СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Р4 - 7803

В.П.Калашников

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ И ФУНКЦИИ ГРИНА

1974

ЛАБОРАТОРИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

P4 - 7803

В.П.Калашников

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ И ФУНКЦИИ ГРИНА

1. Введение

В настоящее время существует хорошо разработанная теория отклика равновесной системы на внешнее механическое возмущение. Замкнутое выражение для линейных адмиттансов, полученное Кубо [1], можно связать с коммутаторными функциями Грина [2,3]. Это дает возможность пользоваться методами квантовой теории поля при построении разложений адмиттанса по тому или иному малому параметру. Известно, однако, что эта техника описывает реакцию системы, изолированной от термостата. Поэтому, в частности, выражения для статических адмиттансов, полученные в этой теории, отличаются от тех, которые можно получить методами равновесной статистической термодинамики [4–9].

В настоящей работе мы построили теорию линейного отклика для систем, находящихся в термостате. Этот отклик автоматически учитывает вклад индуцированных внешним полем термических возмущений, и в квазистатической области переходит в выражение для статического изотермического отклика. Математическое различие между этими модификациями теории линейного отклика обусловлено различием в граничных условиях для неравновесного статистического оператора /НСО/, которые имеют место в изолированной системе и системе в термостате. Принятый в теории функций Грина метод частичного суммирования рядов теории возмущений /метод массового оператора/ фиксирует алгебраическую структуру функции Грина или линейного адмиттанса. Эта структура не является единственно возможной, а в ряде случаев не согласуется с феноменологической структурой адмиттанса. Поэтому в разделе 4 работы развит новый алгоритм вычисления адмиттансов, использующий цепочки уравнений для специальной разновидности функций Грина. Этот алгоритм применим как к изолированным системам, так и к системам в термостате, и основан на раздельном вычислении статической и динамической части отклика. Таким путем можно получить правильную алгебраическую структуру адмиттанса в тех случаях, когда это не удается сделать с помощью коммутаторных функций Грина. Метод иллюстрируется на примере вычисления продольной и поперечной компонент магнитной восприимчивости системы спинов и электропроводности в переменном электрическом поле.

2. Обобщенная формулировка задачи линейного отклика на механическое возмущение

Пусть на систему с гамильтонианом H накладывается механическое возмущение $H_f(t) = -A\mathcal{F}(t)$, где A - некоторый оператор, а $\mathcal{F}$ - напряженность поля внешних сил *. Под влиянием этого возмущения возникает неравновесное состояние системы, которое описывается НСО $\rho(t)$. Вообще говоря, механическое возмущение системы индуцирует в ней возмущения термического типа, соответствующие неявной зависимости $\rho(t)$ от $\mathcal{F}(t)$ через некоторый набор макроскопических переменных $\langle P\rangle^t = \mathrm{Sp}\,P\,\rho(t)$. В этом случае макроскопическое состояние системы можно оценить с помощью квазиравновесного распределения

$$\rho_q(t) = e^{-\Phi - PF(t)}, \quad \Phi = \ln \mathrm{Sp}\, e^{-PF(t)}, \qquad /2.1/$$

* Для упрощения формул мы не выписываем в явном виде векторные и матричные индексы. В общем случае $A\mathcal{F}$ есть произведение двух наборов величин, образующих, соответственно, вектор-строку и вектор-столбец.

где $F(t)$ - термодинамические силы, сопряженные переменным $\langle P\rangle^t = \mathrm{Sp}\,P\,\rho(t) = \mathrm{Sp}\,P\rho_q(t)$. Согласно методу НСО /10-12/, выражение для $\rho(t)$, учитывающего индуцированные термические возмущения, представляет собой частное решение уравнения Лиувилля с граничным условием совпадения операторов $\rho(t)$ и $\rho_q(t)$ в бесконечно удаленном прошлом /запаздывающее решение/ или бесконечно удаленном будущем /опережающее решение/. Здесь мы будем рассматривать только решения запаздывающего типа. Указанное граничное условие можно записать в различных эквивалентных формах /11-13/. Для наших целей удобно представить его в виде

$$e^{it_1L}\left(\rho(t+t_1) - \rho_q(t+t_1)\right) \xrightarrow[t_1 \to -\infty]{} 0, \qquad /2.2/$$

где $L = L(t) - L_f(t)$ - оператор Лиувилля свободной системы, причем для произвольного оператора B

$$iLB = (i\hbar)^{-1}[B, H] \equiv \dot{B}; \quad iL(t)B = (i\hbar)^{-1}[B, H+H_f(t)];$$

$$iL_f(t)B = (i\hbar)^{-1}[B, H_f(t)].$$

Пусть возмущение H_f является малым; тогда $\rho(t)$ мало отличается от равновесного распределения ρ_0 при температуре $\frac{1}{\beta}$:

$$\rho_0 = e^{\beta(\Omega - H + \mu N)} \equiv e^{-S_0}, \qquad /2.3/$$

где μ - химический потенциал, а N - оператор числа частиц. Будем искать выражение для линейного отклика $\Delta\langle B\rangle^t = \langle B\rangle^t - \langle B\rangle_0$, $\langle\ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\rho_0\ldots)$, учитывающего вклад индуцированных термических возмущений. Согласно методу НСО /12/, учет граничных условий /2.2/ к уравнению Лиувилля эквивалентен решению уравнения Лиувилля с бесконечно малыми источниками

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t) = -\epsilon\left(\rho(t) - \rho_q(t)\right), \quad \epsilon \to +0, \qquad /2.4/$$

который можно интерпретировать как интеграл столкновений выделенной системы с ее окружением. Таким образом, в отличие от теории Кубо /1/, излагаемая теория отклика соответствует системам, находящимся в контакте с термостатом. Этот контакт учитывается идеализированным, условным образом. Взаимодействие с термостатом считается исчезающе малым $/\epsilon\to+0$, причем этот предел вычисляется после термодинамического предела в выражениях для средних/. Этого достаточно для получения необратимых во времени уравнений и учета хаотизирующего влияния термостата на систему. Действительно, бесконечно малый источник в /2.4/ неинвариантен по отношению к инверсии времени, а из структуры этого источника следует, что $\rho_q(t)$ можно рассматривать как распределение, к которому стремится НСО $\rho(t)$ за счет контакта с термостатом.

В работе [11] было показано, что /2.4/ можно преобразовать в интегральное уравнение следующего вида:

$$\rho(t)=\rho^{\circ}(t)-i\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} L_f(t+t_1)\rho(t+t_1),\ \epsilon\to+0. \qquad /2.5/$$

$$\rho^{\circ}(t)=\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}\rho_q(t+t_1)=\rho_q(t)-$$

$$-\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho_q(t+t_1),$$

где

$$e^{itL}A=e^{\frac{itH}{h}}A\,e^{-\frac{itH}{h}}. \qquad /2.6/$$

Наша задача - получить решение уравнения /2.5/, линейное по $\mathcal{F}(t)$. Для этого линеаризуем оператор $\rho^{\circ}(t)$ /2.6/ по отклонениям $\delta F(t)=F(t)-F_0$ термодинамических сил от их равновесных значений и найдем линейную связь между $\delta F(t)$ и внешней силой $\mathcal{F}(t)$. Согласно /2.1/, имеем

$$-\ln\rho_q(t)=S_0+\delta\Phi+P\delta F(t)=S_0+\Delta P\,\delta F(t),$$
$$\Delta P=P-\langle P\rangle_0,\quad S_0=\beta(H-\mu N-\Omega); \qquad /2.7/$$

здесь мы использовали соотношение $\delta\Phi=-\langle P\rangle_0\,\delta F(t)$.

Далее,
$$\rho_q(t)=\rho_0-\int_0^1 d\tau\,\rho_0^{\tau}\Delta P\,\delta F(t)\rho_0^{1-\tau}+\ \dots\ . \qquad /2.8/$$

Учитывая, что, согласно формуле /2.3/,
$$\rho_0^{\tau}A\rho_0^{-\tau}\equiv e^{-\hbar\beta\tau L}A=A(i\hbar\beta\tau),$$
имеем

$$\rho_q=\rho_0-\int_0^1 d\tau\,\Delta P(i\hbar\beta\tau)\delta F(t)\rho_0+\ \dots\ . \qquad /2.9/$$

Теперь оператор $\rho^{\circ}(t)$ /2.6/ принимает вид

$$\rho^{\circ}(t)=\rho_0-\int_0^1 d\tau\,\Delta P(ih\beta\tau)\,\delta F(t)\rho_0+$$

$$+\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\int_0^1 d\tau\{\Delta P(t_1+ih\beta\tau)\,\delta F(t+t_1)+$$
$$+\Delta P(t_1+ih\beta\tau)\,\delta\dot{F}(t+t_1)\}\rho_0+\dots \qquad /2.10/$$

Наконец, замечая, что второй член формулы /2.5/ содержит поле $\mathcal{F}(t)$ линейно и, заменив в нем $\rho(t+t_1)$ на ρ_0, получаем линейную поправку к НСО в виде

$$\Delta\rho(t)=\rho(t)-\rho_0=-\int_0^1 d\tau\Delta P(ih\beta\tau)\delta F(t)\rho_0+$$

$$+\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\int_0^1 d\tau\{\Delta\dot{P}(t_1+ih\beta\tau)\,\delta F(t+t_1)+\Delta P(t_1+ih\beta\tau)\times$$
$$\times\delta\dot{F}(t+t_1)+\Delta\dot{A}(t_1+ih\beta\tau)\beta\mathcal{F}(t+t_1)\}\rho_0\,. \qquad /2.11/$$

Последнее слагаемое в фигурной скобке /2.11/ получено из линейной части интегрального члена формулы /2.5/ следующим образом:

$$-i\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}L_f(t+t_1)\rho_0\equiv\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}\frac{1}{ih}[A,\rho_0]\mathcal{F}(t+t_1)$$

$$=-\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\int_0^1 d\tau\beta\,\Delta\dot{A}(t_1+ih\beta\tau)\,\mathcal{F}(t+t_1)\rho_0\,,$$

где мы применили тождество Кубо [1]

$$[A,\rho_0]=-ih\beta\int_0^1 d\tau\,\dot{A}(ih\beta\tau)\rho_0\,. \qquad /2.12/$$

Введем корреляционные функции

$$(B,A)=\int_0^1 d\tau\langle B,A(ih\beta\tau)-\langle A\rangle_0\rangle_0=$$
$$=\int_0^1 d\tau\langle\Delta B,\Delta A(ih\beta\tau)\rangle_0=\int_0^1 d\tau(\langle BA(ih\beta\tau)\rangle_0-\langle B\rangle_0\langle A\rangle_0). \qquad /2.13/$$

В терминах этих корреляционных функций отклика $\Delta\langle P\rangle^t = \mathrm{Sp}\, P\Delta\rho(t)$ имеет вид

$$\Delta\langle P\rangle^t = \mathrm{Sp}\, P\Delta\rho(t) \equiv \mathrm{Sp}\, P(\rho_q(t)-\rho_0) = -(P,P)\delta F(t), \qquad /2.14/$$

где вместо функций $\delta F(t)$ нужно подставить их выражение через внешнюю силу $\mathcal{F}(t)$. Указанная связь $\delta F(t)$ и $\mathcal{F}(t)$ немедленно получается, если усреднить оператор P по распределению /2.11/ и учесть формулу /2.14/. Имеем

$$\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1} \{(P,\dot P(t_1))\delta F(t+t_1) + (P,P(t_1))\delta \dot F(t+t_1) + \qquad /2.15/$$

$$+(P,\dot A(t_1))\beta\, \mathcal{F}(t+t_1)\} = 0.$$

Разложим все величины в интегралы Фурье по времени, например

$$\mathcal{F}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{d\pi} e^{i\omega t}\, \mathcal{F}(\omega),\ \Delta\langle P\rangle^t = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t}\, \Delta\langle P\rangle^\omega.$$

Тогда из /2.15/ получаем

$$\delta F(\omega) = -\beta[G_{P\dot P}(-\omega) + i\omega G_{PP}(-\omega)]^{-1} G_{P\dot A}(-\omega)\mathcal{F}(\omega), \qquad /2.16/$$

где $G_{BA}(\omega)$ - фурье-образы временных корреляционных функций, имеющие вид

$$G_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon - i\omega)} (B, A(t)),\ \epsilon \to +0. \qquad /2.17/$$

Используя формулу /2.11/, запишем теперь выражение для линейного отклика $\Delta\langle B\rangle^\omega$, соответствующего произвольному оператору B, не совпадающему с P.

$$\Delta\langle B\rangle^\omega = -[(B,P) - G_{B\dot P}(-\omega) - i\omega G_{BP}(-\omega)]\delta F(\omega) +$$

$$+\beta G_{B\dot A}(-\omega)\, \mathcal{F}(\omega). \qquad /2.18/$$

Подставляя сюда выражение /2.16/, находим окончательно

$$\Delta\langle B\rangle^\omega = \chi_{BA}(-\omega)\, \mathcal{F}(\omega), \qquad /2.19/$$

где $\chi_{BA}(\omega)$ - обобщенный линейный адмиттанс, учитывающий вклад линейных по внешнему полю термических возмущений:

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta[(B,P) - G_{B\dot P}(\omega) + i\omega G_{BP}(\omega)] \times \qquad /2.20/$$

$$\times [G_{P\dot P}(\omega) - i\omega G_{PP}(\omega)]^{-1} G_{P\dot A}(\omega) + \beta G_{B\dot A}(\omega)$$

или

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta\epsilon G_{BP}(\omega)[(P,P) - \epsilon G_{PP}(\omega)]^{-1} G_{P\dot A}(\omega) + \beta G_{B\dot A}(\omega). \qquad /2.20a/$$

Для получения адмиттанса при B=P нужно подставить /2.16/ в формулу /2.14/, что дает

$$\chi_{PA}(\omega) = \beta(P,P)[G_{P\dot P}(\omega) - i\omega G_{PP}(\omega)]^{-1} G_{P\dot A}(\omega) \qquad /2.21/$$

или

$$\chi_{PA}(\omega) = \beta(P,P)[(P,P) - \epsilon G_{PP}(\omega)]^{-1} G_{P\dot A}(\omega) = \qquad /2.21a/$$

$$= \beta\epsilon G_{PP}(\omega)[(P,P) - \epsilon G_{PP}(\omega)]^{-1} G_{PA}(\omega) + \beta G_{P\dot A}(\omega).$$

При записи формул /2.20a/ и /2.21a/ мы провели интегрирование функций типа $G_{B\dot A}(\omega)$ по частям

$$G_{B\dot A}(\omega) = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon - i\omega)} \frac{d}{dt}(B, A(t)) = (B,A) - (\epsilon - i\omega) G_{BA}(\omega). \qquad /2.22/$$

Из этих формул видно, что несмотря на различие в способе вывода формул линейного отклика при B=P и B≠P, обусловленное особой ролью операторов P в излагаемой теории, окончательные результаты оказываются одинаковыми по структуре в обоих случаях. Таким образом, вычисление обобщенного адмиттанса сводится к вычислению ряда корреляционных функций типа /2.13/ и /2.17/, причем после вычисления шпуров нужно взять предел $\chi_{BA}(\omega)$ при $\epsilon \to +0$. В связи с этим покажем, что функции $G_{BA}(\omega)$, вообще говоря, имеют особенность при $\omega = 0$. Для этого рассмотрим

$$\lim_{\epsilon \to +0} \epsilon\, G_{BA}(\omega) = \lim_{\epsilon \to +0} \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon - i\omega)} \times$$

$$\times \int_0^1 d\tau \{ \langle BA(t + ih\beta\tau) \rangle_0 - \langle B \rangle_0 \langle A \rangle_0 \}.$$

Разобьем операторы B и A на сумму $B^\circ + B'$, $A^\circ + A'$, где B°, A° - инвариантные части операторов B и A по отношению к полному гамильтониану H [4]. Имеем, например, для оператора A

$$e^{itL} A^\circ = A^\circ, \quad \langle A \rangle_0 = \langle A^\circ \rangle_0, \quad \langle A' \rangle_0 = \langle B^\circ A' \rangle_0 = 0. \qquad /2.23/$$

Тогда

$$G_{BA}(\omega) = \frac{1}{\epsilon - i\omega}(B^\circ, A^\circ) - \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{i(\epsilon - i\omega)} \int_0^1 d\tau \langle B', A'(t + ih\beta\tau) \rangle_0 . \qquad /2.24/$$

По теореме Абеля

$$\lim_{s \to +0} s \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{st} (B', A'(t)) = \lim_{t \to -\infty} (B', A'(t)) = \langle B' \rangle_0 \langle A' \rangle_0 = 0. \qquad /2.25/$$

Здесь мы воспользовались принципом ослабления корреляций и соотношениями /2.23/. Теперь из /2.24/ получаем

$$\lim_{\epsilon \to +0} \epsilon\, G_{BA}(\omega) = \begin{cases} (B^\circ, A^\circ), & \omega = 0 \\ 0, & \omega \neq 0. \end{cases} \qquad /2.26/$$

Из формул /2.24/, /2.26/ видно, что функция $G_{BA}(\omega)$ имеет особенность типа $1/\epsilon$ при $\omega = 0$. Эта особенность играет центральную роль в нашей теории и определяет различие между модификациями теории линейного отклика. Существование этой особенности отмечалось в работе [5]. Такого же типа особенность имеется у спектральной плотности антикоммутаторных функций Грина, в то время как коммутаторные функции аналитичны при $\omega = 0$. Отметим, что если оператор B не имеет диагональной части, т.е. $B^\circ = \langle B^\circ \rangle_0 = 0$, то функция $G_{BA}(\omega)$ не имеет особенности при $\omega = 0$; в этом случае адмиттанс /2.20/ или /2.21/ совпадает с адмиттансом теории Кубо [1] при всех ω.

3. *Теория Кубо и коммутаторные функции Грина*

Теория линейного отклика Кубо [1] получается из общей теории п. 2, если оператор $\rho_q(t)$ /2.1/ заменить на равновесное распределение ρ_0. При этом источник в уравнении Лиувилля /2.4/ принимает вид

$$-\epsilon(\rho(t) - \rho_0), \quad \epsilon \to +0. \qquad /3.1/$$

Выясним физический смысл этого источника. Согласно п.2, параметр ϵ есть обратное время релаксации системы при взаимодействии с термостатом. Следовательно, пределу $\epsilon \to +0$ соответствует процесс отключения термостата от системы, причем в случае /2.4/ такое отключение производится не сразу после наложения внешнего поля, а тогда, когда в системе под действием поля и взаимодействия с термостатом сформируется неравновесное состояние, определяемое набором макроскопических переменных $\langle P \rangle^t$. В случае /3.1/ отключение термостата происходит <u>до</u> того, как в системе успеют развиться индуцированные термические возмущения, и фактически мы имеем дело с действием поля на изолированную от термостата систему. Граничное условие теории Кубо состоит в том, что при $t \to -\infty$ система считается равновесной:

$$e^{it_1 L} \rho(t + t_1) \big|_{t_1 \to -\infty} \to \rho_0$$

и изолированной от термостата. Поэтому одни и те же формулы для адмиттансов Кубо можно получить двумя путями: во-первых, с помощью уравнения Лиувилля /2.4/ с источником /3.1/, и, во-вторых, с помощью точного обратимого во времени уравнения Лиувилля для изолированной системы при адиабатически медленном включении внешнего поля. По второму способу построена эта теория в работах самого Кубо /1,4/ и в большинстве ее изложений у других авторов. С целью дальнейших обсуждений мы кратко изложим эту теорию, пользуясь уравнением /2.4/ с источником /3.1/. При этом в интегральном уравнении /2.5/ $\rho^\circ(t) \equiv \rho_0$, а вместо /2.11/ получаем

$$\rho(t)-\rho_0 = -\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{1}{i\hbar}[A(t_1), \rho_0]\mathcal{F}(t+t_1) \qquad /3.2/$$

или, с использованием тождества /2.12/,

$$\rho(t)-\rho_0 = \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau\, \dot{A}(t_1+i\hbar\beta\tau)\beta\,\mathcal{F}(t+t_1) \equiv$$

$$\equiv \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau \Delta\dot{A}(t_1+i\hbar\beta\tau)\beta\mathcal{F}(t+t_1). \qquad /3.3/$$

Усредняя по распределениям /3.2/, /3.3/ оператор B и переходя к фурье-представлению во времени, получаем

$$\Delta\langle B\rangle^{\omega} = \chi^{K}_{BA}(-\omega)\,\mathcal{F}(\omega),$$

где адмиттанс теории Кубо $\chi^K_{BA}(\omega)$, соответственно, в случаях /3.2/ и /3.3/ записывается в виде

$$\chi^K_{BA}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)} \langle[B, A(t)]\rangle_0, \qquad /3.5/$$

$$\chi^K_{BA}(\omega) = \beta\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)} (B, \dot{A}(t)) \equiv \beta G_{B\dot{A}}(\omega) = \beta(B,A) +$$

$$+ i\omega\beta G_{BA}(\omega) - \epsilon\beta G_{BA}(\omega). \qquad /3.6/$$

Адмиттанс /3.5/ можно связать с фурье-образом $\mathcal{G}_{BA}(\omega)$ двухвременной запаздывающей коммутаторной функции Грина /2/

$$\mathcal{G}_{BA}(t) = \theta(-t)e^{\epsilon t}\frac{1}{i\hbar}\langle[B, A(t)]\rangle_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}\,\mathcal{G}_{BA}(\omega) \qquad /3.7/$$

причем, согласно /3.5/ и /3.7/, мы имеем

$$\mathcal{G}_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)}\frac{1}{i\hbar}\langle[B, A(t)]\rangle_0 = -\chi^K_{BA}(\omega). \qquad /3.8/$$

Это соотношение дает возможность вычислить адмиттанс при помощи теории возмущений для функции Грина.

Для дальнейшего анализа приведем пример вычисления $\mathcal{G}_{BA}(\omega)$ в задаче со слабым взаимодействием. Пусть $H=H_0+V$, $L=L_0+L_V$, причем $iL_0A = i\omega_0 A$, $iL_V A \equiv \dot{A}_{(V)}$, где ω_0 - некоторая постоянная частота, H_0 - гамильтониан основного состояния, а V - малое взаимодействие. Тогда формальное решение цепочки уравнений для функции Грина /3.8/ можно записать в виде

$$\mathcal{G}_{BA}(\omega) = -\chi^K_{BA}(\omega) = \frac{1}{i\hbar}[\mathfrak{M}_{BA}(\omega)+\epsilon-i(\omega-\omega_0)]^{-1}\langle[B,A]\rangle_0 \quad /3.9/$$
$$\epsilon\to+0$$

где $\mathfrak{M}_{BA}(\omega) = \mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega)\,\mathcal{G}^{-1}_{BA}(\omega)$ - массовый оператор для исходной функции Грина /3.8/, а $\mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega)$ - следующая функция Грина

$$\mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)}\frac{1}{i\hbar}\langle[B, \dot{A}_{(V)}(t)]\rangle_0. \qquad /3.10/$$

Массовый оператор можно разложить в ряд по взаимодействию с помощью хорошо известного алгоритма /3/. По отношению к адмиттансу $\chi^K_{BA}(\omega)$ эта процедура соответствует некоторому выборочному суммированию бесконечного ряда теории возмущений, причем алгоритм этого суммирования определяется алгебраической структурой выражения /3.9/. Найдем теперь статический предел $\chi_{BA}^{K}(0)$ адмиттанса Кубо. Полагая в /3.6/ $\omega=0$ и учитывая соотношения /2,26/, получаем

$$\chi_{BA}^{K}(0)=\beta\{(B,A)-\lim_{\epsilon\to+0}\epsilon G_{BA}(0)\}=\beta\{(B,A)-(B^\circ,A^\circ)\}\equiv \equiv\beta(B,A)^{K}, \qquad /3.11/$$

где $(B,A)^{K}$ - корреляционные функции Кубо [1]

$$(B,A)^{K}=\int_0^1 d\tau\langle B,A(ih\beta\tau)-A^\circ\rangle_0=$$

$$=\int_0^1 d\tau\langle B-B^\circ,A(ih\beta\tau)-A^\circ\rangle_0=\int_0^1 d\tau\{\langle BA(ih\beta\tau)\rangle_0-\langle B^\circ A^\circ\rangle_0\}. \qquad /3.12/$$

В отличие от корреляционных функций (B,A), где из каждого оператора вычитаются их равновесные средние значения, в /3.12/ вычитаются диагональные части операторов. Равенство $(B,A)=(B,A)^{K}$ имеет место лишь в случае, когда $\langle B^\circ A^\circ\rangle_0=\langle B\rangle_0\langle A\rangle_0$ [4].

Отметим, что в терминах корреляционных функций /3.12/ адмиттанс Кубо можно записать в виде

$$\chi_{BA}^{K}(\omega)=\beta(B,A)^{K}+i\omega\beta G_{BA}^{K}(\omega), \qquad /3.13/$$

$$G_{BA}^{K}(\omega)=\int_{-\infty}^{0}dt\,e^{t(\epsilon-i\omega)}(B,A(t))^{K}, \qquad /3.14/$$

причем $\lim_{\epsilon\to+0}\epsilon G_{BA}^{K}(\omega)=0$ при всех ω.

Формула /3.11/ определяет статический адмиттанс изолированной системы. Статический изотермический адмиттанс $\chi_{BA}(\omega)$ для системы, находящейся в термостате, можно получить, считая, что при включении статического возмущения система находится в равновесии во внешнем поле $A\mathcal{F}$. Тогда равновесное распределение $\rho_0(\mathcal{F})$ зависит от полного гамильтониана системы $H-A\mathcal{F}$, причем $\rho(\mathcal{F}=0)=\rho_0$, где ρ_0 есть равновесное распределение теории Кубо. Имеем, очевидно,

$$\chi_{BA}(0)=\left[\frac{\delta}{\delta\mathcal{F}}\mathrm{Sp}B\rho_0(\mathcal{F})\right]_{\mathcal{F}=0}=\beta\int_0^1 d\tau\langle B,\Delta A(ih\beta\tau)\rangle_0\equiv\beta(B,A). \qquad /3.15/$$

Таким образом, статический изотермический адмиттанс выражается через корреляционные функции /2.13/, и, вообще говоря, отличается от адмиттанса Кубо. Согласно формулам /3.11/ и /3.15/,

$$\chi_{BA}^{K}(0)=\chi_{BA}(0)-\lim_{\epsilon\to+0}\epsilon\beta G_{BA}(0)=\chi_{BA}(0)-\beta(B^\circ,A^\circ). \qquad /3.16/$$

Из этой формулы видно, что указанное различие статических адмиттансов формально обусловлено особенностью функции $G_{BA}(\omega)$ при $\omega=0$. Соотношение /3.16/ анализировалось в ряде работ [5–9], причем было показано, что $\chi_{BA}(0)\geq\chi_{BA}^{K}(0)$. Фактической причиной этого различия является различие в граничных условиях для статистического оператора, при которых получены адмиттансы $\chi_{BA}(0)$ и $\chi_{BA}^{K}(0)$.

Обсудим теперь некоторые аспекты этой теории.

1. Являются ли реалистическими граничные условия теории Кубо? По нашему мнению, отключение контакта с термостатом не является физически обоснованной операцией, и если оно необходимо по математическим соображениям, его можно проводить только после того, как сформируется макроскопическое неравновесное состояние системы. Поэтому можно думать, что граничные условия /2.2/, соответствующие источникам /2.4/, окажутся в лучшем соответствии с картиной эволюции системы во внешнем поле.

2. Если нас интересует реакция на внешнее возмущение системы, находящейся в термостате, то в области квазистатических процессов мы можем пользоваться термодинамическими соотношениями типа /3.15/. В то же время по стандартной теории линейного отклика мы можем найти динамический адмиттанс /3.13/, значение которого в квазистатической области не согласуется

с термодинамическим рассмотрением той же системы /3.16/.

3. Особенно впечатляющим является случай, когда оператор A, задающий механическое возмущение, является интегралом движения, т.е. $iLA=0$. Тогда отклик теории Кубо, согласно формулам /3.5/, /3.6/, тождественно обращается в нуль; в то же время изотермический отклик отличен от нуля.

4. Запись фурье-образа функции Грина в виде /3.9/ эквивалентна некоторому определенному алгоритму суммирования ряда теории возмущений. Очевидно, что способ суммирования, задаваемый алгебраической структурой формулы /3.9/, не является единственно возможным, а в ряде случаев приводит к математическим затруднениям. Хорошо известный пример затруднений такого рода - вычисление адмиттанса через коммутаторные функции Грина в случае, когда операторы A и B в /3.9/ коммутируют /хотя бы в среднем/ $\langle[A,B]\rangle=0$. Такой случай возникает, например, при вычислении продольной магнитной восприимчивости $\chi^{zz}(\omega)$ [14].

5. Массовый оператор $\mathfrak{M}_{BA}(\omega)$ коммутаторных функций Грина связывается обычно с комплексной шириной линии резонанса /резонанс вблизи частоты ω_0 в формуле /3.9//. Нетрудно убедиться в том, что такая интерпретация может оказаться некорректной. Действительно, например, в феноменологической теории парамагнитного резонанса в случае простой лоренцевой линии поглощения и аксиальной симметрии системы компоненты магнитной восприимчивости даются выражениями

$$\chi^{zz}(\omega)=\chi^{zz}(0)\frac{\nu_1}{\nu_1-i\omega},\quad \chi^{+-}(\omega)=\chi^{+-}(0)\frac{\nu_2+i\omega_0}{\nu_2-i(\omega-\omega_0)}, \qquad /3.17/$$

где ν_1, ν_2 - продольная и поперечная частоты релаксации. Аналогичные формулы возникают при рассмотрении многих других эффектов в переменных полях. Очевидно, что алгебраическая структура этих формул не согласуется с выражением /3.9/ для адмиттанса. Это обстоятельство отмечалось в ряде работ [15,16]. Поэтому релаксационные частоты $\nu_{1,2}$ в /3.17/ нельзя отождествить со значениями, которые принимает величина $\mathfrak{M}(\omega)$ в формулах типа /3.9/. Последнее становится особенно очевидным, если учесть, что статический предел массового оператора $\mathfrak{M}_{BA}(0)$ является составной частью точного статического адмиттанса $\chi^K_{BA}(0)$. Точное значение этого предела можно вычислить из формул /3.9/ и /3.11/

$$\chi^K_{BA}(0)=\beta(B,A)^K=-[i\omega_0+\mathfrak{M}_{BA}(0)]^{-1}\frac{1}{i\hbar}\langle[B,A]\rangle_0= \qquad /3.18/$$

$$=\beta[i\omega_0+\mathfrak{M}_{BA}(0)]^{-1}(B,\dot{A})^K;\quad (\dot{B},A)^K=i\omega_0(B,A)^K+(B,\dot{A}_{(V)})^K,$$

откуда

$$\mathfrak{M}_{BA}(0)=(B,\dot{A}_{(V)})^K[(B,A)^K]^{-1}. \qquad /3.19/$$

С другой стороны, в формулах /3.17/ величины ν_1 и ν_2 не вносят никакого вклада в статические значения восприимчивостей.

В следующем разделе будет показано, что учет контакта с термостатом в граничных условиях по схеме п. 2 приводит к согласованию между описанием динамики системы в переменном поле и термодинамическим описанием той же системы в квазистатическом поле. При этом отклик оказывается отличен от нуля как в случае, когда оператор A есть интеграл движения, так и в случае, когда $[B,A]=0$. Далее, мы продемонстрируем новый простой способ вычисления адмиттансов /как $\chi_{BA}(\omega)$, так и $\chi^K_{BA}(\omega)$ /, который дает возможность получить структуру /3.17/ для кинетических коэффициентов типа магнитной восприимчивости.

4. Динамический изотермический отклик

В п. 2 мы вывели общее выражение /2.20/ для адмиттанса системы, находящейся в контакте с термостатом. На первый взгляд кажется, что его невозможно вычислить практически, поскольку нельзя явно учесть все возможные типы индуцированных термических возмущений, т.е. указать, какие именно операторы P реально входят в формулу /2.2О/. Сейчас мы покажем, однако, что адмиттанс /2.2О/ является вполне строго и однозначно определенным, если задать, как и в теории Кубо, только операторы B и A. Для этого учтем, что набор операторов P всегда можно считать полным в том смысле, что по отношению к некоторому выбору скалярного произведения операторы B и A можно разложить по операторам P[17]. Действительно, любой набор операторов P, входящий в теорию п.2 через квазиравновесное распределение /2.1/, всегда можно расширить до полного в указанном смысле, если термодинамические силы $F(t)$, соответствующие дополняющему набору, считать равными нулю.

Определим скалярное произведение операторов B и A как (B,A); тогда в силу полноты набора

$$(B,\ldots)=(B,P)(P,P)^{-1}(P,\ldots);\ (\ldots,A)(P,P)^{-1}(P,A). \qquad /4.1/$$

С учетом этих соотношений адмиттанс $\chi_{BA}(\omega)$ /2.2О/ запишется в виде

$$\chi_{BA}(\omega)=(B,P)(P,P)^{-1}\chi_{PP}(\omega)(P,P)^{-1}(P,A), \qquad /4.2/$$

$$\frac{1}{\beta}\chi_{PP}(\omega)=[(P,P)-G_{P\dot P}(\omega)+i\omega G_{PP}(\omega)][G_{P\dot P}(\omega)-i\omega G_{PP}(\omega)]^{-1}\times$$

$$\times G_{P\dot P}(\omega)+G_{P\dot P}(\omega). \qquad /4.3/$$

Выражение /4.3/ тождественными преобразованиями с учетом формулы /2.22/ приводится к виду

$$\frac{1}{\beta}\chi_{PP}(\omega)=(P,P)+i\omega G_{PP}(\omega)+$$

$$+i\epsilon\omega G_{PP}(\omega)[(P,P)-\epsilon G_{PP}(\omega)]^{-1}G_{PP}(\omega),\quad \epsilon\to+0. \qquad /4.4/$$

Рассмотрим предел при $\epsilon\to+0$ последнего члена этой формулы. Очевидно, что при $\omega\neq0$ этот предел равен нулю по соотношению /2.26/. Из /2.24/ находим, что при $\omega\to0$ этот предел также равен нулю при любом порядке вычисления пределов.

$$\lim_{\epsilon\to+0}\lim_{\omega\to0} i\epsilon\omega G_{PP}(\omega)[(P,P)-\epsilon G_{PP}(\omega)]^{-1}G_{PP}(\omega)\equiv0. \qquad /4.5/$$

Следовательно, последний член в правой части формулы /4.4/ в пределе $\epsilon\to+0$ тождественно равен нулю для всех ω. Теперь, подставляя /4.4/ в формулу /4.2/ и пользуясь разложениями /4.1/, получаем окончательно

$$\chi_{BA}(\omega)=\beta(B,A)+i\omega\beta G_{BA}(\omega). \qquad /4.6/$$

Это - точная формула для динамического изотермического адмиттанса. Отметим, что формально адмиттанс /4.6/ совпадает с адмиттансом Кубо /3.13/, если последний записать через корреляционные функции /3.12/. По существу же эти адмиттансы различны; они совпадают между собой лишь тогда, когда $\langle B^\circ A^\circ\rangle_0=\langle B\rangle_0\langle A\rangle_0$. В этом частном случае линейная реакция изолированной системы совпадает с реакцией системы в термостате. Сравнивая /4.6/ с адмиттансом Кубо /3.6/, находим

$$\chi^{K}_{BA}(\omega)=\chi_{BA}(\omega)-\beta\lim_{\epsilon\to+0}\epsilon\, G_{BA}(\omega). \qquad /4.7/$$

Эта же формула связывает изотермический и изолированный адмиттансы в статической области /3.16/. Отсюда следует, что адмиттансы /3.6/ и /4.6/ различаются только в точке $\omega=0$. В то же время из /3.16/ вытекает, что сами по себе динамические части этих адмиттансов не совпадают, поскольку, вообще говоря, $G_{BA}(\omega)\neq G^{K}_{BA}(\omega)$ при всех ω. Другими словами, при $\omega\neq0$ адмиттансы /3.13/ и /4.6/ совпадают по величине, но различаются по алгебраической структуре. В общем случае адмиттансы вычисляются с помощью теории возмущений с использованием некоторой процедуры выборочного суммирования. При этом различие в алгебраической структуре адмиттансов порождает различия в алгоритме этого суммирования. В итоге, делая одинаковые приближения при вычислении G_{BA} в /4.6/ и G_{BA}^{K} в /3.13/, мы получаем, вообще говоря, <u>различные</u> выражения для адмиттансов /4.6/ и /3.13/ при всех ω. Мы видим, таким образом, что учет контакта системы с термостатом приводит к устранению вклада особенности функции $G_{BA}(\omega)$ при $\omega=0$ в адмиттансе Кубо /3.6/. При этом существенно меняются свойства адмиттанса.

а/ В отличие от теории Кубо при $\omega=0$ $\chi_{BA}(\omega)$ принимает точное значение $\beta(B,A)$ статического изотермического адмиттанса. Таким образом, в формуле /4.6/ достигается согласование высокочастотного /динамического/ и квазистатического /термодинамического/ описания системы.

б/ Во временном представлении адмиттансу /4.6/ соответствует отклик

$$\Delta\langle B\rangle^t=\beta(B,A)\mathcal{F}(t)-\int_{-\infty}^{0}dt_1\,e^{\epsilon t_1}\,\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)(B,A(t_1)). \qquad /4.8/$$

В случае, если $A=A^\circ$ есть интеграл движения, так что $A(t)=A$, /4.8/ принимает вид

$$\Delta\langle B\rangle^t=\beta(B,A)\overline{\mathcal{F}}=\beta(B^\circ,A^\circ)\overline{\mathcal{F}}\,, \qquad /4.9/$$

где $\overline{\mathcal{F}}=\lim_{\epsilon\to+0}\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\mathcal{F}(t+t_1)=\mathcal{F}(-\infty)$ - среднее по времени значение внешней силы. В отличие от теории Кубо отклик /4.9/ не обращается в нуль.

Рассмотрим теперь более детально граничное условие изотермического отклика /2.2/. Согласно формулам /2.16/ и /4.1/, имеем

$$\Delta P\,\delta F(\omega)=-\beta\Delta P[G_{P\dot{P}}(-\omega)+i\omega G_{PP}(-\omega)]^{-1}G_{P\dot{P}}(-\omega)(P,P)^{-1}\times$$

$$\times(P,A)\mathcal{F}(\omega)=-\beta\Delta P\{1-i\omega[(P,P)-\epsilon G_{PP}(-\omega)]^{-1}G_{PP}(-\omega)\}\times$$

$$\times(P,P)^{-1}(P,A)\mathcal{F}(\omega).$$

Отсюда следует, что при $\omega=0$

$$\Delta P\delta F=-\beta\Delta P(P,P)^{-1}(P,A)\mathcal{F}(\omega)\equiv-\beta\Delta A\mathcal{F}\,,$$

а при $\omega\to\infty$ получаем $\Delta P\delta F(\omega)\to 0$, если $\mathcal{F}(\omega)$ конечно при $\omega\to\infty$. Последнее утверждение становится очевидным, если учесть, что, согласно /2.26/ и теореме Абеля

$$\lim_{\epsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega[(P,P)-\epsilon G_{PP}(-\omega)]^{-1}G_{PP}(-\omega)=$$

$$=(P,P)^{-1}\lim_{\epsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega G_{PP}(\omega)=$$

$$=(P,P)^{-1}\lim_{\epsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega\int_{-\infty}^{0}dt\,e^{i\omega t}\{e^{\epsilon t}(P,P(t))\}=1.$$

Таким образом, при низких частотах внутреннее неравновесное поле δF сводится просто к полю внешних сил $\delta F=-\beta\mathcal{F}$, а операторы P совпадают с A; при высоких частотах δF обращается в нуль. Во временном представлении отсюда получаем

$$\rho_q(t)=e^{-S_0-\Delta P\,\delta F(t)}\to\begin{cases} e^{-S_0+\beta\Delta A\mathcal{F}} & \text{при квазистатическом возмущении} \\ e^{-S_0}=\rho_0 & \text{в переменном поле с частотой } \omega\to\infty. \end{cases}$$

В некоторых случаях формулу /4.6/ можно получить с помощью простейших аппроксимаций для квазиравновесного распределения. Например, если в интегральном уравнении /2.5/ положить

$$\rho_q(t)=e^{-S_0+\beta\Delta A\mathcal{F}(t)} \qquad /4.10/$$

/согласно граничным условиям для НСО /2.2/, это означает, что система при $t\to-\infty$ находилась в состоянии локального равновесия во внешнем поле/, то решение уравнения /2.5/, линейное по $\mathcal{F}$, запишется в виде

$$\rho(t)-\rho_0=\beta\int_0^1 d\tau\Delta A(ih\beta\tau)\mathcal{F}(t)\rho_0-\beta\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1}\times$$

$$\times\int_0^1 d\tau\,\Delta A(t_1+ih\beta\tau)\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)\rho_0\,, \qquad /4.11/$$

откуда немедленно получается отклик /4.8/ и адмиттанс /4.6/. Тот же результат для $\chi_{BA}(\omega)$ дает более корректная аппроксимация, когда $\mathcal{F}(t)$ в /4.10/ совпадает с внешней силой, а представляет собой неравновесный макроскопический параметр, который следует выразить через $\mathcal{F}(t)$ по схеме п.2.

Перейдем теперь к вычислению адмиттанса /4.6/ по теории возмущений. Рассмотрим задачу со слабым взаимодействием: $H=H_0+V$, $\dot{A}=i\omega_0 A+\dot{A}_{(V)}$, $\dot{B}=-i\omega_0 B+\dot{B}_{(V)}$. Удобно ввести новую разновидность функции Грина

$$G_{BA}(t)=\theta(-t)\,e^{\epsilon t}\,(B,A(t))=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}\,G_{BA}(\omega), \qquad /4.12/$$

$$G_{BA}(\omega)=\int_{-\infty}^0 dt\,e^{t(\epsilon-i\omega)}\,(B,A(t))\,.$$

Согласно /4.6/, через эти /изотермические/ функции Грина выражается динамическая часть адмиттанса. Поэтому введение этих функций соответствует иному, чем в случае коммутаторных функций /3.7/, принципу вычисления адмиттанса. В терминах выборочного суммирования это означает, что мы раздельно суммируем бесконечные ряды для статической и динамической частей адмиттанса. Дифференцируя /4.12/ по t, получаем обычным образом цепочку уравнений

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-\epsilon-i\,\omega_0\right)G=-\delta(t)(B,A)+G_1 \qquad /4.13/$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}-\epsilon-i\omega_0\right)G_1=-\delta(t)(B,\dot{A}_{(V)})-G_2$$

. . . .

$$G(t)=G_{BA}(t),\ G_1(t)=\theta(-t)e^{\epsilon t}\,(B,\dot{A}_{(V)}(t)), \qquad /4.14/$$

$$G_2(t)=\theta(-t)e^{\epsilon t}\,(\dot{B}_{(V)},\dot{A}_{(V)}(t)).$$

Формальное решение цепочки /4.13/ имеет вид

$$G_{BA}(\omega)=[M_{BA}(\omega)+\epsilon-i(\omega-\omega_0)]^{-1}(B,A), \qquad /4.15/$$

где $M(\omega)=G_1G^{-1}$ - массовый оператор для функции Грина /4.12/. Аналитические свойства, свойства симметрии, структура цепочек и теории возмущений для функций Грина совершенно аналогичны таковым для обычных гриновских функций [3]. Подставляя /4.15/ в /4.6/, получаем

$$\chi_{BA}(\omega)=[M_{BA}(\omega)+\epsilon-i\omega-\omega_0)]^{-1}[M_{BA}(\omega)+\epsilon+i\omega_0]\chi_{BA}(0)$$

$$\chi_{BA}(0)=\beta(B,A). \qquad /4.16/$$

Массовый оператор в /4.16/ следует вычислять по теории возмущений с помощью цепочки уравнений /4.13/. Из /4.16/ особенно ясно видно, что по сравнению с /3.9/ мы пришли к совершенно другому принципу частичного суммирования ряда теории возмущений. Величины $\chi_{BA}(0)$ и $M_{BA}(\omega)$ вычисляются раздельно, причем в любом приближении теории возмущений для M статическое значение адмиттанса не меняется. Очевидно также, что алгебраическая структура /4.16/ согласуется, например, с формулами феноменологической теории магнитного резонанса /3.17/, так что релаксационные частоты $\nu_{1,2}$ можно связать с массовым оператором типа M_{BA}. Отметим, что такой способ вычисления пригоден и для адмиттанса Кубо в форме /3.13/, если функции $G_{BA}(\omega)$ заменить на $G^K_{BA}(\omega)$.

Установим на этом частном примере связь между массовыми операторами коммутаторных и изотермических функций Грина. По определению /3.9/,

$$\mathfrak{M}_{BA}(\omega)=\Big[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)} \langle[B,\dot{A}_{(V)}(t)]\rangle_0\Big]\Big[\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\epsilon-i\omega)}\langle[B,A(t)]\rangle_0\Big]^{-1}=$$

$$=[\,i\omega_0 G_1(\omega)-G_2(\omega)\,][\,i\omega_0 G(\omega)+G_1(\omega)\,]^{-1}. \qquad /4.17/$$

Здесь мы применили тождество Кубо /2.12/ и определения /4.14/. Разлагая величины $\mathfrak{M}$ и M по степеням взаимодействия: $\mathfrak{M}=\mathfrak{M}'+\mathfrak{M}''+\ldots$, $M=M'+M''+\ldots$, находим

$$M'=(B,\dot{A}_{(V)})(B,A)^{-1}\,;\; M''=G_2(B,A)^{-1}+(B,\dot{A}_{(V)})(B,A)^{-1}(B,A)^{-1}G_1;$$

$$\mathfrak{M}'=M'\,;\;\mathfrak{M}''=M''-G_2G^{-1}(i\omega_0)^{-1}+(B,\dot{A}_{(V)})(B,A)^{-2}(B,\dot{A}_{(V)})(i\omega_0)^{-1}.$$

$$/4.18/$$

Здесь все функции Грина G , G_1, G_2 вычисляются в неисчезающем приближении по взаимодействию. В первом порядке по взаимодействию массовые операторы $\mathfrak{M}_{BA}(\omega)$ и $M_{BA}(\omega)$ совпадают; во втором порядке совпадения уже нет, хотя разность $\mathfrak{M}''-M''$ близка по структуре к членам второго порядка в разложении массового оператора M.

Применим формулу изотермического адмиттанса /4.6/ к вычислению магнитной восприимчивости $\chi_{ik}(\omega)$ для системы спинов S_j^i с гамильтонианом $H=-h\omega_0 S^z+V$;

$H_f(t)=-g\mu_0 S^i H^i(t)$, $S^i=\sum_j S_j^i$; g , μ_0 - фактор спектроскопического расщепления и магнетон Бора; суммирование производится по всем спинам. Для построения $\chi_{ik}(\omega)$ нужно вычислить отклик оператора магнитного момента системы $g\mu_0 S^i$. Будем считать, что взаимодействие V инвариантно по отношению к вращениям вокруг оси z. В этом случае формулы /4.6/ и /4.16/ дают

$$\chi_{zz}(\omega)=(g\mu_0)^2\beta\{(S^z,S^z)+i\omega G_{S^zS^z}(\omega)\}=\chi_{zz}(0)\frac{\nu_1(\omega)}{\nu_1(\omega)-i\omega},$$

$$\chi_{+-}(\omega)=\frac{(g\mu_0)^2}{2}\beta\{(S^+,S^-)+i\omega G_{S^+S^-}(\omega)\}=\chi_{+-}(0)\frac{\nu_2(\omega)+i\omega_0}{\nu_2(\omega)+i(\omega_0-\omega)},$$

$$\chi_{zz}(0)=(g\mu_0)^2\beta(S^z,S^z),\quad \chi_{+-}(0)=\frac{(g\mu_0)^2}{2}\beta(S^+,S^-), \qquad /4.19/$$

где

$$\nu_1(\omega)=\frac{G_{S^z\dot{S}^z_{(V)}}(\omega)}{G_{S^zS^z}(\omega)},\quad \nu_2(\omega)=\frac{G_{S^+\dot{S}^-_{(V)}}(\omega)}{G_{S^+S^-}(\omega)} \qquad /4.20/$$

- массовые операторы для продольной и поперечной спиновых изотермических функций Грина. Очевидно, что выражения /4.19/ сохраняют структуру феноменологических восприимчивостей /3.17/.

Далее, в отличие от случая коммутаторных функций Грина, вычисление продольной восприимчивости $\chi_{zz}(\omega)$ не вызывает никаких затруднений. Интересно сравнить поперечную восприимчивость с восприимчивостью, получаемой с помощью коммутаторной функции Грина /3.9/

$$\chi^K_{+-}(\omega)=-\frac{(g\mu_0)^2}{2ih}\frac{\langle[S^+,S^-]\rangle_0}{\mathfrak{M}_{+-}(\omega)+i(\omega_0-\omega)}=\frac{(g\mu_0)^2}{ih}\frac{\langle S^z\rangle_0}{\mathfrak{M}_{+-}(\omega)+i(\omega_0-\omega)} \qquad /4.21/$$

Как было показано выше, $\mathfrak{M}_{+-}(\omega)=\nu_2(\omega)$ с точностью до членов первого порядка по V. Однако в целом формулы /4.21/ и /4.19/ совпадают только в нулевом порядке по V. При этом

$$\nu_2=\mathfrak{M}_{+-}=0,\ (S^+,S^-)=\frac{2\langle S^z\rangle_0}{\beta h\omega_0},\ \text{а}\ \ \chi_{+-}(\omega)\simeq\frac{(g\mu_0)^2\langle S^z\rangle_0}{h\omega_0}\,\frac{\omega_0}{\omega_0-\omega}$$

в обоих случаях. В связи с этим заметим, что формулы /3.17/ или /4.19/ в феноменологической теории соответствуют релаксации неравновесного магнитного момента системы к мгновенному значению локального магнитного поля. Наше рассмотрение показывает, что этот результат фактически соответствует гораздо более общему случаю, когда это локальное поле не сводится просто к геометрической сумме напряженностей внешних переменного и постоянного магнитных полей, а содержит вклады всех индуцированных в системе спинов термических возмущений. Поэтому формулы /4.19/ являются строгими для системы спинов в термостате. С другой стороны, структура /4.21/ для поперечной восприимчивости может быть получена в феноменологической теории, если предположить, что намагниченность системы релаксирует к равновесному значению магнитного момента. Некорректность такого предположения подчеркивалась в ряде работ /см., например, [15,16] /.

Рассмотрим вычисление электропроводности $\sigma_{xx}(\omega)$ для системы электронов с гамильтонианом $H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V$, $H_f = -eE^i x^i$, $x^i = \sum_j x_j^i$. p_j, x_j - импульс и координата j-го электрона, m, e - его масса и заряд $\vec{E}$ - напряженность электрического поля $p^i = \sum_j p_j^i$ - полный импульс электронов. В этом случае $\langle p^i \rangle_0 = 0, (x^i)^\circ = 0$, и отклик /4.6/ совпадает с откликом Кубо. Тогда, согласно формулам /4.7/, /3.6/

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{e^2\beta}{m^2} G_{p^x p^x}(\omega) = \frac{e^2\beta}{m^2} \frac{(p^x, p^x)}{\nu(\omega) - i\omega}, \qquad /4.22/$$

а $\nu(\omega)$ - массовый оператор вида

$$\nu(\omega) = \frac{G_{p^x \dot{p}^x_{(V)}}(\omega)}{G_{p^x p^x}(\omega)}.$$

Далее, $(p^x, p^x) = \frac{mn_0}{\beta}$, где n_0 - концентрация электронов. Окончательно

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m} \frac{1}{\nu(\omega) - i\omega}. \qquad /4.23/$$

При $\nu(\omega) = \nu = \mathrm{const}$ мы получаем известную формулу феноменологической теории. В низших порядках по V массовые операторы формул /4.19/, /4.22/ легко вычисляются с помощью разложений /4.18/. Это дает возможность найти уширение и сдвиг резонансных линий, обусловленные взаимодействием V. Для случая парамагнитного и комбинированного резонансов такие вычисления проводились в работах [18,19].

Литература

1. R.Kubo. Journ. Phys.Soc. Japan, 12, 570, 1957.
2. *Н.Н.Боголюбов, С.В.Тябликов. ДАН СССР, 126, 53, 1959.*
3. *С.В.Тябликов. "Методы квантовой теории магнетизма". "Наука", М., 1965.*
4. R.Kubo. Lect. in Theor. Phys., v. I, N-Y, 1959.
5. W.Brenig. Zeit. fur Phys., 206, 212, 1967.
6. M.Suzuki. Physica, 51, 277, 1971.
7. H.Falk. Phys.Rev., 165, 602, 1968.
8. H.Falk, L.W.Bruch. Phys.Rev., 180, 442, 1969.
9. R.M.Wilcox. Phys.Rev., 174, 624, 1968.
10. *Д.Н.Зубарев, В.П.Калашников. ТМФ, 3, 126, 1970.*
11. *В.П.Калашников. ТМФ, 9, 94, 1971; 9, 372, 1971.*
12. *Д.Н.Зубарев. "Неравновесная статистическая термодинамика", "Наука", М., 1971.*
13. *Д.Н.Зубарев, В.П.Калашников. ТМФ, 7, 372, 1971.*
14. *Ю.Г.Рудой. В сб. "Статистическая физика и квантовая теория поля", "Наука", М., 1973.*
15. M.B.Walker. Phys.Rev., 176, 432, 1968; BI, 3690, 1970.
16. H.J.Spenser, R.Orbach. Phys.Rev., 179, 863, 1969.
17. T.Shimizu. Journ. Phys.Soc. Japan, 28, 827, 1970.
18. *Х.М.Биккин, В.П.Калашников. ТМФ, 7, 79, 1971.*
19. *В.П.Калашников, И.И.Ляпилин. ТМФ, 18, 108, 1974.*

Рукопись поступила в издательский отдел 14 марта 1974 года.