NEMEGYENSÚLYI STATISZTIKUS FIZIKA

Sailer Kornél

(Speciális előadások)

Kossuth Lajos Tudományegyetem
Debrecen
1994.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETŐ

A jelen előadások során megmutatom, hogyan lehet a statisztikus sokaságok módszerét és az annak lényegét képező előítéletmentes becslés elvét nemegyensúlyi rendszerek leírására alkalmazni. Ennek során megfogalmazzuk a dinamikai folyamatokra vonatkozó első és második főtételt. Az első főtétel az energiamegmaradás törvényét fejezi ki. A második főtétel arról szól, hogy hogyan változik a dinamikai folyamatok során az entrópia, vagyis a mikroállapot meghatározatlanságának mértéke. Azt fogjuk látni, hogy a mikroállapot meghatározatlanságának mértéke – bizonyos megszorítások mellett – nem csökken, ha a rendszer az egyensúlyi állapot felé fejlődik.

Az előítéletmentes becslés elvét összekapcsoljuk azzal, hogy a sűrűségoperátor mindig felbontható a vizsgált jelenség szempontjából releváns és irreleváns tagok összegére. A kezdeti időpillanatban elégséges megfigyelési szinthez tartozó sűrűségoperátor releváns részére integro–differenciálegyenletet vezetünk le, ez a Robertson–egyenlet. A Robertson–egyenletből kapott sűrűség–operátor segítségével meghatározhatjuk a vizsgált dinamikai folyamat szempontjából releváns fizikai mennyiségek makroszkopikus várható értékét.

Remélem, hogy az előadás segíteni fog abban, hogy többet értsünk meg a reverzibilitás – irreverzibilitás és az entrópianövekedés problémaköréből.

Az előadások anyagát Eugen Fick és Günter Sauermann ,,The Quantum Statistics of Dynamic Processes" (Springer, 1990) cimű könyve alapján állítottam össze.

1. AZ ELŐÍTÉLETMENTES BECSLÉS ELVE

1.1. A mikroszkopikus és a makroszkopikus dinamika kapcsolata

Egyelőre zárt fizikai rendszert vizsgálunk, vagy olyan rendszert, amelynek Hamilton-operátora időtől függő paramétereket tartalmaz, amelyek változását külső körülmények szabják meg. A rendszer lehetséges állapotait (mikroállapotait) a $\mathcal{H}$ Hilbert-tér $|\psi\rangle$ (normált) állapotvektorai írják le. A fizikai mennyiségeknek a Hilbert-tér fölött értelmezett $\hat{\mathcal{F}}$ hermitikus operátorok felelnek meg. Legyen $|\phi_\alpha\rangle$ a fizikai állapotok egy ortonormált teljes rendszere és $\hat{\mathcal{P}}_{\phi_\alpha}$ ezekre az állapotokra vetítő projektor-operátorok. Ekkor a rendszer sűrűségoperátora:

$$\hat{\rho} \;=\; \sum_\alpha p^\alpha \hat{\mathcal{P}}_{\phi_\alpha}, \tag{1.1}$$

ahol p^α annak a valószínűsége, hogy a rendszert az α-adik mikroállapotban találjuk. Az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség makroszkopikusan mérhető megfelelőjét a

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle \;=\; \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{F}}) \tag{1.2}$$

várható értékkel azonosítjuk. Emögött az a szemlélet áll, hogy gondolatban a rendszer nagyon nagy számú példányát készítjük el. Így egy ún. vegyes (statisztikus) sokaságot kapunk, amelyben az α-adik mikroállapot a p^α-val arányos gyakorisággal szerepel. A fenti várható érték egyszerre tartalmazza az egyes kvantummechanikai állapotokra történő átlagolást és a sokaság elemeire történő statisztikus átlagolást.

A fizikai rendszer dinamikáját mikroszkopikus szinten a

$$\dot{\hat{\mathcal{F}}} \;=\; \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{F}}] + \left(\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}, \tag{1.3}$$

$$\dot{\hat{\rho}} \;=\; \frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}},\hat{\rho}] + \left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}} = 0 \tag{1.4}$$

operátor-egyenletek írják le az ún. Heisenberg-képben. Ekkor a sokaság időtől független, azaz a p^α valószínűségeket állandónak tekintjük. A dinamika teljes egészében a fizikai mennyiségek operátorainak időfüggésében jelenik meg.

A dinamika leírásának másik módja, hogy a fizikai mennyiségek operátorait csak annyiban tekintjük időfüggőnek, amennyiben azok explicit módon függenek az időtől, a többi időfüggést a sűrűségoperátor tartalmazza. Ez az ún. Schrödinger-kép:

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}}{dt} \;=\; \left(\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}, \tag{1.5}$$

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} \;=\; -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}},\hat{\rho}]. \tag{1.6}$$

Ilyenkor időfüggő sokasággal dolgozunk, vagyis a p^α valószínűségek változnak időben.

Mielőtt rátérnénk a makroszkopikus dinamikai leírásra, további matematikai segédeszközöket vezetünk be, amelyek később hasznosnak bizonyulnak. A Hilbert-tér fölött értelmezett $\hat{\mathcal{F}}$ lineáris operátoroknak megfeleltetjük egy $\mathcal{L}$ vektortér, az ún. Liouville-tér $|\mathcal{F})$ elemeit. Pl. az $\hat{\mathcal{F}}^n$ operátornak megfeleltetett vektor jele $|\mathcal{F}^n)$. Értelmezünk továbbá olyan $\hat{S}$ operátorokat, amelyek a Liouville-tér fölött hatnak: $\hat{S}$: $|\mathcal{F}) \to |\mathcal{G}) = \hat{S}|\mathcal{F}) \equiv |S\mathcal{F})$. Ezeket az operátorokat szuperoperátoroknak nevezzük. (Vigyázat, az elnevezésnek nincsen semmi köze a szuperszimmetriához!) Egy a továbbiak számára nagyon fontos szuperoperátor az $\hat{L}$ Liouville-operátor, amelynek definíciója:

$$\hat{L} : \hat{\mathcal{F}} \to \hat{L}\hat{\mathcal{F}} \equiv \frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{F}}]. \tag{1.7}$$

Könnyen beláthatjuk a definíció alapján az alábbi azonosságot:

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}\hat{L}\hat{\mathcal{F}}) \;=\; -\mathrm{Sp}(\hat{L}\hat{\mathcal{G}} \cdot \hat{\mathcal{F}}). \tag{1.8}$$

Csakugyan, a bal oldali kifejezést azonosan átalakíthatjuk:

$$\begin{aligned}\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}\hat{L}\hat{\mathcal{F}}) &= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}\frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{F}}]\right) = \mathrm{Sp}\left(\frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{F}} - \frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{F}}\hat{\mathcal{H}}\right) \\ &= \mathrm{Sp}\left(\frac{1}{\hbar}(\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{G}})\hat{\mathcal{F}}\right) = -\mathrm{Sp}(\hat{L}\hat{\mathcal{G}} \cdot \hat{\mathcal{F}}). \end{aligned} \tag{1.9}$$

Az előbbi általánosítása az alábbi azonosság:

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}} \cdot \varphi(\hat{L})\hat{\mathcal{F}}) \;=\; \mathrm{Sp}(\varphi(-\hat{L})\hat{\mathcal{G}} \cdot \hat{\mathcal{F}}), \tag{1.10}$$

ahol φ tetszőleges analitikus függvény. Pl.

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}} \cdot e^{c\hat{L}}\hat{\mathcal{F}}) \;=\; \mathrm{Sp}(e^{-c\hat{L}}\hat{\mathcal{G}} \cdot \hat{\mathcal{F}}), \tag{1.11}$$

ahol c tetszőleges komplex szám.

A mikroszkopikus dinamika egyenletei a Liouville-operátor segítségével az alábbi alakot öltik:

Heisenberg-képben:

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}(t)}{dt} \;=\; \mathrm{i}\hat{L}(t)\hat{\mathcal{F}}(t) + \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}, \tag{1.12}$$

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \;=\; 0. \tag{1.13}$$

Schrödinger-képben:

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}(t)}{dt} \;=\; \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}, \tag{1.14}$$

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}(t)\hat{\rho}(t). \tag{1.15}$$

A (??) egyenlet az ún. *Neumann-egyenlet.* A Neumann-egyenlet megoldását az $\hat{U}(t,t_0)$ evolúciós operátor segítségével

$$\hat{\rho}(t) \;=\; \hat{U}(t,t_0)\hat{\rho}(t_0) \tag{1.16}$$

alakban adhatjuk meg, ahol az evolúciós operátor az alábbi kezdőérték-feladat megoldása:

$$\frac{d}{dt}\hat{U}(t,t_0) \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}(t)\hat{U}(t,t_0), \tag{1.17}$$

$$\hat{U}(t_0,t_0) \;=\; \hat{1}. \tag{1.18}$$

Mivel az evolúciós operátor unitér, a Schrödinger-képre való áttérés unitér transzformáció eredménye, amelynek során a fizikai mennyiségek várható értékei változatlanok maradnak. Ezért szabadon választhatunk a kétféle leírás között. A továbbiakban, hacsak nem mondjuk külön, akkor a Schrödinger-képet használjuk.

A rendszer makroszkopikus jellemzésére az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiségek

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) \;=\; \mathrm{Sp}\left(\hat{U}(t,t_0)\hat{\rho}(t_0)\cdot\hat{\mathcal{F}}(t)\right) \tag{1.19}$$

várható értékei szolgálnak. A várható értékek időbeli változását Ehrenfest tétele adja meg. Képezzük az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség várható értékének idő szerinti első deriváltját, és használjuk fel a Neumann-egyenletet:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle \;&\equiv\; \dot{\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle} = \frac{d}{dt}\mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{F}}) = \mathrm{Sp}\left(\frac{d}{dt}\hat{\rho}\cdot\hat{\mathcal{F}} + \hat{\rho}\frac{d}{dt}\hat{\mathcal{F}}\right)\\ &=\; \mathrm{Sp}\left(-\mathrm{i}\hat{L}\hat{\rho}\cdot\hat{\mathcal{F}} + \hat{\rho}\left(\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}\right).\end{aligned} \tag{1.20}$$

Ez *Ehrenfest tétele.* Leolvashatjuk belőle a következő speciális eseteket:

- Ha a sűrűségoperátor felcserélhető a Hamilton-operátorral (minden időpillanatban), akkor

$$\hat{L}\hat{\rho} \;=\; 0. \tag{1.21}$$

  Ilyenkor a sokaságot ill. a sűrűségoperátort stacionáriusnak nevezzük. Ekkor mindazon fizikai mennyiségek várható értéke állandó, amelyeknek az operátora nem függ explicit módon az időtől.

- Ha az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség operátorának az idő szerinti teljes deriváltja eltűnik a Heisenberg-képben, akkor a várható értéke az időben állandó, vagyis az ilyen operátorok megmaradó fizikai mennyiségeknek felelnek meg.

æ

1.2. Részrendszer mikroszkopikus és makroszkopikus leírása

Az eddigiekben csak zárt rendszerekkel vagy olyan nyílt rendszerekkel foglalkoztunk, amelyeknek a Hamilton-operátora valamilyen időfüggő külső paraméterektől függ. A gyakorlat szempontjából rendkívül fontos az az eset, amikor a vizsgált fizikai rendszer, a továbbiakban az A részrendszer egy B rendszerrel, a továbbiakban környezet, van kölcsönhatásban. A környezetet olyan nagynak gondoljuk, hogy az $U = A \cup B$ rendszer zárt vagy csak néhány időtől függő külső paraméter, továbbiakban külső tér, hatása alatt áll. Az U rendszer Hamilton-operátora

$$\hat{\mathcal{H}} \;=\; \hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^B + \hat{\mathcal{H}}^{AB}, \tag{1.22}$$

ahol $\hat{\mathcal{H}}^A$, $\hat{\mathcal{H}}^B$ és $\hat{\mathcal{H}}^{AB}$ rendre az A -, B részrendszer és a kölcsönhatásuk Hamilton-operátora. Hasonlóan bontható fel a Liouville-operátor is (mint az a definíciójából következik):

$$\hat{L} \;=\; \hat{L}^A + \hat{L}^B + \hat{L}^{AB}. \tag{1.23}$$

Tekintsünk olyan $\mathcal{F}^A$ fizikai mennyiséget, amely az A részrendszeren van értelmezve. Ennek a várható értéke:

$$\langle \hat{\mathcal{F}}^A \rangle = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{F}}^A) = \mathrm{Sp}_A(\hat{\rho}^A\hat{\mathcal{F}}^A). \tag{1.24}$$

Itt bevezettük a részrendszerre vonatkozó

$$\hat{\rho}^A \;=\; \mathrm{Sp}_B\hat{\rho} \tag{1.25}$$

redukált sűrűségoperátort, amely az A rendszer Hilbert-tere fölött hat. Mint látjuk, a redukált sűrűségoperátor segítségével az A rendszert jellemző fizikai mennyiségek várható értékét az A részrendszer állapotaira történő nyomképzéssel tudjuk előállítani.

A teljes U rendszerre alkalmazhatjuk a Neumann-egyenletet, amelyből a redukált sűrűségoperátorra az alábbi egyenlet adódik:

$$\frac{d\hat{\rho}^A}{dt} \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}^A\hat{\rho}^A - \mathrm{i}\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^{AB}\hat{\rho}). \tag{1.26}$$

A bizonyítást az alábbiak szerint végezhetjük:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} \;=\; -\mathrm{i}(\hat{L}^A + \hat{L}^B + \hat{L}^{AB})\hat{\rho}, \tag{1.27}$$

$$\frac{d}{dt}\mathrm{Sp}_B\hat{\rho} \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}^A\mathrm{Sp}_B\hat{\rho} - \mathrm{i}\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\rho}) - \mathrm{i}\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^{AB}\hat{\rho}), \tag{1.28}$$

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}^A \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}^A\hat{\rho}^A - \mathrm{i}\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\rho}) - \mathrm{i}\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^{AB}\hat{\rho}). \tag{1.29}$$

Belátjuk, hogy

$$\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\rho}) \;=\; 0. \tag{1.30}$$

Ehhez felhasználjuk, hogy $\hat{\rho}$ az A és B részrendszerek Hilbert-tereinek direkt szorzata fölött hat, s mint ilyen, általánosan

$$\hat{\rho} \;=\; \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}\hat{\mathcal{V}}^A_\alpha \hat{\mathcal{W}}^B_\beta \tag{1.31}$$

alakú, ahol $\hat{\mathcal{V}}^A_\alpha$ és $\hat{\mathcal{W}}^B_\beta$ rendre az A és B részrendszerek Hilbert-tere fölött ható lineáris operátorok, és $r_{\alpha\beta}$ komplex számok. Ekkor

$$\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\rho}) \;=\; \sum_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}\hat{\mathcal{V}}^A_\alpha \mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\mathcal{W}}^B_\beta), \tag{1.32}$$

ahol

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}_B(\hat{L}^B\hat{\mathcal{W}}^B_\beta) &= \frac{1}{\hbar}\mathrm{Sp}_B[\hat{\mathcal{H}}^B,\hat{\mathcal{W}}^B_\beta] \\
&= \frac{1}{\hbar}\sum_r {}_B\langle r|\hat{\mathcal{H}}^B\hat{\mathcal{W}}^B_\beta - \hat{\mathcal{W}}^B_\beta\hat{\mathcal{H}}^B|r\rangle_B \\
&= \frac{1}{\hbar}\sum_r E^B_r\,{}_B\langle r|\hat{\mathcal{W}}^B_\beta - \hat{\mathcal{W}}^B_\beta|r\rangle_B \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{1.33}$$

($|r\rangle_B$ a B részrendszer energia-sajátállapotait jelöli.) Ezzel beláttuk, amit akartunk.

A redukált sűrűségoperátorra érvényes (**??**) egyenletből látjuk, hogy ha a kölcsönhatás gyenge az A részrendszer és B környezete között, akkor lehet csak az A részrendszert Neumann-egyenlettel leírni, de akkor is csak korlátozott ideig.

Most megfogalmazzuk *a dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtételt*, amely az Ehrenfest-tétel következménye. *Az első főtétel kimondja, hogy tetszőleges dinamikai folyamat során az A részrendszer energiájának megváltozása a rendszerrel közölt hő és a (külső terek) rendszeren végzett munkájának összege.* (Vigyázat, minden olyan időfüggő paramétert, amelyet kívülről lehet szabályozni, külső térnek nevezünk! Ilyen lehet pl. a térfogat, részecskeszám, külső elektromos vagy mágneses tér térerőssége, stb.)

Tegyük fel, hogy az A rendszer a $h_\alpha(t)$ külső terek hatása alatt áll. Ekkor a Hamilton-operátora explicit módon függ az időtől a $h_\alpha(t)$ paramétereken keresztül: $\hat{\mathcal{H}}^A(t) = \hat{\mathcal{H}}^A[h_\alpha(t)]$. Képezzük az A részrendszer energiájának a t és t_0 időpillanatok közötti megváltozását:

$$\langle\hat{\mathcal{H}}^A\rangle(t) - \langle\hat{\mathcal{H}}^A\rangle(t_0) \;=\; \mathrm{Sp}_A(\hat{\rho}^A(t)\hat{\mathcal{H}}^A(t)) - \mathrm{Sp}_A(\hat{\rho}^A(t_0)\hat{\mathcal{H}}^A(t_0)). \tag{1.34}$$

Alkalmazzuk Ehrenfest tételét az A részrendszer energiájának változására:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{H}}^A\rangle \;=\; \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle[\hat{\mathcal{H}}^{AB},\hat{\mathcal{H}}^A]\rangle + \left\langle\left(\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}^A}{\partial t}\right)_{\mathrm{ex}}\right\rangle, \tag{1.35}$$

mert $[\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^B, \hat{\mathcal{H}}^A] = 0$. Nyilvánvaló, hogy

$$\left(\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}^A}{\partial t}\right)_{\text{ex}} dt \quad = \quad dt \sum_\alpha \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}^A}{\partial h_\alpha}\frac{dh_\alpha}{dt} \tag{1.36}$$

a külső terek mechanikai munkája dt idő alatt. A rendszer energiájának megváltozására

$$\langle \hat{\mathcal{H}}^A\rangle(t) - \langle \hat{\mathcal{H}}^A\rangle(t_0) \quad = \quad Q^A(t,t_0) + A^A(t,t_0), \tag{1.37}$$

adódik, ahol

$$\begin{aligned} A^A(t,t_0) &= \int_{t_0}^t dt' \left\langle \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}^A}{\partial t'}\right)_{\text{ex}} \right\rangle \\ &= \int_{t_0}^t dt' \mathrm{Sp}_A \left(\hat{\rho}_A(t') \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}^A(t')}{\partial t'}\right)_{\text{ex}}\right) \end{aligned} \tag{1.38}$$

az A rendszeren végzett mechanikai (rendezett) munka. Ezért a másik tagot a rendszeren a környezet által végzett rendezetlen munkának, más néven a rendszerrel közölt hőnek nevezzük:

$$\begin{aligned} Q^A(t,t_0) &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^t dt' \left\langle [\hat{\mathcal{H}}^{AB}, \hat{\mathcal{H}}^A] \right\rangle \\ &= \int_{t_0}^t dt' \mathrm{Sp}_A \left(\dot{\hat{\rho}}^A(t')\hat{\mathcal{H}}^A(t')\right). \end{aligned} \tag{1.39}$$

A hőmennyiség kiszámolására vonatkozó második kifejezést a (**??**) egyenletet felhasználva látjuk be:

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}_A(\dot{\hat{\rho}}^A \hat{\mathcal{H}}_A) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}_A\left\{\left(\hat{\mathcal{H}}^A \mathrm{Sp}_B\hat{\rho} - (\mathrm{Sp}_B\hat{\rho})\hat{\mathcal{H}}^A\right)\hat{\mathcal{H}}^A\right\} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}_A\mathrm{Sp}_B\left\{\left(\hat{\mathcal{H}}^{AB}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}^{AB}\right)\hat{\mathcal{H}}^A\right\} \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\left[\hat{\rho}, (\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB})\right]\hat{\mathcal{H}}^A\right\} \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB})\hat{\mathcal{H}}^A - (\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB})\hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}^A\right\} \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{(\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB})\hat{\mathcal{H}}^A\hat{\rho} - \hat{\mathcal{H}}^A(\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB})\hat{\rho}\right\} \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\left[\hat{\mathcal{H}}^A + \hat{\mathcal{H}}^{AB}, \hat{\mathcal{H}}^A\right]\hat{\rho}\right\} \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\hat{\rho}\left[\hat{\mathcal{H}}^{AB}, \hat{\mathcal{H}}^A\right]\right\}. \end{aligned} \tag{1.40}$$

æ

1.3. Az előítéletmentes becslés elve

Annak mérésére, hogy mennyire határozatlan a mikroállapot, vezessük be az ún. *határozatlansági mértéket*:

$$\eta[\hat{\rho}] \;=\; -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\right). \tag{1.41}$$

Zárt rendszer dinamikai fejlődése során, vagy olyan rendszer dinamikai fejlődése során, amelyre a környezet csak külső terek révén hat, érvényes a Neumann-egyenlet és ennek következménye, hogy a határozatlansági mérték állandó marad:

$$\frac{d}{dt}\eta[\hat{\rho}] \;=\; 0. \tag{1.42}$$

Ezt a következőképpen láthatjuk be a Heisenberg-képben:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\eta[\hat{\rho}] &= -k\mathrm{Sp}\left(\frac{d\hat{\rho}}{dt}\ln\hat{\rho}+\frac{d\hat{\rho}}{dt}\right)\\ &= 0.\end{aligned} \tag{1.43}$$

Korábbi tanulmányaink során már megismerkedtünk a hiányzó információ, azaz az entrópia Shannon-féle fogalmával. A most bevezetett határozatlansági mérték szoros kapcsolatban áll a Shannon-féle entrópiával. A határozatlansági mérték pontosan egyenlő azzal a Shannon-féle entrópiával, ami a rendszer mikroállapotát teljesen meghatározó méréshez tartozik. Ez egyúttal a lehető legkisebb Shannon-féle entrópia.

Ha a rendszer mikroállapotát adott $\mathcal{F}$ fizikai mennyiséggel (mennyiségekkel) jellemezzük (általában nem kimerítően), akkor a Shannon-féle entrópia definíció szerint:

$$\eta_{\mathcal{F}}[w_1,w_2,\ldots] \;=\; -k\sum_{\alpha} w_\alpha \ln w_\alpha, \tag{1.44}$$

ahol w_α annak a valószínűsége, hogy az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség(ek) felveszi(k) az F_α sajátértéke(ke)t. Ha bevezetjük a $\hat{\mathcal{P}}_\alpha$ projektor-operátorokat, amelyek az F_α sajátértékhez tartozó altérre vetítenek, akkor

$$w_\alpha \;=\; \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{P}}_\alpha), \tag{1.45}$$

és írhatjuk, hogy

$$\eta_{\mathcal{F}} \;=\; -k\sum_{\alpha}\mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{P}}_\alpha)\ln\Big(\mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{P}}_\alpha)\Big). \tag{1.46}$$

A rendszer mikroállapotának teljes mérése azt jelenti, hogy olyan $\mathcal{M}$ fizikai mennyiséget mérünk, amelynek sajátértékei nem degeneráltak, vis. amely felcserélhető a rendszer sűrűségoperátorával:

$$[\hat{\rho},\hat{\mathcal{M}}] \;=\; 0. \tag{1.47}$$

A kvantummechanika szerint létezik ilyen fizikai mennyiség. Az $\hat{\mathcal{M}}$ operátor sajátvektorai által alkotott bázisban a sűrűségoperátor diagonális, ezért a teljes méréshez tartozó Shannon-féle entrópia:

$$\begin{aligned}\eta_{\mathcal{M}} &= -k\sum_m r_m \ln r_m \\ &= -k\mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho})\,,\end{aligned} \tag{1.48}$$

ahol r_m annak a valószínűsége, hogy az $\mathcal{M}$ mennyiség az m-edik sajátértéket veszi fel. A jobb oldalon éppen a most bevezetett határozatlansági mérték áll. A határozatlansági mérték tehát egyenlő a teljes méréshez tartozó Shannon-féle entrópiával.

Végül még megmutatjuk, hogy a mikroállapotot kimerítően jellemző, teljes méréshez tartozó entrópia a legkisebb az összes Shannon-féle entrópiák között. Legyen $|u_\alpha\rangle$ ill. $|v_m\rangle$ az $\hat{\mathcal{F}}$ ill. $\hat{\mathcal{M}}$ operátor sajátvektorainak teljes rendszere. Ekkor $w_\alpha = \langle u_\alpha|\hat{\rho}|u_\alpha\rangle$ ill. $r_m = \langle v_m|\hat{\rho}|v_m\rangle$, továbbá mivel a sűrűségoperátor a $|v_m\rangle$ bázisban diagonális, írhatjuk, hogy

$$\hat{\rho} = \sum_m |v_m\rangle r_m \langle v_m|. \tag{1.49}$$

Képezzük a mikroállapot tetszőleges $\mathcal{F}$ mennyiségekkel történő jellemzéséhez ill. a mikroállapot kimerítő jellemzéséhez tartozó Shannon-féle entrópiák különbségét:

$$\begin{aligned}\eta_{\mathcal{F}} - \eta_{\mathcal{M}} &= k\left\{\sum_m r_m\ln r_m - \sum_\alpha w_\alpha \ln w_\alpha\right\} \\ &= k\sum_\alpha\sum_m \left\{\langle v_m|u_\alpha\rangle\langle u_\alpha|\hat{\rho}|v_m\rangle \ln r_m - \langle u_\alpha|v_m\rangle r_m\langle v_m|u_\alpha\rangle \ln w_\alpha\right\} \\ &= k\sum_\alpha\sum_m \left\{\langle v_m|u_\alpha\rangle\langle u_\alpha|v_m\rangle r_m \ln r_m - \langle u_\alpha|v_m\rangle r_m\langle v_m|u_\alpha\rangle \ln w_\alpha\right\} \\ &= k\sum_\alpha\sum_m |\langle u_\alpha|v_m\rangle|^2\, r_m \left\{\ln r_m - \ln w_\alpha\right\}.\end{aligned} \tag{1.50}$$

Használjuk fel az

$$\ln x \geq 1 - \frac{1}{x} \tag{1.51}$$

egyenlőtlenséget az $x = r_m/w_\alpha$ választással:

$$\begin{aligned}\eta_{\mathcal{F}} - \eta_{\mathcal{M}} &\geq k\sum_\alpha\sum_m |\langle u_\alpha|v_m\rangle|^2\, r_m\left\{1 - \frac{w_\alpha}{r_m}\right\} \\ &= k\sum_\alpha\sum_m |\langle u_\alpha|v_m\rangle|^2 \left\{r_m - w_\alpha\right\} \\ &= k\left\{\sum_m r_m - \sum_\alpha w_\alpha\right\} \\ &= 0.\end{aligned} \tag{1.52}$$

A makroszkopikus fizikai mennyiségek

$$\{\mathcal{G}\} = (\langle\hat{\mathcal{G}}_1\rangle, \langle\hat{\mathcal{G}}_2\rangle, \ldots, \langle\hat{\mathcal{G}}_n\rangle) \tag{1.53}$$

halmazát *megfigyelési szintnek* nevezzük, ha ezek azok a mennyiségek, amelyek adott t időpillanatban mérésből, vagy számolásból ismertek. Az így definiált megfigyelési szint természetesen szubjektív döntés eredménye: önkényesen döntjük el, hogy hány fizikai mennyiséget veszünk be a megfigyelési szintbe.

Az előítéletmentes becslés elve azt mondja ki, hogy a statisztikus fizikai becsléshez olyan sűrűségoperátort kell használni, amely adott megfigyelési szint esetén maximálissá teszi a határozatlansági mértéket. Ez azt jelenti, hogy az előítéletmentes becslés elvének elegettevő $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ sűrűségoperátor a

$$\mathrm{Sp}\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}} = 1, \tag{1.54}$$

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{G}}_\nu\right) = \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle, \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n) \tag{1.55}$$

mellékfeltételek mellett teszi maximálissá a határozatlansági mértéket (a mikroállapot teljes jellemzésével definiált Shannon-féle entrópiát). Mint azt korábbi tanulmányainkból már tudjuk, adott $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez egyetlen ilyen sűrűségoperátor létezik, az ún. *kanonikus sűrűségoperátor*:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}} = \frac{\exp\{-\sum_\nu \lambda_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu\}}{Z_{\mathcal{G}}}, \tag{1.56}$$

ahol

$$Z_{\mathcal{G}} = \mathrm{Sp}\exp\{-\sum_\nu \lambda_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu\} \tag{1.57}$$

az állapotösszeg.

Az előítéletmentes becslés elve ilymódon lehetővé teszi, hogy kiválasszunk egyetlen sűrűségoperátort. Az összes lehetséges sűrűségoperátoroknak egy részhalmazát képezik azok a $\hat{\rho}_{\mathcal{G}}$ sűrűségoperátorok, amelyekkel a mellékfeltételek teljesülnek, és ebben a részhalmazban egyetlen egy olyan sűrűségoperátor van, amely a határozatlansági mértéket is maximálissá teszi. Ez a kanonikus sűrűségoperátor. A kanonikus sűrűségoperátor definíciójából következik tehát, hogy

$$\eta[\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}] \geq \eta[\hat{\rho}]. \tag{1.58}$$

Definiáljuk az *adott $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozó $S_{\mathcal{G}}$ entrópiát*:

$$S_{\mathcal{G}} = \eta_{\max} = -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}} \ln \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\right). \tag{1.59}$$

Figyelem! Minden megfigyelési szinthez más kanonikus sűrűségoperátor és más entrópia tartozik.

Idézzünk fel néhány korábban megtanult összefüggést. Az állapotösszeg definíciójából adódóan a λ_ν kémiai potenciálok függvénye, amelyeket a mellékfeltételi

$$\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle = -\frac{\partial}{\partial\lambda_\nu} \ln Z_{\mathcal{G}} \tag{1.60}$$

egyenletekből határozhatunk meg, mint a $\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle$ várható értékek függvényeit:

$$\lambda_\nu = \lambda_\nu(\langle\hat{\mathcal{G}}_1\rangle, \langle\hat{\mathcal{G}}_2\rangle, \ldots, \langle\hat{\mathcal{G}}_n\rangle). \tag{1.61}$$

Ezeket behelyettesítve az állapotösszegbe mint a kémiai potenciálok függvényébe megkapjuk az állapotösszeget mint a megfigyelési szinthez tartozó makroszkopikus mennyiségek függvényét. Ezek után az

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{G}} &= k\sum_\nu \lambda_\nu\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle + k\ln Z_{\mathcal{G}} \\ &= S(\langle\hat{\mathcal{G}}_1\rangle, \langle\hat{\mathcal{G}}_2\rangle, \ldots, \langle\hat{\mathcal{G}}_n\rangle) \end{aligned} \tag{1.62}$$

entrópia is kifejezhető a megfigyelési szinthez tartozó mennyiségekkel.

Ha a rendszerre még külső h_α terek is hatnak, akkor a megfigyelési szinthez tartozó mennyiségek azoktól függhetnek, $\hat{\mathcal{G}}_\nu[h_\alpha]$, s így rajtuk keresztül a kanonikus sűrűségoperátor is, tehát az adott megfigyelési szinthez tartozó entrópia is.

Megmutatjuk, hogy olyan dinamikai folyamatban, amelyben a megfigyelési szinthez tartozó mennyiségek infinitezimális megváltozása $\langle\mathcal{G}_\nu\rangle \to \langle\mathcal{G}_\nu\rangle + d\langle\mathcal{G}_\nu\rangle$ és a külső terek megváltozása $h_\alpha \to h_\alpha + dh_\alpha$, az entrópia megváltozása:

$$\begin{aligned} dS_{\mathcal{G}} &= k\sum_\nu \lambda_\nu \Big[d\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{G}}_\nu\right) \\ &\quad - \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\nu}{\partial h_\alpha}\right) dh_\alpha \Big] \\ &= k\sum_\nu \lambda_\nu \mathrm{Sp}\left(d\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\cdot\hat{\mathcal{G}}_\nu\right), \end{aligned} \tag{1.63}$$

Az entrópiaváltozás tehát a megfigyelési szinthez tartozó mennyiségek várható értékei megváltozásának csak azon „részétől” ered, amely a külső terektől való explicit függésükből származó megváltozásukon túl jelentkezik.

A bizonyítás a következőképpen történhet. Tekintsük az állapotösszeget mint a kémiai potenciálok és a külső terek $Z(\lambda_\nu, h_\alpha)$ függvényét, és vegyük figyelembe, hogy a $\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha)$ operátorok a külső terektől függhetnek. Ekkor

$$\begin{aligned} dS_{\mathcal{G}} &= k\sum_\nu \lambda_\nu d\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle + k\sum_\nu \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle d\lambda_\nu \\ &\quad + kd\ln Z_{\mathcal{G}} \\ &= k\sum_\nu \lambda_\nu d\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle + k\sum_\nu \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle d\lambda_\nu \\ &\quad - k\sum_\nu \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle d\lambda_\nu - k\sum_\nu\sum_\alpha \lambda_\nu \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\nu}{\partial h_\alpha}\right) dh_\alpha \\ &= k\sum_\nu \lambda_\nu \Big[d\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{G}}_\nu\right) \\ &\quad - \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\nu}{\partial h_\alpha}\right) dh_\alpha \Big] \end{aligned} \tag{1.64}$$

æ

1.4. Az entrópia objektív és szubjektív tartalmáról

Valamely $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozó entrópia nem nő, ha a megfigyelési szintet kibővítjük újabb $\mathcal{M}$ mennyiségekkel a $\{\mathcal{G}, \mathcal{M}\}$ megfigyelési szintre, azaz ekkor az alábbi egyenlőtlenség érvényes:

$$S_{\mathcal{G},\mathcal{M}} \leq S_{\mathcal{G}}. \tag{1.65}$$

A $\{\mathcal{G}, \mathcal{M}\}$ megfigyelési szinthez tartozó kanonikus sűrűségoperátor, $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G},\mathcal{M}}$ eleget tesz a

$$\mathrm{Sp}\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G},\mathcal{M}} = 1, \qquad \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G},\mathcal{M}}\hat{\mathcal{G}}_\nu\right) = \langle\mathcal{G}_\nu\rangle, \qquad (\mathcal{G}_\nu \in \{\mathcal{G}\}) \tag{1.66}$$

tulajdonságoknak, amelyeknek a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozó $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ sűrűségoperátor is elegettesz. Ugyanakkor a fenti feltételeknek elegettevő valamennyi sűrűségoperátor között $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ az, amelyik az $\eta[\hat{\rho}]$ határozatlansági mértéket maximálissá teszi, ezért

$$S_{\mathcal{G},\mathcal{M}} \equiv \eta[\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G},\mathcal{M}}] \leq \eta[\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}] \equiv S_{\mathcal{G}}. \tag{1.67}$$

Ha a rendszer $\hat{\rho}$ sűrűségoperátora valamilyen $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség(ek) szempontjából helyettesíthető a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozó $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ kanonikus sűrűségoperátorral, azaz

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle \equiv \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{F}}) \approx \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{F}}\right) \tag{1.68}$$

jó közelítés, akkor a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szintet az $\hat{\mathcal{F}}$ fizikai mennyiség(ek) szempontjából *elégséges megfigyelési szintnek* nevezzük. Természetesen lehetnek olyan más fizikai mennyiségek, amelyek várható értékét ez a helyettesítés nem adja helyesen. A $\hat{\rho} \to \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ helyettesítés általában információvesztéssel jár, azaz

$$\eta[\hat{\rho}] \leq \eta[\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}] \equiv S_{\mathcal{G}}. \tag{1.69}$$

Az összes olyan $\hat{\rho}$ sűrűségoperátor között, amelyre teljesülnek a

$$\mathrm{Sp}\hat{\rho} = 1, \qquad \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}\hat{\mathcal{G}}_\nu\right) = \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle \qquad (\mathcal{G}_\nu \in \{\mathcal{G}\}) \tag{1.70}$$

mellékfeltételi egyenletek, $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$ az egyetlen, amely a határozatlansági mértéket maximálissá teszi. Ebből következik a fenti egyenlőtlenség. Az egyenlőség akkor és csak akkor áll fenn, ha $\hat{\rho} = \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}$.

Ha az adott megfigyelési szinthez tartozó valamennyi mennyiség megmaradó, azaz

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{G}}_\nu] \;=\; 0 \tag{1.71}$$

minden $\mathcal{G}_\nu \in \{\mathcal{G}\}$ esetén, akkor

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}] \;=\; 0. \tag{1.72}$$

A megmaradó mennyiségekből álló megfigyelési szinthez tartozó kanonikus sűrűségoperátor tehát stacionárius.

Hogyan dönthetjük el, hogy az $\mathcal{F}$ mennyiség(ek) szempontjából a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szint elégséges-e? Meg kell nézni a $\{\mathcal{G}, \mathcal{F}\}$ megfigyelési szinthez tartozó $S_{\mathcal{G},\mathcal{F}}$ entrópia és a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozó $S_{\mathcal{G}}$ entrópia különbségét, amelyre

$$S_{\mathcal{G}} - S_{\mathcal{G},\mathcal{F}} \geq 0. \tag{1.73}$$

Ha a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szint az $\mathcal{F}$ mennyiség(ek) szempontjából elégséges, akkor a különbség közel nulla, azaz a megfigyelési szint kibővítése az $\mathcal{F}$ mennyiséggel (mennyiségekkel) nem változtatja meg számottevően az entrópiát. Ilyenkor a megfigyelési szint kibővítése nem jelenti a mikroállapotra vonatkozó információ növekedését.

Az entrópia fogalma egyszerre rendelkezik szubjektív és objektív tartalommal. Az entrópia fogalma szubjektív, amennyiben egy tetszőlegesen választott megfigyelési szinthez kötődik. Wigner Jenőtől származik annak a világos megfogalmazása, hogy az entrópia antropomorf fogalom. Nem lehet entrópiáról anélkül beszélni, hogy ne mondanánk meg, hogy az milyen megfigyelési szinthez tartozik. Másképpen fogalmazva az entrópia csak akkor nyer értelmet, ha nemcsak azt mondjuk meg, hogy milyen fizikai rendszerre vonatkozik, hanem azt is, hogy milyen kísérletnek (megfigyelésnek) vetjük alá a rendszert. Az azonban, hogy bizonyos fizikai mennyiségek várható értékeinek becslése szempontjából mely megfigyelési szint elégséges, a fizikai rendszer objektív tulajdonsága. Így az elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia már objektív tartalommal rendelkezik.

1.5. A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel

Az olyan rendszert, amely zárt vagy amelyre környezete csak külső terek révén hat, *adiabatikus rendszernek* nevezzük. Vizsgáljuk ilyen, adiabatikus rendszer dinamikai folyamatát. Legyen a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szint a t_0 pillanatban elégséges megfigyelési szint. Ekkor a t_0 pillanatban használhatjuk a

$$\hat{\rho}(t_0) \quad = \quad \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0) \tag{1.74}$$

sűrűségoperátort a rendszer jellemzésére. Ehhez a megfigyelési szinthez az

$$S_{\mathcal{G}}(t_0) \quad = \quad -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0)\ln\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0)\right) \tag{1.75}$$

kezdeti entrópia tartozik.

A fizikai rendszerre érvényes a Neumann-egyenlet, amelynek megoldása adja meg egy későbbi $t > t_0$ időpillanatban a rendszer sűrűségoperátorát:

$$\hat{\rho}(t) \quad = \quad \hat{U}(t,t_0)\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0). \tag{1.76}$$

A határozatlansági mérték a sűrűségoperátor Neumann-egyenlettel leírt időbeli változása során állandó marad:

$$\eta(t) = -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}(t)\ln\hat{\rho}(t)\right) = \mathrm{const.} = S_{\mathcal{G}}(t_0). \tag{1.77}$$

Tegyük fel a kérdést, hogy létezik-e a $t_1 > t_0$ pillanatban olyan $\{\tilde{\mathcal{G}}\}$ megfigyelési szint, amely elégséges? Megengedjük, hogy a $\{\tilde{\mathcal{G}}\}$ megfigyelési szinthez tartozó fizikai mennyiségek számuk és fizikai jelentésük tekintetében is különbözhetnek a $\{\mathcal{G}\}$ megfigyelési szinthez tartozóktól. Ha létezik elégséges $\{\tilde{\mathcal{G}}\}$ megfigyelési szint a t_1 időpillanatban, akkor használhatjuk a

$$\hat{\rho}(t_1) \quad \to \quad \hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1) \tag{1.78}$$

helyettesítést.

Figyelem! A $\{\mathcal{G}\}$ és a $\{\tilde{\mathcal{G}}\}$ megfigyelési szintek ugyanazon $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség(ek) szempontjából elégségesek. Ezek időbeli megváltozásának kiszámítására lehet a $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0)$ és a $\hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1)$ sűrűségoperátorokat jó közelítésként használni.

Most pontosítjuk, hogy mit is értünk az $\hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1)$ operátoron:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1) \quad = \quad \frac{\exp\left\{-\sum_\mu \lambda_\mu(t_1)\hat{\tilde{\mathcal{G}}}_\mu(h_\alpha(t_1))\right\}}{Z_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1)}, \tag{1.79}$$

ahol a kémiai potenciálok t_1 pillanatbeli értékeit, azaz a $\lambda_\mu(t_1)$ Lagrange-multiplikátorokat abból a feltételből határozzuk meg, hogy $\hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1)$ jó közelítése a kezdeti $\hat{\rho}(t_0)$-ból egzakt időbeli fejlesztéssel nyert $\hat{\rho}(t_1)$ sűrűségoperátornak, azaz hogy

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}(t_1)\hat{\tilde{\mathcal{G}}}_\mu(t_1)\right) \;=\; \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1)\hat{\tilde{\mathcal{G}}}_\mu(t_1)\right). \tag{1.80}$$

A korábbiakban már bebizonyítottuk, hogy a (**??**) helyettesítés általában információ-vesztéssel jár, azaz:

$$\eta(t_1) = S_{\mathcal{G}}(t_0) \;\leq\; S_{\tilde{\mathcal{G}}}(t_1). \tag{1.81}$$

Ennek alapján megfogalmazhatjuk *az adiabatikus rendszerek dinamikai folyamataira vonatkozó második főtételt*:

- *Az adott fizikai mennyiség(ek) szempontjából elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia az adiabatikus rendszerek dinamikai folyamatai során nem csökken.*

Az, hogy az adott fizikai mennyiség(ek) szempontjából elégséges megfigyelési szintnek legkevesebb hány fizikai mennyiséget kell tartalmaznia a különböző időpillanatokban, a vizsgált fizikai rendszer objektív tulajdonsága. Ezért az is objektív tulajdonsága a rendszernek, hogy az ezekhez a megfigyelési szintekhez tartozó entrópiaértékek az időben nem csökkenő sorozatot alkotnak. A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel tehát objektív (a megfigyelőtől független) állítás.

Arra nézve, hogy az elégséges megfigyelési szint a rendszer folyamata során megváltozhat, álljon itt egy példa. Tekintsünk egy olyan zárt rendszert, amely külön-külön egyensúlyban levő makroszkopikus darabokból áll a kezdeti pillanatban. Ez a rendszer jellemezhető az egyes makroszkopikus darabok V_a térfogatával, E_a energiájával, N_a részecskeszámával. A kezdeti elégséges megfigyelési szint tehát ezen mennyiségek összessége: $\{\mathcal{G}\}_i \equiv \{E_1, V_1, N_1, E_2, \ldots, N_n\}$. Ha kivesszük az egyes makroszkopikus darabok közötti szigeteléseket, amelyek segítségével ezt a speciális kezdeti állapotot beállítottuk, és utána a rendszert magára hagyjuk, akkor bizonyos idő után be fog állni egy új egyensúlyi állapot. A végső egyensúlyi állapotban a rendszer egyes makroszkopikus darabjai egymással is egyensúlyban lesznek. Ilyenkor a rendszer állapotának kimerítő jellemzéséhez az elégséges megfigyelési szint csak az egész rendszer teljes energiáját, térfogatát és részecskeszámát tartalmazza, $\{\mathcal{G}\}_f \equiv \{E, V, N\}$. A kezdeti elégséges megfigyelési szint tehát biztosan bővebb, mint a végállapoti elégséges megfigyelési szint.

1.6. A dinamikai folyamatot kísérő entrópia

A második főtétel tárgyalása során megtanultuk, hogy az adott fizikai mennyiség(ek) szempontjából elégséges megfigyelési szint a dinamikai folyamat során változhat, továbbá, hogy a mindenkori elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia nem csökken.

Most feltesszük azt a kérdést, hogy valamely rögzített megfigyelési szintnek hogyan változik az információtartalma a dinamikai folyamat során. Legyen minden $t > t_0$ időpillanatban $\{\mathcal{G}\}$ a megfigyelési szint. Ez azt jelenti, hogy az előítéletmentes becslés elvének elegettevő $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)$ sűrűségoperátort úgy kell meghatározni, hogy az $\eta[\hat{\mathcal{R}}(t)]$ határozatlansági mértéket a

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}\hat{\mathcal{R}}(t) &= 1, \\ \langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) \equiv \mathrm{Sp}\left(\hat{U}(t,t_0)\hat{\rho}(t_0)\cdot\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right) &= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}(t)\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right) \end{aligned} \tag{1.82}$$

mellékfeltételek mellett kell maximálissá tenni tetszőleges $t > t_0$ időpillanatban. A megoldásul szolgáló kanonikus sűrűségoperátor:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t) = \frac{\exp\left\{-\sum_\nu \lambda_\nu(t)\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right\}}{\mathrm{Sp}\exp\left\{-\sum_\nu \lambda_\nu(t)\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right\}}, \tag{1.83}$$

ahol az időfüggő $\lambda_\nu(t)$ kémiai potenciálokat a

$$\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) \equiv \mathrm{Sp}\left(\hat{U}(t,t_0)\hat{\rho}(t_0)\cdot\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right) \tag{1.84}$$

mellékfeltételi egyenletekből kell meghatározni.

A rögzített megfigyelési szinthez tartozó entrópiát nevezzük a *dinamikai folyamatot kísérő entrópiának*:

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{G}}(t) &= -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)\ln\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)\right) \\ &= k\sum_\nu \lambda_\nu(t)\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) + k\ln Z_{\mathcal{G}}(t). \end{aligned} \tag{1.85}$$

Az entrópia megváltozására korábban levezetett általános összefüggés alapján írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\mathcal{G}}(t)}{dt} &= k\sum_\nu \lambda_\nu(t)\left\{\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) - \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\nu}{\partial h_\alpha}\right)\dot{h}_\alpha(t)\right\} \\ &= k\sum_\nu \lambda_\nu(t)\mathrm{Sp}\left(\frac{d\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)}{dt}\hat{\mathcal{G}}_\nu(h_\alpha(t))\right). \end{aligned} \tag{1.86}$$

A dinamikai folyamatot kísérő entrópia változásának előjeléről általában semmi határozottat nem lehet mondani. A dinamikai folyamatot kísérő entrópia még zárt rendszer esetén is nőhet is meg csökkenhet is. Ez az ára annak, hogy nem a mindenkori elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópiát vizsgáljuk.

A rögzített megfigyelési szint használata mégis azért kényelmes, mert a későbbiekben a $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t)$ sűrűségoperátor meghatározására integro-differenciálegyenletet tudunk majd felírni, a Robertson-egyenletet.

Végül még nézzük a második főtétel egy fontos következményét. Tegyük fel, hogy egy a kezdeti pillanatban nem egyensúlyi rendszer dinamikai folyamatának leírására a kezdeti pillanatban elégséges megfigyelési szintet választunk. A rendszer adiabatikus és dinamikai folyamatát az ehhez a rögzített megfigyelési szinthez tartozó sűrűségoperátorral írjuk le. Tegyük még fel, hogy $t \to \infty$ esetén beáll egy egyensúlyi állapot. Az utóbbi leírására a rögzített megfigyelési szint biztosan elégséges. (Ez a megfigyelési szint a kezdeti nem egyensúlyi állapot leírására is elégséges. Így az az egyensúly leírásához szükséges és elégséges megmaradó mennyiségeken túl további, nem megmaradó mennyiségeket is kell, hogy tartalmazzon.) Ilyen esetben a folyamatot kísérő sűrűségoperátor a kezdeti és a végső állapotban is elégséges megfigyelési szinthez tartozik, s ezért a második főtétel értelmében a folyamatot kísérő entrópia teljes megváltozása nem negatív: $S_{\mathcal{G}}(t \to \infty) - S_{\mathcal{G}}(t_0) \geq 0$.

1.7. Összefoglalás

Ebben a fejezetben nyílt rendszer sűrűségoperátorára vezettünk le mozgásegyenletet, amelynek segítségével megmutattuk a dinamikai folyamatokra vonatkozó első főtételt: nyílt rendszer energiájának megváltozása a rendszerben végzett munka és a rendszerrel közölt hő összege.

Bevezettük a mikroállapot határozatlanságának mértékét mint a sűrűségoperátor funkcionálját. Megmutattuk, hogy ha ezt a funkcionált az egzakt sűrűségoperátorral számoljuk, akkor a határozatlansági mérték megegyezik a rendszer mikroállapotát teljesen meghatározó méréshez tartozó Shannon-féle entrópiával. (Ez egyúttal a lehető legkisebb Shannon-féle entrópia, mert minden a mikroállapotot nem teljesen meghatározó méréshez ennél nagyobb entrópiaérték tartozik.) Az előítéletmentes becslés elvével (egyértelműen) kiválasztottuk azt a sűrűségoperátort, ami adott megfigyelési szint esetén maximálissá teszi a határozatlansági mértéket. Így megkaptuk az adott megfigyelési szinthez tarozó kanonikus sűrűségoperátort. A segítségével kiszámolt határozatlansági mértéket neveztük az adott megfigyelési szinthez tartozó entrópiának. Utóbbi így definíció szerint sosem kisebb mint az egzakt sűrűségoperátorral számolt határozatlansági mérték, azaz a mikroállapotot teljesen meghatározó méréshez tartozó Shannon–féle entrópia.

Bevezettük az adott fizikai mennyiségek szempontjából elégséges megfigyelési szintet. Megállapítottuk, hogy a mindenkori elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia objektív tartalommal rendelkezik. A mindenkori elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia időben nem csökken, ez a dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel.

Végezetül bevezettük a rögzített megfigyelési szinthez tartozó sűrűségoperátort. Ez a folyamatot kísérő sűrűségoperátor úgy tesz eleget az előítéletmentes becslés elvének, hogy a megfigyelési szinthez tartozó fizikai mennyiségeknek a segítségével számolt várható értékei minden pillanatban az egzakt várható értékek.

A folyamatot kísérő sűrűségoperátorral számolt ún. a folyamatot kísérő entrópia nem tesz eleget a második főtételnek. A folyamatot kísérő sűrűségoperátor használata mégis hasznosnak bizonyul, mert segítségével a megfigyelési szint mennyiségeinek időbeli változására zárt egyenletrendszert írhatunk majd fel.

2. A LINEÁRIS VÁLASZ

2.1. A lineáris válasz

Most olyan speciális dinamikai folyamatokkal fogunk foglalkozni, amelyek a külső terek változása miatt következnek be. Tekintsünk egy adiabatikus (más néven hőszigetelt) rendszert. Legyen a rendszer a $t = t_0$ időpillanatban termikus egyensúlyban, miközben a külső terek a H_α^0 =const. értéken vannak. A külső terek azonban $t > t_0$ esetén időben változnak, és ezt a $H_\alpha = H_\alpha^0 + h_\alpha(t)$ függvények írják le. A külső terek változásának hatására a rendszerben dinamikai folyamat indul. Ezt onnan vesszük észre, hogy a makroszkopikus fizikai mennyiségek értéke változik az idő függvényében. Általában azt írhatjuk, hogy a makroszkopikus várható értékek a külső terek időbeli változását leíró $h_\alpha(t)$ függvények funkcionáljai:

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) \;=\; F[h_\alpha(t)]. \tag{2.1}$$

Általában az F funkcionál t pillanatban felvett értéke bonyolult módon függ a $h_\alpha(t')$ terek $t \geq t' \geq t_0$ intervallumban felvett értékeitől.

Akkor mondjuk, hogy a rendszer válasza a külső terek változására lineáris, ha a fizikai mennyiségek időfüggését megadó $F[h_\alpha]$ funkcionálok jó közelítéssel lineárisnak tekinthetők. Ilyenkor h_α szerint sorba fejtve őket, elegendő csak a lineáris tagokat figyelembe venni. A lineáris válasz tehát egy közelítés, amely azonban általában jó eredményt ad, ha a külső terek megváltozása nem túl jelentős. A közelítés jóságát elvileg mindig úgy lehet megvizsgálni, hogy meg kell nézni a h_α-kban kvadratikus tagok járulékát.

Tegyük fel a továbbiakban, hogy olyan esettel van dolgunk, amikor a rendszer válasza a külső terek változására lineáris. Ekkor jó közelítéssel írhatjuk, hogy a rendszer Hamilton–operátora:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \;=\; \hat{\mathcal{H}}\Big|_{h=0} + \sum_\alpha \frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}\Big|_{h=0} h_\alpha(t) + \ldots. \tag{2.2}$$

Ennek megfelelően a rendszer Liouville–operátora:

$$\hat{L}(t) \;=\; \hat{L}_0 + \hat{L}_1(t) + \ldots \tag{2.3}$$

alakú, ahol

$$\hat{L}_0 = \frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}\Big|_{h=0}, \ldots], \qquad \hat{L}_1(t) = \frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}_1(t), \ldots], \tag{2.4}$$

és

$$\hat{\mathcal{H}}_1(t) \;=\; \sum_\alpha \frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}\Big|_{h=0} h_\alpha(t). \tag{2.5}$$

Legyen a sűrűségoperátor a $t = t_0$ időpillanatban $\hat{\rho}(t_0)$. Írjuk az időfüggő sűrűségoperátort

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) \tag{2.6}$$

alakba, ahol az evolúciós operátor eleget tesz a

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \tag{2.7}$$

kezdeti feltételnek és a Neumann–egyenletből nyert

$$\frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0) = -\mathrm{i}\hat{L}(t)\hat{U}(t, t_0) \tag{2.8}$$

operátor-egyenletnek. Felhasználva a Liouville–operátor alakját, a feladatot a következő integrálegyenlet megoldásaként fogalmazhatjuk meg:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t - t_0) - \mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{U}_0(t - t')\hat{L}_1(t')\hat{U}(t', t_0), \tag{2.9}$$

ahol bevezettük a zárt rendszer evolúciós operátorát:

$$\hat{U}_0(t - t_0) = \exp\left\{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t - t_0)\right\}. \tag{2.10}$$

Keressük a megoldást

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_0(t, t_0) + \hat{U}_1(t, t_0) \tag{2.11}$$

alakban, ahol $U_0 \sim \mathcal{O}((h_\alpha)^0)$ és $U_1 \sim \mathcal{O}((h_\alpha)^1)$, a magasabb rendű tagokat pedig elhagyjuk. Ekkor azt kapjuk, hogy:

$$\hat{U}_1(t, t_0) = -\mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{U}_0(t - t')\hat{L}_1(t')\hat{U}_0(t' - t_0). \tag{2.12}$$

Ennek a lineáris választ leíró operátornak az ismeretében megkapjuk a rendszer sűrűségoperátorát és annak birtokában tetszőleges fizikai mennyiség várható értékét is meghatározhatjuk a lineáris válasz közelítésben.

A továbbiakban részletesen megvizsgáljuk az olyan rendszerek viselkedését, amelyek a külső terek változására jó közelítéssel lineárisan válaszolnak. Ezek általában olyan rendszerek, amelyek csak gyenge perturbációnak vannak alávetve, és ezért csak kevéssé térnek el az egyensúlyi állapotuktól. Másképpen szólva, az egyensúlyi állapotukhoz közeli, nem–egyensúlyi rendszereket fogjuk vizsgálni.

2.2. A Mori–féle skaláris szorzat

Ebben a fejezetben skaláris szorzatot vezetünk be a Liouville–térben az alábbi definícióval:

$$(\mathcal{F}|\mathcal{G}) \;=\; \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{\mathcal{F}}^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\right), \qquad (2.13)$$

ahol $|\mathcal{F})$ és $|\mathcal{G})$ két tetszőleges vektor a Liouville–térben, azaz $\mathcal{F}$ és $\mathcal{G}$ két tetszőleges fizikai mennyiség, és

$$\hat{\mathcal{R}}_\beta \;=\; Z^{-1}(\beta)e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} \qquad (2.14)$$

a T hőmérsékletű egyensúlyi rendszer kanonikus sűrűség–operátora. Az így definiált skaláris szorzatot *Mori–féle skaláris szorzatnak* nevezzük. (Speciális alkalmazások érdekében – ld. A. függelék – a Mori–féle skaláris szorzatot arra az esetre is értelmezzük, amikor $\hat{\mathcal{F}}$ és $\hat{\mathcal{G}}$ nem önadjungált operátorok.)

Az érdeklődő Olvasónak javaslom, hogy lássa be a Mori–féle skaláris szorzattal kapcsolatban az alábbiakat:

- a Mori–féle skaláris szorzatra érvényesek a skaláris szorzat szokásos tulajdonságai;
- a Mori–féle skaláris szorzat segítségével a szokásos módon definiálhatjuk a Liouville–tér vektorainak (elemeinek) ortogonalitását és teljes rendszerét;
- a szokásos módon definiálhatjuk az önadjungált szuperoperátorokat, valamint a Liouville–tér valamely vektorára ill. alterére vetítő projektor–operátorokat;
- a definícióból következnek az alábbi tulajdonságok:

$$(\mathcal{F}|\mathcal{G}) = (\mathcal{G}^\dagger|\mathcal{F}^\dagger) \;=\; (\mathcal{G}|\mathcal{F})^\star = (\mathcal{F}^\dagger|\mathcal{G}^\dagger)^\star; \qquad (2.15)$$

$$(\mathcal{F}|L\mathcal{G}) \;=\; (L\mathcal{F}|\mathcal{G}). \qquad (2.16)$$

A Liouville–operátor tehát önadjungált szuperoperátor a Mori–szorzatra nézve.

Vezessük be a *korrelációs függvényeket.* Az $\mathcal{O}_1$, $\mathcal{O}_2$, ..., $\mathcal{O}_n$ fizikai mennyiségek korrelációs függvényét az alábbi összefüggéssel definiáljuk:

$$\langle\hat{\mathcal{O}}_1\hat{\mathcal{O}}_2\cdots\hat{\mathcal{O}}_n\rangle_\beta \;=\; \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{O}}_1\hat{\mathcal{O}}_2\cdots\hat{\mathcal{O}}_n\right). \qquad (2.17)$$

A korrelációs függvény tehát a T hőmérsékletű egyensúlyi rendszerre vonatkozó várható érték.

A Mori–féle skaláris szorzat kapcsolatban áll a korrelációs függvényekkel, amelyet az alábbi azonosság fejez ki:

$$(\mathcal{F}|\mathcal{G}) \;=\; \left\langle \hat{\mathcal{F}}^{\dagger}\frac{\hat{1}-e^{-\beta\hbar\hat{L}}}{\beta\hbar\hat{L}}\hat{\mathcal{G}}\right\rangle_{\beta}. \tag{2.18}$$

Az azonosságot a következőképpen látjuk be. Írjuk a jobb oldalon szereplő szuperoperátor hatását az alábbi alakba:

$$\begin{aligned}
\frac{\hat{1}-e^{-\beta\hbar\hat{L}}}{\hbar\hat{L}}\hat{\mathcal{G}} &= \int_0^{\beta} d\alpha e^{-\alpha\hbar\hat{L}}\hat{\mathcal{G}} \\
&= \int_0^{\beta} d\alpha \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha\hbar\hat{L})^n}{n!}\hat{\mathcal{G}} \\
&= \int_0^{\beta} d\alpha \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{n-\text{szer}} \\
&= \int_0^{\beta} d\alpha e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}.
\end{aligned} \tag{2.19}$$

Az egyenlet mindkét oldalát szorozva $(\hat{\mathcal{R}}_{\beta}\hat{\mathcal{F}}^{\dagger}/\beta)$–val és a kapott kifejezés nyomát véve, a bizonyítani kívánt azonosságra jutunk. Az utolsó lépésben felhasználtuk, hogy

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{n-\text{szer}} \;=\; e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}. \tag{2.20}$$

Ezt a következőképpen láthatjuk be. Legyen $|m\rangle$ az energia–sajátállapotok teljes rendszere:

$$\hat{\mathcal{H}}|m\rangle \;=\; E_m|m\rangle. \tag{2.21}$$

Megmutatjuk, hogy a (**??**) egyenlet két oldalán álló operátor tetszőleges mátrixeleme az $\{|m\rangle\}$ bázisban azonos. A jobb oldalon álló operátor mátrixeleme:

$$\begin{aligned}
\langle m'|e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}|m\rangle &= e^{-\alpha E_{m'}}\langle m'|\hat{\mathcal{G}}|m\rangle e^{\alpha E_m} \\
&= e^{-\alpha(E_{m'}-E_m)}\langle m'|\hat{\mathcal{G}}|m\rangle.
\end{aligned} \tag{2.22}$$

A bal oldalon álló operátor mátrixeleme:

$$\begin{aligned}
&\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}\langle m'|[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots,[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{n-\text{szer}}|m\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}(E_{m'}-E_m)\langle m'|[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots,[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{(n-1)-\text{szer}}|m\rangle \\
&= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}(E_{m'}-E_m)^n\langle m'|\hat{\mathcal{G}}|m\rangle \\
&= e^{-\alpha(E_{m'}-E_m)}\langle m'|\hat{\mathcal{G}}|m\rangle.
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Ezzel beláttuk, amit bizonyítani akartunk.

A (**??**) azonosság értelmében a Mori-szorzat speciális esetekben azonos a korrelációs függvénnyel:

- Ha a rendszer szomszédos energiaszintjeinek energiakülönbsége lényegesen kisebb mint a hőmozgásból átlagosan egy szabadsági fokra jutó $\sim \mathcal{O}(k_B T)$ energia, akkor

$$\frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\alpha e^{-\alpha\Delta E_{m'm}} \quad = \quad \frac{e^{-\beta\Delta E_{m'm}}-1}{-\beta\Delta E_{m'm}} \approx 1, \tag{2.24}$$

mert a közeli nívókra $\beta\Delta E_{m'm} = \beta(E_{m'} - E_m) \ll 1$. Mivel a Mori–féle skaláris szorzat definíciójában szereplő integrálhoz a lényeges járulékot a közeli energiaszintek adják (a távoli energiaszintek járuléka $\frac{1}{\Delta E}$–vel arányosan lecseng), azért ha a rendszer szomszédos energiaszintjei közel vannak egymáshoz, akkor

$$(\mathcal{F}|\mathcal{G}) \approx \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{\mathcal{F}}^\dagger \hat{\mathcal{G}}) = \langle \hat{\mathcal{F}}^\dagger \hat{\mathcal{G}} \rangle_\beta. \tag{2.25}$$

Ez azt jelenti, hogy a (**??**) egyenlőség magas hőmérsékleten jó közelítés.

- Amennyiben a Mori–szorzatban szereplő fizikai mennyiségek valamelyike egyidejűleg mérhető a rendszer energiájával, azaz $[\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ vagy $[\hat{\mathcal{G}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$, akkor a Mori–szorzat pontosan megegyezik a két mennyiség korrelációs függvényével:

$$(\mathcal{F}|\mathcal{G}) \quad = \quad \langle \hat{\mathcal{F}}^\dagger \hat{\mathcal{G}} \rangle_\beta. \tag{2.26}$$

A Mori–féle skaláris szorzat tehát általában azért különbözik a korrelációs függvénytől, mert a fizikai mennyiségek egyike sem cserélhető fel a Hamilton–operátorral.

æ

2.3. A Kubo–féle azonosság

A Mori–féle szorzat egyik alkalmazása a Kubo–féle azonosság:

$$(\mathcal{F}|L\mathcal{G}) \;=\; \frac{1}{\beta\hbar}\langle[\hat{\mathcal{F}}^\dagger, \hat{\mathcal{G}}]\rangle_\beta. \tag{2.27}$$

Ha az $\mathcal{F}$ és $\mathcal{G}$ fizikai mennyiségek nem függnek explicit módon az időtől, akkor

$$(\mathcal{F}|\dot{\mathcal{G}}) \;=\; \frac{\mathrm{i}}{\beta\hbar}\langle[\hat{\mathcal{F}}^\dagger, \hat{\mathcal{G}}]\rangle_\beta = -(\dot{\mathcal{F}}|\mathcal{G}). \tag{2.28}$$

A Kubo–féle azonosságot úgy látjuk be, hogy az azonosság bal oldalán álló kifejezést azonosan átalakítjuk:

$$\begin{aligned}
(\mathcal{F}|L\mathcal{G}) &= \frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\int_0^\beta d\alpha e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\right) \\
&= \frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\left(\int_0^\beta d\alpha e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} - \int_0^\beta d\alpha e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}\hat{\mathcal{H}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\right)\right) \\
&= \frac{1}{\beta\hbar}\int_0^\beta d\alpha\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger[\hat{\mathcal{H}}, e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}]\right) \\
&= \frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\int_0^\beta d\alpha\left[\hat{\mathcal{H}},\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\alpha)^n}{n!}[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots,[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{n-\mathrm{szer}}\right]\right) \\
&= -\frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\beta)^{n+1}}{(n+1)!}[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots,[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{(n+1)-\mathrm{szer}}\right) \\
&= -\frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left[\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\left(\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\beta)^n}{n!}[\hat{\mathcal{H}},[\hat{\mathcal{H}},\ldots,[\hat{\mathcal{H}},\hat{\mathcal{G}}]\ldots]]_{n-\mathrm{szer}} - \hat{\mathcal{G}}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left\{\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}^\dagger\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{G}}e^{\beta\hat{\mathcal{H}}} - \hat{\mathcal{G}}\right)\right] \\
&= -\frac{1}{\beta\hbar}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta[\hat{\mathcal{G}},\hat{\mathcal{F}}^\dagger]\right).
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Gyakorlásként az érdeklődő Olvasó számolja ki az alábbi Mori–szorzatokat egy tetszőleges sokrészecskés rendszerre:

$$(x_{ia}|p_{jb}) \;=\; 0, \tag{2.30}$$

$$(p_{ia}|p_{jb}) \;=\; k_B T m_b \delta_{ij}\delta_{ab}, \tag{2.31}$$

ahol x_{ia} ill. p_{ia} az a-adik részecske helyvektorának ill. impulzusának i–edik komponense. Használjuk fel, hogy $\hat{p}_{ia} = m_a\dot{\hat{x}}_{ia}$. Ezek az összefüggések az ekvipartíció tételének kvantummechanikai alapon történő megfogalmazását jelentik.

2.4. A fizikai mennyiségek fluktuációi

Az $\mathcal{F}$ fizikai mennyiség fluktuációján definíció szerint az

$$\delta\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{F}} - \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta \hat{1} \tag{2.32}$$

eltérést értjük.

A fluktuációkra érvényesek az alábbi összefüggések:

$$\begin{aligned}(\mathcal{F}|\delta\mathcal{G}) &= (\delta\mathcal{F}|\mathcal{G}) = (\delta\mathcal{F}|\delta\mathcal{G}) \\ &= (\mathcal{F}|\mathcal{G}) - \langle\hat{\mathcal{F}}^\dagger\rangle_\beta\langle\hat{\mathcal{G}}\rangle_\beta.\end{aligned} \tag{2.33}$$

Tegyük fel, hogy a fizikai rendszer kezdetben termikus egyensúlyban van. Vizsgáljuk tetszőleges $\mathcal{G}$ fizikai mennyiség várható értékének megváltozását, amely a külső terek kicsiny h_α megváltozása miatt következik be. Ez a változás kifejezhető az egyensúlyi rendszer fluktuációinak Mori–szorzatai segítségével:

$$\mathrm{Sp}(d\hat{\mathcal{R}}\cdot\hat{\mathcal{G}}) = \sum_\alpha \beta(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{G})dh_\alpha - (\delta\mathcal{H}|_{h=0}|\delta\mathcal{G})d\beta, \tag{2.34}$$

ahol

$$\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger = -\left.\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha^*}\right|_{h=0}. \tag{2.35}$$

A Mori–szorzatokat a (??) egyenlet jobb oldalán az $\hat{\mathcal{R}}_\beta|_{h=0}$ kanonikus sűrűség–operátorral képezzük.

A fenti összefüggést az alábbi lépésekben láthatjuk be.

1. Először belátjuk az alábbi azonosságot, amely az exponenciális operátorok deriválási szabálya:

$$\frac{\partial}{\partial a}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}(a)} = -e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}(a)}\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda\hat{\mathcal{H}}(a)}\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial a}e^{-\lambda\hat{\mathcal{H}}(a)}. \tag{2.36}$$

A bizonyítást úgy végezzük, hogy megmutatjuk, hogy az egyenlet két oldalának megfelelő mátrixelemei megegyeznek az energiasajátállapotokból álló $|\varphi_m(a)\rangle$ bázisban. A bázisvektorokat a

$$\hat{\mathcal{H}}(a)|\varphi_m(a)\rangle = E_m(a)|\varphi_m(a)\rangle \tag{2.37}$$

sajátértékegyenlet normált megoldásai szolgáltatják. A baloldali operátor mátrixelemei:

$$\begin{aligned}\langle m'|\frac{\partial}{\partial a}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|m\rangle &= \frac{\partial}{\partial a}\langle m'|e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|m\rangle \\ &- \left(\frac{\partial}{\partial a}\langle m'|\right)e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|m\rangle - \langle m'|e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial}{\partial a}|m\rangle\right) \\ &= -\beta\frac{\partial E_m}{\partial a}\delta_{m'm}e^{-\beta E_m} + \left(e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_{m'}}\right)\langle m'|\left(\frac{\partial}{\partial a}|m\rangle\right),\end{aligned} \tag{2.38}$$

ahol az utolsó egyenlőség felírásakor felhasználtuk, hogy az energiasajátállapotok ortonormáltak,

$$\langle m'|m\rangle = \delta_{mm'}, \tag{2.39}$$

s így

$$\left(\frac{\partial}{\partial a}\langle m'|\right) m\rangle \;=\; -\langle m'|\left(\frac{\partial}{\partial a} m\rangle\right). \tag{2.40}$$

A jobb oldalon álló operátor mátrixelemei:

$$\begin{aligned}
\langle m'|\text{jobbold.}|m\rangle &= -e^{-\beta E_{m'}(a)}\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda E_{m'}(a)}\left\langle m'\left|\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial a}\right| m\right\rangle e^{-\lambda E_m(a)} \\
&= \frac{e^{-\beta E_{m'}}-e^{-\beta E_m}}{E_{m'}-E_m}\left\langle m'\left|\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial a}\right| m\right\rangle \\
&= \frac{e^{-\beta E_{m'}}-e^{-\beta E_m}}{E_{m'}-E_m}\left[\frac{\partial}{\partial a}\left\langle m'\left|\hat{\mathcal{H}}\right| m\right\rangle - E_m\left(\frac{\partial}{\partial a}\langle m'|\right) m\rangle\right. \\
&- \left. E_{m'}\langle m'\left(\frac{\partial}{\partial a}|m\rangle\right)\right] \\
&= \frac{e^{-\beta E_{m'}}-e^{-\beta E_m}}{E_{m'}-E_m}\left[\frac{\partial E_m}{\partial a}\delta_{mm'} - (E_{m'}-E_m)\langle m'\left(\frac{\partial}{\partial a}|m\rangle\right)\right] \\
&= -\beta e^{-\beta E_m}\frac{\partial E_m}{\partial a}\delta_{mm'} + \left(e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_{m'}}\right)\langle m'\left(\frac{\partial}{\partial a}|m\rangle\right).
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Ezzel beláttuk az exponenciális operátorok deriválási szabályát.

2. A következő lépésben a fenti deriválási szabályt alkalmazzuk a kanonikus sűrűségoperátor külső terek szerinti deriváltjainak kiszámítására:

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial\hat{\mathcal{R}}}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0} &= \left[\frac{1}{Z}\frac{\partial e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{\partial h_\alpha} - \frac{1}{Z^2}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\mathrm{Sp}\left(\frac{\partial}{\partial h_\alpha}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right)\right]_{h=0} \\
&= -\left[\hat{\mathcal{R}}\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda\hat{\mathcal{H}}}\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}e^{-\lambda\hat{\mathcal{H}}}\right]_{h=0} \\
&+ \left[\hat{\mathcal{R}}\int_0^\beta d\lambda\mathrm{Sp}\left(e^{-\lambda\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{R}}e^{\lambda\hat{\mathcal{H}}}\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}\right)\right]_{h=0} \\
&= \left.\hat{\mathcal{R}}\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda\hat{\mathcal{H}}}\hat{\mathcal{M}}_\alpha e^{-\lambda\hat{\mathcal{H}}}\right|_{h=0} \\
&+ \left.\hat{\mathcal{R}}\beta\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}\right)\right|_{h=0}.
\end{aligned} \tag{2.42}$$

3. Végül kiszámoljuk a $\mathcal{G}$ fizikai mennyiség várható értékének megváltozását, ha az eredetileg termikus egyensúlyban levő rendszer a külső terek kicsiny dh_α megváltozására ,,válaszol".

$$\mathrm{Sp}\left(d\hat{\mathcal{R}}\cdot\hat{\mathcal{G}}\right) \;=\; \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\left.\frac{\partial\hat{\mathcal{R}}}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0}\cdot\hat{\mathcal{G}}\right)dh_\alpha + \mathrm{Sp}\left(\left.\frac{\partial\hat{\mathcal{R}}}{\partial\beta}\right|_{h=0}\cdot\hat{\mathcal{G}}\right)d\beta$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda\hat{\mathcal{H}}} \hat{\mathcal{M}}_\alpha \, e^{-\lambda\hat{\mathcal{H}}}\Big|_{h=0} \cdot \hat{\mathcal{G}}\right) dh_\alpha \\
&\quad +\beta \sum_\alpha \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}\Big|_{h=0} \hat{\mathcal{G}}\right) \cdot \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}\Big|_{h=0} \frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\alpha}\Big|_{h=0}\right) dh_\alpha \\
&\quad +\mathrm{Sp}\left(\frac{\partial\hat{\mathcal{R}}}{\partial\beta}\Big|_{h=0} \cdot \hat{\mathcal{G}}\right) d\beta \\
&= \beta \sum_\alpha (\mathcal{M}_\alpha^\dagger|\mathcal{G}) dh_\alpha - \beta \sum_\alpha \langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle_\beta dh_\alpha \langle\hat{\mathcal{G}}\rangle_\beta \\
&\quad -\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}\delta\hat{\mathcal{H}}\Big|_{h=0} \cdot \hat{\mathcal{G}}\right) d\beta \\
&= \beta \sum_\alpha (\delta\mathcal{M}_\alpha^\dagger|_{h=0}|\,\mathcal{G}) dh_\alpha - (\delta\mathcal{H}|_{h=0}\,|\mathcal{G}) d\beta,
\end{aligned}
\tag{2.43}
$$

ahol felhasználtuk az alábbi azonosságot:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial\hat{\mathcal{R}}}{\partial\beta} &= \frac{\partial}{\partial\beta} \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{\mathrm{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right)} \\
&= -\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{R}} + \hat{\mathcal{R}}\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{H}}\hat{\mathcal{R}}) \\
&= -\hat{\mathcal{R}}(\hat{\mathcal{H}} - \langle\hat{\mathcal{H}}\rangle) = -\hat{\mathcal{R}}\delta\hat{\mathcal{H}}.
\end{aligned}
\tag{2.44}
$$

æ

2.5. Az időtől független perturbációra adott lineáris válasz

2.5.1. Az izotermikus szuszceptibilitás

Azt vizsgáljuk, hogy állandó hőmérsékletű környezetben hogyan változik valamely makroszkopikus $\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle$ fizikai mennyiség értéke, ha a külső terek $h_\alpha = 0$ értékről dh_α értékre változnak. Megvárjuk, amíg beáll a külső terek új értékeinek megfelelő egyensúly, miközben a rendszer hőmérsékletét állandó értéken tartjuk.

A fizikai mennyiségek megváltozása általánosan

$$d\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle = \sum_\alpha \left.\frac{\partial\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0} dh_\alpha + \left.\frac{\partial\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle}{\partial\beta}\right|_{h=0} d\beta \tag{2.45}$$

alakban írható. Izotermikus folyamat esetén $d\beta = 0$, azaz a jobb oldalon a második tag zérus. Definíció szerint

$$\chi^T_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} = \left.\frac{\partial\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0}^{T=\text{const.}} \tag{2.46}$$

az $\{\mathcal{M}_\alpha, \mathcal{F}\}$ mennyiségekre vonatkozó izotermikus szuszceptibilitás.

Felhasználva, hogy

$$d\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle = \mathrm{Sp}(d\hat{\mathcal{R}}\cdot\hat{\mathcal{F}}) + \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}\cdot d\hat{\mathcal{F}}), \tag{2.47}$$

az izotermikus szuszceptibilitásra a következő kifejezést kapjuk:

$$\chi^T_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} = \beta(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{F})|_{h=0} + \left.\left(1\left|\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial h_\alpha}\right.\right)\right|_{h=0}. \tag{2.48}$$

Az izotermikus szuszceptibilitás tehát megmutatja, hogy mennyivel változik meg egy fizikai mennyiség várható értéke, ha a külső terek a H_α =const. értékről ($h_\alpha = 0$) $H_\alpha + dh_\alpha$ értékre változnak miközben a rendszer hőmérsékletét állandó értéken tartjuk, és a kezdeti és a végső egyensúlyi állapotokat hasonlítjuk össze. Ha a vizsgált fizikai mennyiség nem függ explicit módon a külső terektől, akkor az izoterm szuszceptibilitást az határozza meg, hogy mennyi a h_α külső térhez tartozó $\mathcal{M}_\alpha$ *általános erő* és a vizsgált fizikai mennyiség fluktuációjának Mori-féle skaláris szorzata az eredeti ($h_\alpha = 0$) egyensúlyi rendszerben.

Megjegyzés. Az α index jelentheti a folytonos $\vec{r}$ helyzetvektort is, pl. ha helytől függő mágneses tér a külső tér.

2.5.2. Az adiabatikus szuszceptibilitás

Most azt a kérdést tesszük fel, hogy hogyan változik a makroszkopikus $\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle$ fizikai mennyiségek értéke, ha a külső terek H_α értékről $H_\alpha + dh_\alpha$ értékre változnak miközben a rendszer hőszigetelt és a kezdeti és a végső egyensúlyi állapotokat hasonlítjuk össze.

A hőszigetelt rendszer folyamatait adiabatikusnak nevezzük. Adiabatikus folyamat során nincsen hőközlés, azaz

$$\begin{aligned} 0 = DQ &= \mathrm{Sp}(d\hat{\mathcal{R}}\cdot\hat{\mathcal{H}}) = \sum_\alpha W_\alpha dh_\alpha - C'd\beta \\ &= \sum_\alpha W_\alpha dh_\alpha + CdT, \end{aligned} \tag{2.49}$$

ahol

$$\begin{aligned} W_\alpha \equiv \left(\frac{DQ}{\partial h_\alpha}\right)_\beta &= \beta\,(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{H})|_{h=0} \\ &= \beta\,\langle\delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger\cdot\delta\hat{\mathcal{H}}\rangle_\beta\Big|_{h=0} \end{aligned} \tag{2.50}$$

a *látens hő*, az általános erő és az energia egyensúlyi fluktuációjának Mori-féle skaláris szorzata, és

$$\begin{aligned} C &\equiv \left(\frac{DQ}{\partial T}\right)\Big|_{h=0} = -k_B\beta^2 C' = -k_B\beta^2\,\frac{\partial U}{\partial\beta}\Big|_{h=0} \\ &= -k_B\beta^2\,\langle(\delta\hat{\mathcal{H}})^2\rangle_\beta\Big|_{h=0} \end{aligned} \tag{2.51}$$

a *hőkapacitás*, ami arányos az energiafluktuációk C' korrelációs függvényével:

$$C' = (\delta\mathcal{H}|\delta\mathcal{H}) = \langle(\delta\hat{\mathcal{H}})^2\rangle_\beta\,. \tag{2.52}$$

(Felhasználtuk még a

$$d\beta = d\,\frac{1}{kT} = -\frac{1}{k}\,\frac{1}{T^2}\,dT = -k\beta^2 dT$$

összefüggést.)

Az adiabatikusság $DQ = 0$ feltételéből kiolvashatjuk, hogy a megváltozott külső terek mellett az új egyensúlyi hőmérsékletnek a régitől való eltérése:

$$d\beta^{\mathrm{ad}} = \sum_\alpha \beta\,\frac{(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{H})}{(\delta\mathcal{H}|\delta\mathcal{H})}\Big|_{h=0} dh_\alpha. \tag{2.53}$$

Helyettesítsük ezt be a tetszőleges fizikai mennyiség megváltozását megadó (??) képletbe, akkor megkapjuk a fizikai mennyiségek megváltozását adiabatikus folyamatban:

$$\begin{aligned} d\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle^{\mathrm{ad}} &= \beta\sum_{\alpha}\left(\delta\mathcal{M}_\alpha\left|\left\{1-\frac{|\delta\mathcal{H})(\delta\mathcal{H}|}{(\delta\mathcal{H}|\delta\mathcal{H})}\right\}\delta\mathcal{F}\right)\right|_{h=0} dh_\alpha \\ &+\sum_{\alpha}\left(1\left|\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial h_\alpha}\right)\right|_{h=0} dh_\alpha. \end{aligned} \tag{2.54}$$

Az $\{\mathcal{M}_\alpha, \mathcal{F}\}$ mennyiségekre vonatkozó adiabatikus szuszceptibilitás definíciója:

$$\chi^{\mathrm{ad}}_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} = \left.\frac{\partial\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\rangle^{\mathrm{ad}}}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0}. \tag{2.55}$$

Ezt összehasonlítva a (??) egyenlettel, az adiabatikus szuszceptibilitásra azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \chi^{\mathrm{ad}}_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} &= \beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha\left|\left\{1-\frac{|\delta\mathcal{H})(\delta\mathcal{H}|}{(\delta\mathcal{H}|\delta\mathcal{H})}\right\}\delta\mathcal{F}\right)\right|_{h=0} \\ &+\left(1\left|\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial h_\alpha}\right)\right|_{h=0}. \end{aligned} \tag{2.56}$$

Az izotermikus szuszceptibilitással szemben annyi a különbség, hogy most a képletben a vizsgált mennyiség fluktuációjának az energia fluktuációjára merőleges komponense szerepel. Ez fejezi ki, hogy nincsen hőközlés.

2.6. Az időtől függő perturbációra adott lineáris válasz

Tovább vizsgáljuk ebben a fejezetben a kezdetben egyensúlyban levő rendszerek válaszát a külső terek gyenge változásainak hatására. Ellentétben az előző fejezetben tárgyalt esetekkel, most feltesszük, hogy a külső terek nem lépcső–függvény szerint változnak, hanem az idő folytonos függvényei. Nemcsak a beálló új egyensúlyi állapot iránt érdeklődünk most, hanem azt is vizsgáljuk, hogy hogyan változnak a különböző makroszkopikus fizikai mennyiségek (várható értékek) az idő függvényében. A külső terekről feltesszük, hogy gyengék és így alkalmazható a lineáris válasz közelítés.

2.6.1. A válaszfüggvény és a relaxációs függvény

Tegyük fel, hogy a rendszer a $t = t_0$ kezdeti pillanatban egyensúlyban van. Ekkor bekapcsoljuk a $h_\alpha(t)$ időtől függő külső tereket. A rendszer mindvégig hőszigetelt. Ekkor tetszőleges $\hat{\mathcal{F}}$ fizikai mennyiség várható értékének változására érvényes a Kubo–féle formula:

$$\begin{aligned}\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) &\equiv \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) - \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta \\ &= -\mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt' \sum_\alpha h_\alpha(t')\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\hat{M}_\alpha^\dagger e^{\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{\mathcal{F}}\right),\end{aligned} \tag{2.57}$$

ahol bevezettük az

$$\hat{M}_\alpha^\dagger \ldots = \frac{1}{\hbar}\left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger, \ldots\right] \tag{2.58}$$

szuperoperátort és a jobb oldalon a várható értéket a kezdeti egyensúlyi állapothoz tartozó

$$\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0} = \left.\frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{Z}\right|_{h=0} \tag{2.59}$$

kanonikus statisztikus operátorral kell képezni. A bal oldalon

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}(t)\hat{\mathcal{F}}) \tag{2.60}$$

a mindenkori sűrűség–operátorral képzett várható érték, míg

$$\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\hat{\mathcal{F}}\right) \tag{2.61}$$

a várható érték a kezdeti egyensúlyi rendszerben. A Kubo–formula lényege, hogy úgy adja meg a rendszer dinamikai válaszát vagyis a fizikai mennyiségek várható értékeinek a kezdeti egyensúlyi értéküktől való eltérését, hogy a perturbáló zavar és a perturbálatlan rendszer dinamikai tulajdonságai szeparáltan fordulnak elő benne.

A Kubo–formulát úgy kapjuk meg, hogy a Neumann-egyenletet lineáris közelítésben megoldjuk és az így nyert sűrűségoperátorral számoljuk ki az $\mathcal{F}$ mennyiség várható értékét. Lineáris közelítésben:

$$\hat{\rho} \;=\; \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1, \tag{2.62}$$

ahol

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 &= e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0), \qquad (2.63)\\ \hat{\rho}_1 &= \hat{U}_1(t,t_0)\hat{\rho}(t_0)\\ &= -\mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt' e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{L}_1(t')e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t'-t_0)}\hat{\rho}(t_0), \end{aligned} \tag{2.64}$$

és

$$\hat{L}\ldots \;=\; \frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}\Big|_{h=0},\ldots], \tag{2.65}$$

$$\hat{L}_1\ldots \;=\; -\frac{1}{\hbar}\left[\sum_{\alpha}\hat{\mathcal{M}}_{\alpha}^{\dagger},\ldots\right]h_{\alpha}(t), \tag{2.66}$$

továbbá

$$\hat{\rho}(t_0) \;=\; \hat{\mathcal{R}}_{\beta}\Big|_{h=0}. \tag{2.67}$$

Az utóbbi egyenlőség következtében

$$\hat{L}\hat{\rho}(t_0) \;=\; 0, \tag{2.68}$$

úgyhogy

$$\hat{\rho}_0 \;=\; \hat{\mathcal{R}}_{\beta}\Big|_{h=0} \tag{2.69}$$

adódik. Ezt felhasználva,

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_1 &= -\mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt' e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{L}_1(t')\,\hat{\mathcal{R}}_{\beta}\Big|_{h=0}\\ &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\sum_{\alpha}\left[\hat{\mathcal{M}}_{\alpha}^{\dagger},\hat{\mathcal{R}}_{\beta}\Big|_{h=0}\right]h_{\alpha}(t'), \end{aligned} \tag{2.70}$$

amit behelyettesítünk a várható érték kifejezésébe:

$$\begin{aligned} \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) &= \mathrm{Sp}\left((\hat{\rho}_0+\hat{\rho}_1)\hat{\mathcal{F}}\right)\\ &= \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle_{\beta} + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\sum_{\alpha}h_{\alpha}(t')\mathrm{Sp}\left(e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\left[\hat{\mathcal{M}}_{\alpha}^{\dagger},\hat{\mathcal{R}}_{\beta}\Big|_{h=0}\right]\hat{\mathcal{F}}\right). \end{aligned} \tag{2.71}$$

A jobb oldalon szereplő Sp–t a következőképpen alakítjuk át:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}\cdot\left[e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger,\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\right]\right)\\
&= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}\cdot e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger,\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\right]\right)\\
&= \hbar\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}\cdot e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{M}_\alpha^\dagger\,\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\right)\\
&= -\hbar\mathrm{Sp}\left(\hat{M}_\alpha^\dagger e^{\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{\mathcal{F}}\cdot\hat{\mathcal{R}}_\beta\Big|_{h=0}\right).
\end{aligned} \tag{2.72}$$

Az utolsó sorban felhasználtuk a szuperoperátorok azon tulajdonságát, hogy a szorzat spúrjának második tényezőjéről átvihetők a szorzat első tényezőjére, miközben a Liouville–operátort a (-1)–szeresével helyettesítjük. A kapott kifejezést visszahelyettesítve a (??) egyenlőségbe, megkapjuk a Kubo–féle formulát.

A $\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t)$ dinamikai választ megadó Kubo-formulát az alábbi alakba is átírhatjuk,

$$\begin{aligned}
\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) &= \int_{t_0}^{t} dt' \sum_\alpha h_\alpha(t')\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t')\\
&= \int_0^{t-t_0} dt'' \sum_\alpha h_\alpha(t-t'')\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t''),
\end{aligned} \tag{2.73}$$

ahol

$$\begin{aligned}
\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) &= -\mathrm{i}\langle\hat{M}_\alpha^\dagger e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta\\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger, e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\right]\right\rangle_\beta
\end{aligned} \tag{2.74}$$

az ún. *lineáris válaszfüggvény.* Vegyük észre, hogy a lineáris válaszfüggvényt a kezdeti (perturbálatlan) egyensúlyi rendszer dinamikai tulajdonságai határozzák meg: az $e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}$ operátor a perturbálatlan rendszer időbeli fejlődését jellemzi, és a várható értéket is a perturbálatlan rendszer kanonikus sűrűség–operátorával képezzük.

A lineáris válaszfüggvény a külső térnek az időben Dirac–deltaszerűen rövid változására adott dinamikai válasz. Valóban

$$h(t) = h_0\delta(t-t^*), \qquad t_0 < t^* < t \tag{2.75}$$

külső tér esetén a dinamikai válasz:

$$\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) = h_0\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t^*). \tag{2.76}$$

A külső tér változására adott dinamikai választ átírhatjuk az

$$\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) = \sum_\alpha h_\alpha(t)\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(0) - \int_{t_0}^{t} dt' \sum_\alpha \dot{h}_\alpha(t')\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t'), \tag{2.77}$$

alakba, ahol

$$\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) \;=\; \beta(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{F}(t)) = \beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha|\, e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\delta\mathcal{F}\right) \tag{2.78}$$

az ún. *relaxációs függvény.*

A fenti összefüggést úgy láthatjuk be, hogy azonosan átalakítjuk a válaszfüggvényt a Kubo–azonosság segítségével:

$$\begin{aligned}
\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\mathcal{M}_\alpha^\dagger, e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\right]\right\rangle_\beta = -\mathrm{i}\beta\left(\mathcal{M}_\alpha|\,\hat{L}e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\right)_{h=0} \\
&= -\beta\frac{d}{dt}\left(\mathcal{M}_\alpha|\,e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\mathcal{F}\right)_{h=0} \\
&= -\beta\frac{d}{dt}\left[(\mathcal{M}_\alpha|e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\mathcal{F})_{h=0} - \langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle_\beta\langle e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta\right] \\
&= -\beta\frac{d}{dt}(\delta\mathcal{M}_\alpha|e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\delta\mathcal{F}) = -\frac{d}{dt}\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t).
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Itt felhasználtuk, hogy

$$\frac{d}{dt}\langle e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta \;=\; 0, \tag{2.80}$$

mert $\hat{L}\hat{\mathcal{R}}_\beta = 0$, továbbá, hogy $\langle\delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle_\beta = 0$.

A relaxációs függvényből időszerinti deriválással kapjuk a válaszfüggvényt:

$$\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) \;=\; -\dot{\phi}_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t). \tag{2.81}$$

Ezt az összefüggést integrálva kapjuk az alábbit:

$$\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) \;=\; \phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(0) - \int_0^t dt'\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t'), \tag{2.82}$$

ahol

$$\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(0) \;=\; \beta(\delta\mathcal{M}_\alpha|\delta\mathcal{F}) = \chi^T_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}} \tag{2.83}$$

éppen az egyensúlyi rendszer izotermikus szuszceptibilitása.

A relaxációs függvény nem más mint a lépcső–függvényként változó külső térre adott lineáris válasz. Legyen uis.

$$h_\alpha(t) \;=\; -h_0\Theta(t-t_0), \tag{2.84}$$

akkor

$$\delta\langle\mathcal{F}\rangle(t) \;=\; -h_0\Theta(t-t_0)\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(0) + h_0\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t_0), \tag{2.85}$$

és végtelen hosszú idővel a perturbáció bekapcsolása után

$$\delta\langle\mathcal{F}\rangle(t\to\infty) \;=\; h_0(\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t\to\infty) - \chi^T_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}). \tag{2.86}$$

æ

2.6.2. A dinamikai szuszceptibilitás és az első fluktuációs–disszipációs tétel

A továbbiakban a különböző frekvenciájú külső zavarokra adott választ akarjuk vizsgálni. Ennek érdekében a lineáris válasznak a válaszfüggvénnyel kifejezett alakját Laplace–transzformáljuk és a Laplace–transzformáltat a $z = -\mathrm{i}\omega+\eta$ helyen vesszük, ahol $\omega > 0$ valós és $\eta \to 0^+$ valós. Így ún. féloldali Fourier–transzformáltakat kapunk és ω–t mint körfrekvenciát interpretálhatjuk. Bevezetve a külső tér

$$h_\alpha(\omega) \quad = \quad \int_{t_0}^{\infty} dt h_\alpha(t) e^{\mathrm{i}\omega t-\eta t} \tag{2.87}$$

és a dinamikai válasz

$$\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(\omega) \quad = \quad \int_{t_0}^{\infty} dt \delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) e^{\mathrm{i}\omega t-\eta t} \tag{2.88}$$

féloldali Fourier–transzformáltjait, közöttük a következő algebrai összefüggést találjuk:

$$\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(\omega) \quad = \quad \sum_\alpha h_\alpha(\omega)\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega), \tag{2.89}$$

ahol

$$\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega) \quad = \quad \int_0^{\infty} \varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) e^{\mathrm{i}\omega t-\eta t} \tag{2.90}$$

az ún. *dinamikai szuszceptibilitás*, amely megadja, hogy adott frekvenciájú külső tér egységnyi megváltozására mekkora változás következik be valamely fizikai mennyiség ugyanilyen frekvenciájú módusában.

A dinamikai szuszceptibilitás is kifejezhető a perturbálatlan egyensúlyi rendszerben jelenlevő fluktuációkkal:

$$\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega) \quad = \quad \beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha \left| \frac{\hat{L}}{\hat{L}+\omega+\mathrm{i}\eta}\delta\mathcal{F}\right.\right)_{h=0} \tag{2.91}$$

Az utóbbi egyenlőséget úgy látjuk be, hogy a válaszfüggvény

$$\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t) \quad = \quad -\mathrm{i}\beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha\left|\hat{L}e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\delta\mathcal{F}\right.\right)_{h=0} \tag{2.92}$$

alakját behelyettesítjük a dinamikai szuszceptibilitást definiáló összefüggésbe:

$$\begin{aligned}\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega) \quad &= \quad -\mathrm{i}\beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha\left|\int_0^{\infty} dt\hat{L}e^{\mathrm{i}\hat{L}t}e^{\mathrm{i}\omega t-\eta t}\delta\mathcal{F}\right.\right)_{h=0} \\ &= \quad \beta\left(\delta\mathcal{M}_\alpha\left|\frac{\hat{L}}{\hat{L}+\omega+\mathrm{i}\eta}\delta\mathcal{F}\right.\right)_{h=0}.\end{aligned} \tag{2.93}$$

A dinamikai szuszceptibilitás valós és képzetes részének fizikai jelentését akkor látjuk világosan, ha megvizsgáljuk a $t = 0$ pillanatban bekapcsolt periódikus

$$h(t) = h_0 \sin(\omega_0 t) \tag{2.94}$$

külső térre adott lineáris választ:

$$\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) = h_0 \int_0^t dt' \sin(\omega_0(t-t'))\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t'). \tag{2.95}$$

A bekapcsolási tranziensek véges τ_R relaxációs idő alatt lecsengenek és a válaszfüggvény az integrandusban az oszcilláló külső térhez képest lassú változásúvá válik. Ezért ha $t \gg \tau_R$, akkor az integrál felső határát vehetjük végtelennek, hiszen ilyenkor az integrálhoz a $t' > t$ tartomány gyakorlatilag nem ad járulékot. Ekkor

$$\begin{aligned}\delta\langle\hat{\mathcal{F}}\rangle(t) &\approx h_0 \int_0^\infty dt' \sin(\omega_0(t-t'))\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t') \\ &= h_0 \sin(\omega_0 t) \int_0^\infty dt' \cos(\omega_0 t')\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t') \\ &- h_0 \cos(\omega_0 t) \int_0^\infty dt' \sin(\omega_0 t')\varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t') \\ &= h_0 \left(\mathrm{Re}\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega_0)\sin(\omega_0 t) - \mathrm{Im}\chi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(\omega_0)\cos(\omega_0 t)\right).\end{aligned} \tag{2.96}$$

Látjuk, hogy a tranziensek lecsengése utáni stacionárius állapotban a dinamikai szuszceptibilitás valós része a dinamikai válasznak a perturbációval azonos fázisban lévő tagját, annak amplitudóját, határozza meg. A dinamikai szuszceptibilitás képzetes része ugyanakkor a dinamikai válasz perturbációhoz képest 180^o fáziseltolódásban levő tagjának az amplitúdóját szabja meg.

A fejezetet a dinamikai szuszceptibilitásra vonatkozó néhány fontos összefüggéssel zárjuk:

- Ha felhasználjuk a komplex függvénytanból ismert

  $$\frac{1}{x \pm \mathrm{i}\eta} = \mathrm{Pr}\frac{1}{x} \mp \mathrm{i}\pi\delta(x) \tag{2.97}$$

  összefüggést, akkor a dinamikai szuszceptibilitást felbonthatjuk az alábbi módon:

  $$\chi_{\mathcal{M}\mathcal{F}} = \chi'_{\mathcal{M}\mathcal{F}} + \mathrm{i}\chi''_{\mathcal{M}\mathcal{F}}, \tag{2.98}$$

  ahol

  $$\chi'_{\mathcal{M}\mathcal{F}} = \beta\left(\delta\mathcal{M}\left|\hat{L}\mathrm{Pr}\frac{1}{\hat{L}+\omega}\delta\mathcal{F}\right.\right), \tag{2.99}$$

  $$\begin{aligned}\chi''_{\mathcal{M}\mathcal{F}} &= -\beta\pi\left(\delta\mathcal{M}\left|\delta(\hat{L}+\omega)\hat{L}\delta\mathcal{F}\right.\right) \\ &= \beta\pi\omega\left(\delta\mathcal{M}\left|\delta(\hat{L}+\omega)\delta\mathcal{F}\right.\right).\end{aligned} \tag{2.100}$$

Ez általában nem egyezik meg a valós és képzetes részekre történő felbontással, kivéve azt az esetet, amikor $\hat{\mathcal{F}} = \hat{\mathcal{M}}$, ekkor

$$\chi''_{\mathcal{M}\mathcal{M}} = \mathrm{Im}\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}, \qquad \chi'_{\mathcal{M}\mathcal{M}} = \mathrm{Re}\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}. \tag{2.101}$$

- Annak következtében, hogy a válasz és a külső térnek az azt kiváltó változása egymással kauzális kapcsolatban vannak, érvényes az ún. *Kramers–Kronig-reláció*:

$$\chi'_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathrm{Pr}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}-\omega} d\tilde{\omega}, \tag{2.102}$$

$$\chi''_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\omega) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{Pr}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}-\omega} d\tilde{\omega}. \tag{2.103}$$

A kauzalitást az fejezi ki, hogy a dinamikai szuszceptibilitás a válaszfüggvénynek *féloldalas* Fourier–transzformáltja. Mivel a válaszfüggvény korlátos is, azért a

$$\chi(z) = \int_0^{\infty} dt \varphi(t) e^{izt} \tag{2.104}$$

függvény a felső z komplex félsíkon holomorf ($\mathrm{Im}z > 0$). Ekkor alkalmazhatjuk a Cauchy-integrált egy olyan zárt görbére, amelynek C_0 ága a valós tengellyel párhuzamos és $-\infty + \mathrm{i}\bar{\eta}$ felől halad $\infty + \mathrm{i}\bar{\eta}$ felé ($\bar{\eta} \to 0^+$), és a felső félsíkon a C_1 végtelen sugarú félkörrel zárul:

$$\begin{aligned} \chi(z) &= \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{C_0+C_1} d\bar{z}\frac{\chi(\bar{z})}{\bar{z}-z} \\ &= \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{C_0} d\bar{z}\frac{\chi(\bar{z})}{\bar{z}-z}, \end{aligned} \tag{2.105}$$

ha $\chi(z)$ $|z| \to \infty$ esetén elég gyorsan tart zérushoz. Vegyük ezt az egyenlőséget a $z = \omega + \mathrm{i}\eta$ helyen és írjuk az integrálási változót $\bar{z} = \bar{\omega} + \mathrm{i}\bar{\eta}$ alakba, ekkor

$$\chi(\omega + \mathrm{i}\eta) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega}\frac{\chi(\bar{\omega}+\mathrm{i}\bar{\eta})}{\bar{\omega}-\omega-\mathrm{i}(\eta-\bar{\eta})}. \tag{2.106}$$

Itt $\eta - \bar{\eta} \to 0^+$, s így az (**??**) azonosságot alkalmazva:

$$\chi(\omega) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\mathrm{Pr}\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega}\frac{\chi(\bar{\omega})}{\bar{\omega}-\omega} + \frac{1}{2}\chi(\omega), \tag{2.107}$$

ahonnan

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\pi\mathrm{i}}\mathrm{Pr}\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega}\frac{\chi(\bar{\omega})}{\bar{\omega}-\omega}. \tag{2.108}$$

A (**??**) felbontást elvégezve innen már leolvashatjuk a Kramers-Kronig-relációkat.

- A dinamikai szuszceptibilitás segítségével kifejezhetjük a rendszerben a külső terek hatására időegység alatt disszipálódott energiát. Véges időintervallumban ható külső terek munkája adiabatikus rendszeren:

$$A = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\alpha\alpha'} h_\alpha(\omega) h^*_{\alpha'}(\omega)\omega\chi''_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{M}_{\alpha'}}(\omega) \geq 0. \tag{2.109}$$

Itt feltettük, hogy a külső terek a (t_0, t_1) véges intervallumban hatnak, értékük a többi időpillanatokban zérus. Periódikus

$$h_\alpha(t) \;=\; h_{0\alpha} \sin(\omega_0 t) \tag{2.110}$$

külső terek esetén az adiabatikus rendszeren időegység alatt átlagosan végzett munka (átlagos teljesítmény):

$$\bar{W} \;=\; \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_0} dt \frac{dA}{dt} = \frac{1}{2} h_{0\alpha'} h_{0\alpha} \omega_0 \mathrm{Im}\chi_{\alpha'\alpha}. \tag{2.111}$$

A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel következtében a külső tereknek adiabatikus (hőszigetelt) rendszeren végzett munkája nem negatív. Ezért a disszipálódott energia minden esetben pozitív.

Először a munka kifejezését látjuk be. Induljunk ki a Hamilton-operátor

$$\hat{\mathcal{H}} \;=\; \hat{\mathcal{H}}_0 - \hat{\mathcal{M}}_\alpha h^*_\alpha + \frac{1}{2} \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} h^*_\alpha h_{\alpha'} + \mathcal{O}(h^3) \tag{2.112}$$

alakjából, ahol

$$\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} \;=\; \left. \frac{\partial^2 \hat{\mathcal{H}}}{\partial h^*_\alpha \partial h_{\alpha'}} \right|_{h=0} . \tag{2.113}$$

A Hamilton-operátor a külső tereken keresztül explicit időfüggést tartalmaz,

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial t} \;=\; -\hat{\mathcal{M}}_\alpha \dot{h}^*_\alpha + \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} \dot{h}^*_\alpha h_{\alpha'} . \tag{2.114}$$

A külső tereknek az adiabatikus rendszeren időegység alatt végzett munkája:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(t, t_0) \;&=\; \left\langle \left(\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial t} \right) \right\rangle \\ &=\; -\langle \hat{\mathcal{M}}_\alpha \rangle \dot{h}^*_\alpha + \langle \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} \rangle_\beta \dot{h}^*_\alpha h_{\alpha'} + \mathcal{O}(h^3), \end{aligned} \tag{2.115}$$

ahol

$$\langle \hat{\mathcal{M}}_\alpha \rangle \;=\; \langle \hat{\mathcal{M}}_\alpha \rangle_\beta + \delta \langle \hat{\mathcal{M}}_\alpha \rangle(t) + \mathcal{O}(h^2), \tag{2.116}$$

és $\langle \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} \rangle_\beta$-et a termikus egyensúlyban levő perturbálatlan rendszer sűrűségoperátorával számolhatjuk, ha a munka kifejezését csak a külső terekben másodrendű tagokkal bezárólag vizsgáljuk. A teljesítmény fenti kifejezését integráljuk a véges (t_0, t) időintervallumra, hogy megkapjuk a munkát:

$$\begin{aligned} A(t, t_0) \;&=\; \int_{t_0}^{t} dt' \frac{d}{dt'} A(t', t_0) \\ &=\; -\int_{t_0}^{t} dt' \langle \hat{\mathcal{M}}_\alpha \rangle \dot{h}^*_\alpha + \left. \frac{1}{2} \langle \hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'} \rangle_\beta h^*_\alpha h_{\alpha'} \right|_{t_0}^{t} . \end{aligned} \tag{2.117}$$

Vezessük be a külső terek és a hozzájuk tartozó általános erők egyensúlyi értéktől való eltéréseinek Fourier–felbontását:

$$h_\alpha(t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' h_\alpha(\omega') e^{-i\omega' t'}, \tag{2.118}$$

$$\dot{h}^*_\alpha(t') = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' h^*_\alpha(\omega')\omega' e^{-i\omega' t'}, \tag{2.119}$$

$$\delta\langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle(t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \delta\langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle(\omega') e^{-i\omega' t'}, \tag{2.120}$$

ahol

$$\delta\langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle(\omega') = \sum_{\alpha'} \chi_{\mathcal{M}_{\alpha'}\mathcal{M}_\alpha}(\omega) h_{\alpha'}(\omega). \tag{2.121}$$

Ezeket behelyettesítjük a munka képletébe:

$$\begin{aligned} A(t,t_0) &= -\frac{1}{2\pi}\int_{t_0}^{t} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\alpha\alpha'} \chi_{\mathcal{M}_{\alpha'}\mathcal{M}_\alpha}(\omega) h_{\alpha'}(\omega) e^{-i\omega t'} \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega' h^*_\alpha(\omega')\omega' e^{i\omega' t'} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'} \langle\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'}\rangle h_\alpha(t') h^*_{\alpha'}(t')\Big|_{t_0}^{t}. \end{aligned} \tag{2.122}$$

Tegyük fel, hogy a külső terek csak a (t_0, t) véges időintervallumban hatnak. Ekkor az utolsó tag zérus és az első tagban az idő szerinti integrálás határait $-\infty$-nek és $+\infty$-nek vehetjük. Az idő szerinti integrálás ekkor $2\pi\delta(\omega-\omega')$ tényezőt eredményez. Ezért az ω' szerinti integrált elvégezhetjük, és az eredmény:

$$A(t,t_0) = -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\alpha\alpha'} \omega \chi_{\mathcal{M}_{\alpha'}\mathcal{M}_\alpha}(\omega) h_{\alpha'}(\omega) h^*_\alpha(\omega)\omega. \tag{2.123}$$

Mivel a munka valós, ezért a fenti kifejezés egyenlő a komplex konjugáltjával. Felhasználva, hogy $\chi_{\alpha\alpha'}(\omega) - \chi^*_{\alpha'\alpha}(\omega) = 2i\chi''_{\alpha\alpha'}(\omega)$, írhatjuk, hogy

$$A(t,t_0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\alpha\alpha'} \omega \chi''_{\alpha\alpha'} h^*_{\alpha'}(\omega) h_\alpha(\omega). \tag{2.124}$$

Formálisan a munka kifejezése nem tartalmazza az időintervallum hosszát, amely alatt a külső terek hatnak. Ez azonban csak látszat, mert a Fourier–komponensek amplitúdói természetesen ettől is függnek.

Megjegyezzük, hogy periódikus

$$h_\alpha(t) = h_{0\alpha}\sin(\omega_0 t) \tag{2.125}$$

külső tér esetén a korábban kapott

$$\delta\langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle(t') = \sum_{\alpha'} h_{0\alpha'}\left(\mathrm{Re}\chi_{\alpha'\alpha}(\omega_0)\sin(\omega_0 t') - \mathrm{Im}\chi_{\alpha'\alpha}(\omega_0)\cos(\omega_0 t')\right), \tag{2.126}$$

összefüggést figyelembe véve kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}A(t,t_0) &= -\sum_{\alpha}\langle\hat{\mathcal{M}}_\alpha\rangle_\beta h_{0\alpha}\omega_0\cos(\omega_0 t) \\ &- \sum \alpha\alpha' h_{0\alpha'}\left(\mathrm{Re}\chi_{\alpha'\alpha}(\omega_0)\sin(\omega_0 t') - \mathrm{Im}\chi_{\alpha'\alpha}(\omega_0)\cos(\omega_0 t')\right) h_{0\alpha}\omega_0\cos(\omega_0 t) \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'}\langle\hat{\mathcal{Q}}_{\alpha\alpha'}\rangle_\beta h_{0\alpha} h_{0\alpha'}\omega_0\sin(\omega_0 t')\cos(\omega_0 t')\Big|_{t_0}^{t} \end{aligned} \tag{2.127}$$

Képezzük ennek egy periódusidőre vett átlagát, ami az időegység alatt átlagosan disszipálódott energia:

$$\bar{W} = \frac{\omega_0}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega_0} dt\frac{dA}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\alpha'} h_{0\alpha'}h_{0\alpha}\omega_0 \mathrm{Im}\chi_{\alpha'\alpha}. \tag{2.128}$$

Miután megkaptuk véges időintervallumban ható külső tér ill. periódikus külső tér munkája nyomán az adiabatikus (hőszigetelt) rendszerben disszipálódott energiát, most megmutatjuk, hogy ez nem negatív a dinamikai folyamatokra vonatkozó II. főtétel következtében. A rendszer a t_0 pillanatban egyensúlyban van, majd a külső terek hatnak és azok kikapcsolása után a rendszer egy másik egyensúlyi állapotban lesz. Az egyensúlyi állapotokat meghatározott számú makroszkopikus jellemző kimerítően jellemzi. Ezért a rendszer kezdeti és végső egyensúlyi állapotához ugyanaz az elégséges megfigyelési tartozik. Alkalmazhatjuk tehát a dinamikai folyamatok második főtételét entrópia alatt ehhez a változatlan elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópiát értve. Makroszkopikus egyensúlyi rendszer esetén az elégséges megfigyelési szint annyi mennyiséget tartalmaz, amennyi a rendszer termodinamikai szabadsági foka. Megválasztásuk közömbös, hiszen termodinamikai egyensúlyban a különböző statisztikus sokaságok egyenértékűek, s így ugyanahhoz az entrópiához vezetnek. Az egyensúlyi makroszkopikus rendszer elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópiája ilymódon egyúttal a termodinamikai entrópia is. A dinamikai folyamatokra vonatkozó második főtétel azt mondja, hogy a mindenkori (esetünkben változatlan) elégséges megfigyelési szinthez tartozó entrópia nem csökkenhet. Ha rendszer pozitív hőmérsékletű, akkor a belső energiája az entrópia monoton növekvő függvénye. Ez azt jelenti, hogy a végállapot belső energiája nem lehet kisebb mint a kezdeti állapoté. Mivel a rendszer hőszigetelt, azért tehát a külső terek munkája nem lehet negatív.

- Az *első fluktuációs–disszipációs tétel* kimondja, hogy a dinamikai szuszceptibilitás ,,képzetes" része, χ'' egyszerre határozza meg,
  - hogy a külső tér változása során mennyi munkát végez a hőszigetelt rendszeren, és
  - hogy a zárt egyensúlyi rendszer egyensúlyi fluktuációi között milyen korrelációk vannak.

  A tétel első állítását már az előző pontban beláttuk és meg is adtuk a külső tér munkája és a dinamikai szuszceptibilitás közötti összefüggést. A tétel második állítását a következőképpen látjuk be. Az egyensúlyi rendszerben valamely fizikai mennyiség fluktuációján a

$$\delta\hat{\mathcal{F}}(t) = \hat{\mathcal{F}}(t) - \langle\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta \hat{1} = e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\delta\hat{\mathcal{F}} \tag{2.129}$$

operátor egyensúlyi várható értékét értjük. Ez a definíció szerint azonosan nulla:

$$\langle\delta\hat{\mathcal{F}}\rangle_\beta = 0. \tag{2.130}$$

Nem tűnik el azonban általában az egyensúlyi fluktuációk korrelációs függvénye:

$$\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\hat{\mathcal{F}}(t)\rangle_\beta. \tag{2.131}$$

Nyilvánvalóan, ha az $\mathcal{M}$ mennyiség fluktuációja a $t = 0$ pillanatban és az $\mathcal{F}$ mennyiség fluktuációja a t pillanatban egymástól teljesen függetlenek lennének, akkor a korrelációs függvény szorzat alakot öltene, és azonosan nulla lenne,

$$\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\hat{\mathcal{F}}(t)\rangle_\beta = \langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger\rangle_\beta \langle \delta\hat{\mathcal{F}}(t)\rangle_\beta = 0. \tag{2.132}$$

Ha ez nincsen így, akkor a két mennyiség nem egymástól függetlenül fluktuál, és korrelációjukat jellemzi a korrelációs függvény zérustól való eltérése.

Megmutatjuk, hogy a korrelációs függvény Fourier–transzformáltja az egyes fizikai mennyiségek *spektrális amplitúdói* szorzatának egyensúlyi várható értéke:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\hat{\mathcal{F}}(t)\rangle_\beta e^{\mathrm{i}\omega t} = \langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)\cdot \delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\rangle_\beta, \tag{2.133}$$

ahol a spektrális amplitúdók definíció szerint

$$\begin{aligned} \delta\hat{\mathcal{F}}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}}\int_0^\tau dt \delta\hat{\mathcal{F}}(t) e^{\mathrm{i}\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}}\int_0^\tau e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\delta\hat{\mathcal{F}} e^{\mathrm{i}\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \frac{e^{\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)\tau}-1}{\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)}\delta\hat{\mathcal{F}}, \end{aligned} \tag{2.134}$$

$\tau \to \infty$ és hasonló összefüggés definiálja $\delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)$–t.

Használjuk fel, hogy

$$\lim_{\tau\to\infty} \frac{\sin(\tau x)}{\pi x} = \delta(x), \tag{2.135}$$

ekkor azonos átalakítással:

$$\begin{aligned} \langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)\cdot \delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\rangle_\beta &= \tau\frac{1}{2\pi}\left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \frac{e^{-\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)\tau}-1}{-\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)} \frac{e^{\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)\tau}-1}{\mathrm{i}(\hat{L}_0+\omega)}\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\ &= \tau\frac{1}{2\pi}\left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \frac{\sin^2\frac{(\hat{L}_0+\omega)\tau}{2}}{\left(\frac{(\hat{L}_0+\omega)\tau}{2}\right)^2}\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\ &= \frac{1}{2}\left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\left(\frac{\hat{L}_0+\omega}{2}\right)\cdot \hat{1}\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\ &= \left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\left(\hat{L}_0+\omega\right)\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \delta\hat{\mathcal{F}}(t)\rangle_\beta e^{\mathrm{i}\omega t}. \end{aligned} \tag{2.136}$$

Ezekután belátjuk, hogy a spektrális amplitúdók szorzatának egyensúlyi várható értéke kifejezhető (arányos) a megfelelő fizikai mennyiségekre vonatkozó dinamikai szuszceptibilitás $\chi''_{\mathcal{MF}}(\omega)$ részével. Alakítsuk át azonosan a dinamikai szuszceptibilitás szóbanforgó részét:

$$\begin{aligned}
\chi''_{\mathcal{MF}}(\omega) &= \beta\omega\pi(\delta\hat{\mathcal{M}}|\delta(\hat{L}_0+\omega)\delta\hat{\mathcal{F}}) = \frac{\beta\omega}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dt \left(\delta\hat{\mathcal{M}}\left| e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\delta\hat{\mathcal{F}}\right.\right) e^{\mathrm{i}\omega t} \\
&= \frac{\beta\omega}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \frac{\hat{1}-e^{-\beta\hbar\hat{L}_0}}{\beta\hbar\hat{L}_0} e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta e^{\mathrm{i}\omega t} \\
&= \beta\omega\pi \left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger \frac{e^{-\beta\hbar\omega}-1}{\beta\hbar\omega}\delta(\hat{L}_0+\omega)\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\
&= \frac{\pi}{\hbar}(e^{-\beta\hbar\omega}-1)\left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger\delta(\hat{L}_0+\omega)\delta\hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta \\
&= \frac{\pi}{\hbar}(e^{-\beta\hbar\omega}-1)\left\langle \delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)\cdot\delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\right\rangle_\beta . \qquad (2.137)
\end{aligned}$$

(A második sorban felhasználtuk a (**??**) összefüggést.)

A fentieket egybevetve az első fluktuációs–disszipációs tétel második állítását a következő alakban kapjuk:

$$\langle\delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)\cdot\delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\rangle_\beta = \frac{\hbar}{\pi\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)}\chi''_{\mathcal{MF}}(\omega). \qquad (2.138)$$

Hasonlóan kaphatjuk az alábbi összefüggést is:

$$\langle\delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\cdot\delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega)\rangle_\beta = -\frac{\hbar}{\pi\left(e^{-\beta\hbar\omega}-1\right)}\chi''_{\mathcal{MF}}(\omega). \qquad (2.139)$$

A két egyenletet összeadva a következő szimmetrikus alakot kapjuk:

$$\frac{1}{2}\left\langle\left\{\delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger(\omega),\delta\hat{\mathcal{F}}(\omega)\right\}\right\rangle_\beta = \frac{E(\beta,\omega)}{\pi\omega}\chi''_{\mathcal{MF}}(\omega), \qquad (2.140)$$

ahol

$$E(\beta,\omega) = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \ \xrightarrow[1/\beta\gg\hbar\omega]{}\ \frac{1}{\beta} = k_B T. \qquad (2.141)$$

Végezetül a külső terek ω frekvenciájú komponenseinek munkája a hőszigetelt rendszeren az alábbi összefüggésben van a zárt rendszer egyensúlyi fluktuációival:

$$A(\omega) = \sum_{\alpha\alpha'}\frac{\omega^2}{4E(\beta,\omega)}\left\langle\left\{\delta\hat{\mathcal{M}}^\dagger_\alpha(\omega),\delta\hat{\mathcal{M}}_{\alpha'}(\omega)\right\}\right\rangle_\beta h^*_\alpha(\omega)h_{\alpha'}(\omega). \qquad (2.142)$$

Ez az első fluktuációs–disszipációs tétel egyenlet–alakja.

æ

2.6.3. Példa: Váltakozó áram lineáris vezetőben

(Iványi Tibor, Szabó Zsolt)

Tekintsünk egy a z tengely mentén elhelyezkedő l hosszúságú lineáris vezetőt, amelynek végeire a $t = 0$ pillanatban váltakozó $U_0 \sin(\omega_0 t)$ feszültséget kapcsolunk. Ekkor a vezetőben az elektromos térerősség:

$$\mathcal{E}_z(t) \;=\; \mathcal{E}_0 \sin(\omega_0 t) = \frac{U_0}{l} \sin(\omega_0 t), \qquad \text{ha} \qquad t \geq 0. \tag{2.143}$$

Legyen a vezető Hamilton-operátora

$$\hat{\mathcal{H}}(t=0) = \hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{r}} + \hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{e}} + \hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{r-e}} + \hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{e-e}}, \tag{2.144}$$

ahol a jobb oldalon az egyes tagok rendre az atomok rácsának Hamilton–operátora, az elektronok kinetikus energia–operátora, az elektron–rács kölcsönhatás és az elektron–elektron kölcsönhatás operátora. Ha bekapcsoljuk a külső teret, akkor a rendszer Hamilton–operátora kiegészül egy további taggal, ami az elektronok potenciális energiája a külső elektromos térben:

$$\hat{\mathcal{H}}(t) \;=\; \hat{\mathcal{H}}_0 - \sum_{a=1}^{N} q\mathcal{E}_z(t)\hat{z}_a \tag{2.145}$$

(N az elektronok száma, q az elektronok töltése, $\hat{z}_a$ az a–adik elektron helykoordináta–operátora).

Az alábbiakban kiszámoljuk a dinamikai szuszceptibilitást. Belátjuk a differenciális Ohm–törvényt, és kiszámoljuk az időegység alatt átlagosan a vezetőben disszipálódott teljesítményt.

Vezessük be a külső térhez tartozó általános erő operátorát,

$$\hat{\mathcal{M}} \;=\; -\left.\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(t)}{\partial \mathcal{E}_z}\right|_0 = \sum_{a=1}^{N} q\hat{z}_a, \tag{2.146}$$

ami pontosan az elektromos dipólmomentum operátora, és az egyensúlyi rendszer kanonikus sűrűség–operátorát,

$$\hat{\mathcal{R}}_\beta \;=\; \hat{\mathcal{R}}_\beta(t=0) = \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}}{\mathrm{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}_0}\right)}. \tag{2.147}$$

A rendszernek a külső elektromos térre adott lineáris válaszát az áramsűrűségben keressük, amelynek operátora:

$$\hat{j}_z \;=\; \sum_{a=1}^{N} q\delta(z-z_a)\dot{\hat{z}}_a = \sum_{a=1}^{N} \frac{q}{m}\delta(z-z_a)\hat{p}_a, \tag{2.148}$$

ahol $\hat{p}_a$ az a–adik elektron impulzusának operátora és m az elektron tömege.

Az áramsűrűséget az általános erőhöz és az áramerősséghez tartozó $\varphi_{\mathcal{M}j}(t)$ lineáris válaszfüggvény határozza meg. Ez definíció szerint:

$$\begin{aligned}
\varphi_{\mathcal{M}j}(t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\hat{\mathcal{M}}, e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\hat{j}_z\right]\right\rangle_\beta \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\sum_{a=1}^{N} q\hat{z}_a, e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\sum_{b=1}^{N}\frac{q}{m}\delta(z-z_b)\hat{p}_b\right]\right\rangle_\beta \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\sum_{a,b=1}^{N}\frac{q^2}{m}\left[\hat{z}_a, \delta(z-z_b(t))\hat{p}_b(t)\right]\right\rangle_\beta \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\sum_{a,b=1}^{N}\frac{q^2}{m}\delta(z-z_b(t))\left[\hat{z}_a, \hat{p}_b(t)\right]\right\rangle_\beta .
\end{aligned} \tag{2.149}$$

A továbbiakhoz szükségünk van az itt szereplő kommutátor explicit alakjára. Itt most közelítő feltevéssel élünk: *elhanyagoljuk az elektron és a szilárdtest rácsa közti és az elektronok közti kölcsönhatást.* Ekkor

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{r}} + \hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{e}}, \qquad \text{ahol} \qquad \hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{e}} = \sum_{a=1}^{N}\frac{\hat{p}_a^2}{2m}, \tag{2.150}$$

és

$$\begin{aligned}
\hat{p}_b(t) &= e^{\mathrm{i}\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar}\hat{p}_b e^{-\mathrm{i}\hat{\mathcal{H}}_0 t/\hbar} = e^{\mathrm{i}\hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{e}} t/\hbar}\hat{p}_b e^{-\mathrm{i}\hat{\mathcal{H}}_0^{\mathrm{e}} t/\hbar} \\
&= \hat{p}_b,
\end{aligned} \tag{2.151}$$

úgyhogy a keresett kommutátor:

$$[\hat{z}_a, \hat{p}_b(t)] = [\hat{z}_a, \hat{p}_b] = -\delta_{ab}\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\hat{1}. \tag{2.152}$$

Helyettesítsük ezt be a lineáris válaszfüggvény korábbi kifejezésébe:

$$\begin{aligned}
\varphi_{\mathcal{M}j} &= \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\sum_{a,b=1}^{N}\frac{q^2}{m}\delta(z-z_b(t))\delta_{ab}\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right\rangle_\beta \\
&= \frac{q^2}{m}\left\langle\sum_{a=1}^{N}\delta(z-z_a(t))\right\rangle_\beta \\
&= \frac{q^2}{m}n_0,
\end{aligned} \tag{2.153}$$

ha feltesszük, hogy a vezetőben eredetileg az elektronok egyensúlyban vannak és egyenletes a vonalmenti sűrűségük:

$$n(z) \quad = \quad \left\langle \sum_{a=1}^{N} \delta(z - z_a(t)) \right\rangle_\beta \equiv n_0. \tag{2.154}$$

A vonalmenti elektronsűrűséget az

$$n_0 l = \int_0^l dz n(z) = \int_0^l dz \left\langle \sum_{a=1}^{N} \delta(z - z_a(t)) \right\rangle_\beta = N \tag{2.155}$$

egyenlet határozza meg. Vegyük észre, hogy a lineáris válaszfüggvény független az időtől.

Következő lépésként meghatározzuk az általános erőhöz és az áramsűrűséghez tartozó dinamikai szuszceptibilitást:

$$\begin{aligned}\chi_{\mathcal{M}j} &= \int_0^\infty dt \varphi_{\mathcal{M}j}(t) e^{\mathrm{i}\omega t - \eta t} = \frac{q^2}{m} n_0 \int_0^\infty dt e^{\mathrm{i}(\omega + \mathrm{i}\eta)t} \\ &= \mathrm{i}\frac{q^2 n_0}{m}\frac{1}{\omega + \mathrm{i}\eta} \\ &= \mathrm{i}\frac{q^2 n_0}{m}\frac{\omega - \mathrm{i}\eta}{\omega^2 + \eta^2}.\end{aligned} \tag{2.156}$$

Innen

$$\mathrm{Re}\chi_{\mathcal{M}j}(\omega) \quad = \quad \frac{q^2 n_0}{m}\frac{\eta}{\omega^2 + \eta^2} \to 0, \tag{2.157}$$

$$\mathrm{Im}\chi_{\mathcal{M}j}(\omega) \quad = \quad \frac{q^2 n_0}{m}\frac{\omega}{\omega^2 + \eta^2} \to \frac{q^2 n_0}{m}\frac{1}{\omega}. \tag{2.158}$$

A bekapcsolási tranziensek lecsengése után periódikusan változó áramsűrűséget kapunk, amely a térerősséghez képest 90^0–os fáziseltolódásban van,

$$\begin{aligned}\delta\langle\hat{j}_z\rangle(t) &\approx \frac{U_0}{l}\frac{q^2 n_0}{m}\left(\frac{\eta}{\omega_0^2 + \eta^2}\sin(\omega_0 t) - \frac{\omega_0}{\omega_0^2 + \eta^2}\cos(\omega_0 t)\right) \\ &\to -\frac{U_0}{l}\frac{q^2 n_0}{m}\frac{\omega_0}{\omega_0^2 + \eta^2}\cos(\omega_0 t),\end{aligned} \tag{2.159}$$

mert a dinamikai szuszceptibilitás tisztán képzetes. A vezető csak kapacitív és induktív ellenállással rendelkezik, ohmikussal nem, mert elhanyagoltuk az elektronok és a rács közötti kölcsönhatást.

Végezetül meghatározzuk az időegység alatt átlagosan disszipálódott energiát. Ehhez szükségünk van az általános erő – általános erő mennyiségpárhoz tartozó dinamikai szuszceptibilitásra. Megint először a megfelelő válaszfüggvényt számoljuk ki:

$$
\begin{aligned}
\varphi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left\langle\left[\sum_{a=1}^{N} q\hat{z}_a, e^{\mathrm{i}\hat{L}_0 t}\sum_{b=1}^{N} q\hat{z}_b\right]\right\rangle_\beta \\
&= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}q^2\left\langle\sum_{a,b=1}^{N}\left[q\hat{z}_a, \hat{z}_b(t)\right]\right\rangle_\beta . \qquad (2.160)
\end{aligned}
$$

Az itt szereplő kommutátort impulzus–reprezentációban tudjuk könnyen kiszámolni:

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{z}_a, \hat{z}_b(t)\right] &= \left[\hat{z}_a, e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0^e t}\hat{z}_b e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\mathcal{H}}_0^e t}\right] \\
&= \left[\hat{z}_a, e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\hat{p}_b^2}{2m}t}\hat{z}_b e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\hat{p}_b^2}{2m}t}\right] \\
&= \left[\hat{z}_a, e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\hat{p}_b^2}{2m}t}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_b} e^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\hat{p}_b^2}{2m}t}\right] \\
&= \left[\hat{z}_a, \hat{z}_b + \frac{\hat{p}_b}{m}t\right] \\
&= -\frac{\delta_{ab}}{m}t\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\hat{1}. \qquad (2.161)
\end{aligned}
$$

Ezt behelyettesítve a keresett lineáris válaszfüggvény,

$$
\varphi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(t) = \frac{q^2}{m}n_0 l t, \qquad (2.162)
$$

és a keresett dinamikai szuszceptibilitás,

$$
\begin{aligned}
\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\omega) &= \frac{q^2}{m}n_0 l\int_0^\infty dt\; t e^{\mathrm{i}(\omega+\mathrm{i}\eta)t} \\
&= -\mathrm{i}\frac{q^2}{m}n_0 l\frac{d}{d\omega}\int_0^\infty dt e^{\mathrm{i}(\omega+\mathrm{i}\eta)t} \\
&= \frac{q^2}{m}n_0 l\frac{d}{d\omega}\left(\frac{1}{\omega+\mathrm{i}\eta}\right) \\
&= -\frac{q^2}{m}n_0 l\frac{1}{(\omega+\mathrm{i}\eta)^2} \\
&= -\frac{q^2}{m}n_0 l\frac{\omega^2-\mathrm{i}\eta}{\omega^4+\eta^2}. \qquad (2.163)
\end{aligned}
$$

Innen

$$
\mathrm{Im}\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\omega) = \frac{q^2}{m}n_0 l\frac{\eta}{\omega^4+\eta^2} \to 0, \qquad (2.164)
$$

ami meghatározza az időegység alatt átlagosan disszipálódott teljesítményt:

$$\begin{aligned}\bar{W} &= \frac{1}{2}\mathcal{E}_{z0}^2\omega_0 \mathrm{Im}\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(\omega_0) \\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{U_0}{l}\right)^2 \omega_0 \frac{q^2}{m} n_0 l \frac{\eta}{\omega_0^4} \to 0. \end{aligned} \qquad (2.165)$$

Mivel a vezetőnek nincsen ohmikus ellenállása, energiadisszipáció sincsen. Végül megjegyezzük, hogy a kapott kifejezés a helyes teljesítmény dimenzióval rendelkezik:

$$[\bar{W}] = \frac{\mathrm{J}^2}{\mathrm{m}^2}\left[\frac{N\omega_0^2}{m\omega_0^3}\right] = \mathrm{J}\frac{\mathrm{kg\ m^2 s^{-2}}}{\mathrm{m}^2}\frac{1}{\mathrm{kgs^{-1}}} = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}}. \qquad (2.166)$$

æ

2.7. Az egyensúlyból kicsit kitérített zárt rendszer relaxációja. A Mori–féle integro–differenciálegyenletek

A korábbiakban a fizikai rendszer gyenge perturbációra adott lineáris válaszát visszavezettük az egyensúlyi rendszer dinamikája által meghatározott válaszfüggvényre. Ezt fejezi ki a Kubo-formula. Azt vizsgáltuk, hogy az eredetileg egyensúlyban levő rendszer hogyan válaszol a gyenge külső beavatkozásra. Megtanultuk, hogy a rendszer válaszát az egyensúlyi fluktuációk időkorrelációja határozza meg. Ugyancsak ez szabja meg a külső terek munkája révén a rendszerben disszipálódott energiát.

Most más kérdést teszünk fel az egyensúlyi helyzettől való kicsiny eltéréssel kapcsolatban. Azt szeretnénk megtudni, hogy hogyan változnak időben a fizikai mennyiségek egy olyan rendszerben, amelyet a $t = 0$ kezdeti időpillanatban az egyensúlyitól kevéssé különböző állapotban állítottunk elő, és utána magára hagytunk. A folyamat során a rendszert zártnak feltételezzük (hőszigetelt és nem hatnak külső terek). Eljárásunk lényege az, hogy a Liouville–teret (azaz a fizikai mennyiségek halmazát) felbontjuk két altér direkt összegére (két diszjunkt részhalmaz egyesítésére). Az egyik alteret, $\mathcal{L}_{\mathcal{G}}$-t az jellemzi, hogy ide a fizikai mennyiségek kis–frekvenciás *lassú komponensei* tartoznak, míg – értelemszerűen – a rá ortogonális altérbe, $\mathcal{L}_{\mathcal{G}\perp}$–be a nagy–frekvenciás *gyors komponensek*. Annak eldöntésére, hogy mi a gyors és mi a lassú változás, bevezethetünk egy ω_c küszöb–frekvenciát. Az ennél nagyobb frekvenciájú komponensek gyorsak. A célunk a lassú komponensek időfüggésének meghatározása. A sokaságátlagolás elvégzése során a nagy–frekvenciás komponensektől részben teljesen meg fogunk szabadulni, feltételezve, hogy a gyorsan változó tagok várható értéke nulla. Másrészt, az olyan tagok, amelyekben lassú és gyors komponensek keverednek, befolyásolni fogják valamilyen módon a lassú változású mennyiségek időfüggését. A küszöb–frekvenciát mindig aszerint választjuk meg, hogy milyen annak a folyamatnak a jellemző időskálája, amelyet értelmezni akarunk. Nyilvánvaló, hogy adott ω_c küszöb esetén azokat a folyamatokat nem vizsgálhatjuk, amelyek karakterisztikus ideje lényegesen kisebb mint $1/\omega_c$.

Legyen $\mathcal{L}_{\mathcal{G}} = \{\hat{\mathcal{G}}_\mu\}$ azon fizikai mennyiségek tere, amelyekbe a lassú változású mennyiségek tartoznak, és $\hat{P}$ ennek az altérnek a projektora. Vezessük be a $\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}$ projektort, amely a gyors változású mennyiségek $\mathcal{L}_{\perp\mathcal{G}}$ alterére vetít. Heisenberg–képben a zárt rendszer dinamikáját a

$$\hat{\mathcal{G}}_\mu(t) \;=\; e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{\mathcal{G}}_\mu, \qquad \hat{\mathcal{G}}_\mu = \hat{\mathcal{G}}_\mu(t=0) \tag{2.167}$$

egyenletek írják le, és a várható értékeket a $\hat{\rho}(t = 0)$ – a jelen esetben nemegyensúlyi – sűrűségoperátorral kell képezni. Alkalmazzuk ezeket az egyenleteket azokra a fizikai mennyiségekre, amelyek a lassú változású mennyiségek alterének bázisát alkotják. A fenti egyenletek közelítés nélkül azonosan átalakíthatók az alábbi csatolt integro–differenciálegyeletekké, amelyek a *Mori-féle integro–differenciálegyenletek*:

$$\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t) \;=\; \mathrm{i}\sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(t)\Omega_{\nu\mu} - \int_0^t dt' \sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(t-t')\gamma_{\nu\mu}(t')dt' + \hat{f}_\mu(t). \qquad (2.168)$$

Itt az alábbi jelöléseket vezettük be:

- *hőmérsékletfüggő frekvencia–mátrix*:

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\Omega_{\nu\mu} &\equiv \sum_\rho g_{\nu\rho}(\mathcal{G}_\rho|\dot{\mathcal{G}}_\mu) = \sum_\rho g_{\nu\rho}(\mathcal{G}_\rho|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_\mu) \\ &= \frac{\mathrm{i}}{\beta\hbar}\sum_\rho g_{\nu\rho}\langle[\hat{\mathcal{G}}_\rho^\dagger, \hat{\mathcal{G}}_\mu]\rangle_\beta. \end{aligned} \qquad (2.169)$$

  Itt a $g_{\mu\nu}$ metrikát a

$$\sum_\rho g_{\mu\rho}(\mathcal{G}_\rho|\mathcal{G}_\nu) \;=\; \delta_{\mu\nu} \qquad (2.170)$$

  egyenlet definiálja. (Ha a fizikai mennyiségek operátorai hermitikusak, akkor $\mathrm{i}\Omega_{\mu\nu}$ valós.) A frekvencia–mátrix sajátértékei fogják adni a lassú változásokat megszabó kis frekvenciákat.

- *maradék–erő*:

$$\hat{f}_\mu(t) \;\equiv\; \mathrm{i}e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}t}\hat{Q}\hat{L}\hat{\mathcal{G}}_\mu = e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}t}\hat{f}_\mu \in \mathcal{L}_{\perp\mathcal{G}}, \qquad (2.171)$$

  ahol

$$\hat{f}_\mu \;=\; \hat{f}_\mu(t=0) = \mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\hat{\mathcal{G}}_\mu. \qquad (2.172)$$

  A maradék-erő így Mori–szorzat értelemben mindig merőleges a lassú változású mennyiségek alterére,

$$(f_\mu(t)|\mathcal{G}_\nu) \;=\; 0. \qquad (2.173)$$

  A felbontás tehát olyan, hogy a maradék–erő és a lassú változású mennyiségek teljesen korrelálatlanok. Ezért teljesen különböző lehet az időbeli változásuk skálája.

- *memória–mátrix*:

$$\gamma_{\nu\mu}(t) \;\equiv\; \sum_\rho g_{\nu\rho}(f_\rho|f_\mu(t)) \equiv \sum_\rho g_{\nu\rho}\ell_{\rho\mu}(t). \qquad (2.174)$$

  A memória–mátrixot a maradék–erő időkorrelációja határozza meg.

A bizonyításhoz felhasználjuk az alábbi azonosságot, amelyet a (??) azonosságból $-\hat{L}_0 \to \hat{L}_1$, $-\hat{L}_1 \to \hat{L}_2$ helyettesítéssel kapunk:

$$e^{\mathrm{i}(\hat{L}_1+\hat{L}_2)t} = \mathrm{i}\int_0^t dt' e^{\mathrm{i}(\hat{L}_1+\hat{L}_2)(t-t')}\hat{L}_2 e^{\mathrm{i}\hat{L}_1 t'} + e^{\mathrm{i}\hat{L}_1 t}. \tag{2.175}$$

Tetszőleges fizikai mennyiségre Heisenberg–képben:

$$\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t) = e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu, \qquad \dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu = \mathrm{i}\hat{L}\hat{\mathcal{G}}_\mu. \tag{2.176}$$

Szúrjunk be az evolúciós operátor után egy egységoperátort az $\hat{1} = \hat{P} + \hat{Q}$ alakban:

$$\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t) = e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{P}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu + e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{Q}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu. \tag{2.177}$$

Használjuk fel a jobb oldal második tagjában az (??) azonosságot:

$$\begin{aligned}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t) &= e^{\mathrm{i}\hat{L}t}\hat{P}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu \\ &+ \mathrm{i}\int_0^t dt' e^{\mathrm{i}\hat{L}(t-t')}\hat{P}\hat{L}e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}t'}\hat{Q}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu \\ &+ e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}t}\hat{Q}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu.\end{aligned} \tag{2.178}$$

Mivel a $\{\hat{\mathcal{G}}_\mu\}$ mennyiségek bázist alkotnak, a lassú változású mennyiségek alterének projektor–operátora

$$\hat{P} = \sum_{\nu\rho} |\mathcal{G}_\nu) g_{\nu\rho} (\mathcal{G}_\rho| \tag{2.179}$$

alakba írható. A metrika azért szerepel, mert általában a bázis nem ortogonális. Helyettesítsük be $\hat{P}$ ezen alakját a (??) egyenlet jobb oldalába. Ekkor megkapjuk a Mori–féle integro-differenciálegyenleteket, és leolvashatjuk a frekvencia–mátrix, a memória–mátrix és a maradék–erő definícióját.

A Mori–féle integro–differenciálegyenlet jobb oldalának első tagja a $\{\mathcal{G}_\mu(t)\}$ fizikai mennyiségek periódikus oszcillációit írja le, ha a memória–mátrix és a maradék erő elhanyagolható. Ilyenkor

$$\begin{aligned}\hat{P}\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t) &= \mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{\mathcal{G}}_\mu = \mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\mathcal{G}}_\mu \\ &= \mathrm{i}\sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(t)\Omega_{\nu\mu}\end{aligned} \tag{2.180}$$

érvényes. Ha áttérünk olyan új $\hat{\mathcal{G}}'_\rho$ mennyiségekre, amelyekben mint bázisban a frekvencia–mátrix diagonális valamilyen Ω_ρ sajátértékekkel, akkor a sajátrezgéseket

$$\frac{d}{dt}\hat{\mathcal{G}}'_\rho(t) = \mathrm{i}\Omega_\rho\hat{\mathcal{G}}'_\rho(t) \tag{2.181}$$

egyenlet írja le.

A Mori–féle integro–differenciálegyenlet jobb oldalának második tagja a gyors változású komponensek időbeli korrelációjából adódó „emlékezetet” jelenti. Az

$$\ell_{\rho\mu}(t) = (f_\rho|f_\mu(t)) = \left(f_\rho\left|e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t}f_\mu\right.\right) \tag{2.182}$$

mátrix elemeinek féloldali Fourier–transzformáltját,

$$L_{\rho\mu}(\omega) \quad = \quad \int_0^\infty dt \left(f_\rho \left| e^{\mathrm{i}(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)t-\eta t} f_\mu \right.\right), \tag{2.183}$$

Onsager–Casimir–együtthatóknak nevezzük. A memória-mátrix Fourier-transzformáltja:

$$\gamma_{\nu\mu}(\omega) \quad = \quad \sum_\rho g_{\nu\rho} L_{\rho\mu}(\omega). \tag{2.184}$$

A Mori–féle egyenleteket felhasználhatjuk arra, hogy meghatározzuk a lassú változású $\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)$ mennyiségek termikus egyensúlyban felvett értékétől való eltérésének, azaz a

$$\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t) \quad = \quad \hat{\mathcal{G}}_\mu(t) - \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta \tag{2.185}$$

operátornak a várható értékét. Heisenberg–képben ezt a várható értéket a kezdeti, nem stacionárius $\hat{\rho}(t=0) = \hat{\rho}_0$ sűrűségoperátorral kell képezni:

$$\langle \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) \quad = \quad \mathrm{Sp}(\hat{\rho}(t=0)\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)). \tag{2.186}$$

Képezzük a Mori–féle egyenlet mindkét oldalának várható értékét a kezdeti sűrűségoperátorral:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) \quad &= \quad \frac{d}{dt}\mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0 \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)) = \frac{d}{dt}\mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0 \hat{\mathcal{G}}_\mu(t)) = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0 \dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu) \\ &= \quad \sum_\nu \mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0 \hat{\mathcal{G}}_\nu(t))\mathrm{i}\Omega_{\nu\mu} \\ &\quad\; - \int_0^t dt' \sum_\nu \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{G}}_\nu(t-t'))\gamma_{\nu\mu}(t') \\ &\quad\; + \mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0 \hat{f}_\mu(t)). \end{aligned} \tag{2.187}$$

Az egyenlet jobb oldalán is szeretnénk a $\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)$ operátort szerepeltetni. Ennek érdekében vegyük figyelembe az alábbiakat:

- Egyensúlyi rendszerben

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta \dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t)) \quad = \quad \frac{d}{dt}\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{\mathcal{G}}_\mu(t)) = 0. \tag{2.188}$$

- Egyensúlyi rendszerben a maradék–erő várható értéke nulla:

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{f}_\mu(t)) \quad = \quad 0. \tag{2.189}$$

Csakugyan a bal oldalon álló várható érték:

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{f}_\mu(t)) \quad &= \quad (1|f_\mu(t)) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta e^{\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t} \hat{f}_\mu\right) \\ &= \quad \left(e^{-\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}t} \cdot 1 \right| \left. f_\mu \right) = (1|f_\mu) = \mathrm{i}(1|\hat{Q}\hat{L}\mathcal{G}_\mu) \\ &= \quad -\mathrm{i}(\hat{L}\hat{Q}1|\mathcal{G}_\mu) = -\mathrm{i}(\hat{L}1|\mathcal{G}) = 0. \end{aligned} \tag{2.190}$$

Mindezeket figyelembe véve a Mori–féle egyenleteket az egyensúlyi eloszlással átlagolva az alábbi egyenletekre jutunk:

$$0 = \mathrm{i}\sum_\nu \langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle_\beta \Omega_{\nu\mu} - \sum_\nu \int_0^t dt' \langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle_\beta \gamma_{\nu\mu}(t'). \tag{2.191}$$

Vonjuk ki ezt a (??) egyenletekből. Ekkor az alábbi egyenleteket kapjuk:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) &= \sum_\nu \langle \delta\hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle(t)\mathrm{i}\Omega_{\nu\mu} \\ &- \int_0^t dt' \sum_\nu \langle \delta\hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle(t-t')\gamma_{\nu\mu}(t') + \langle \hat{f}_\mu \rangle(t).\end{aligned} \tag{2.192}$$

Ez az egyenletrendszer írja le a lassú változású fizikai mennyiségek egyensúlyi értéktől való eltérései révén a zárt rendszer relaxációját.

Az egyenletrendszer két lépés után válik alkalmassá tényleges számolásokra:

- Feltesszük, hogy a kezdeti $t = 0$ pillanatban $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{G}}_\mu\}$ elégséges megfigyelési szintet definiálnak, s így a kezdeti sűrűségoperátor az előítéletmentes becslés elve alapján kapott

$$\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}(t=0,\beta,\lambda) = \frac{\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\nu \lambda_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right\}}{\mathrm{Sp}\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\nu \lambda_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right\}} \tag{2.193}$$

  operátor (vö. az **A** függelékkel).

- Csak olyan kezdőállapotot vizsgálunk, ami a termikus egyensúlytól csak kicsit tér el, azaz amelynek sűrűségoperátora lineárisan közelíthető:

$$\hat{\rho}(t=0,\beta,\lambda) = \hat{\rho}(0,\beta,0) + \sum_\nu \lambda_\nu \left(\frac{\partial\hat{\rho}_0}{\partial\lambda_\nu}\right)\Bigg|_{\lambda=0}. \tag{2.194}$$

  Alkalmazzuk az exponenciális operátor deriválási szabályát:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial\lambda_\nu} &= -\hat{\rho}_0 \int_0^\beta d\alpha \exp\left\{\alpha\left(\hat{\mathcal{H}} + \sum_\nu \frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\right\}\left(\frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\exp\left\{-\alpha\left(\hat{\mathcal{H}} + \sum_\nu \frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\right\} \\ &- \hat{\rho}_0\mathrm{Sp}\left\{-\hat{\rho}_0\int_0^\beta d\alpha \exp\left\{\alpha\left(\hat{\mathcal{H}} + \sum_\nu \frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\right\}\left(\frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\right. \\ &\cdot \left.\exp\left\{-\alpha\left(\hat{\mathcal{H}} + \sum_\nu \frac{\lambda_\nu}{\beta}\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger\right)\right\}\right\}.\end{aligned} \tag{2.195}$$

  A kémiai potenciálokat zérussá téve:

$$\left(\frac{\partial\hat{\rho}_0}{\partial\lambda_\nu}\right)\Bigg|_{\lambda=0} = -\hat{\mathcal{R}}_\beta \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\delta\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}. \tag{2.196}$$

A sűrűségoperátor lineáris közelítésben tehát:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_0 &= \hat{\rho}(t=0,\beta,\lambda) \\ &= \hat{\mathcal{R}}_\beta - \sum_\nu \lambda_\nu \hat{\mathcal{R}}_\beta \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\delta\hat{\mathcal{G}}_\nu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}.\end{aligned} \tag{2.197}$$

- Lineáris közelítésben a maradék–erő várható értéke zérus:

$$\langle \hat{f}_\mu\rangle(t) = 0. \tag{2.198}$$

Valóban, ha felhasználjuk a sűrűségoperátor linearizált alakját, akkor

$$\langle \hat{\rho}_0 \hat{f}_\mu\rangle(t) = -\sum_\nu \lambda_\nu(\delta\mathcal{G}_\nu|f_\mu) = -\sum_\nu \lambda_\nu(\mathcal{G}_\nu|f_\mu) = 0, \tag{2.199}$$

mert $|\mathcal{G}_\nu) \in \mathcal{L}_\mathcal{G}$ és $|f_\mu) \in \mathcal{L}_{\perp\mathcal{G}}$.

Mivel a maradék–erő várható értéke lineáris közelítésben eltűnik, azért ebben a közelítésben a lassú változású mennyiségek változására zárt egyenletrendszert kapunk:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) &= \sum_\nu \langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t)\mathrm{i}\Omega_{\nu\mu} \\ &\quad -\int_0^t dt' \sum_\nu \langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t-t')\gamma_{\nu\mu}(t').\end{aligned} \tag{2.200}$$

Ezeket az egyenleteket kell megoldani olyan $\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(0)\rangle$ kezdőfeltételekkel, amelyek megfelelnek a vizsgált rendszer kezdeti állapotának. Az egyenletrendszerben szereplő frekvencia-mátrix és memória-mátrix általában a vizsgált rendszer kvantummechanikai modellje alapján közelítő számolással adható meg, vagy pedig fenomenológikus úton kell mérésekből meghatározni őket.

A kémiai potenciálokat a kezdeti feltételek határozzák meg. Érvényesek ugyanis a

$$\begin{aligned}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) &= \mathrm{Sp}(\hat{\rho}_0\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)) \\ &= \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{R}}_\beta\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu(t)) - \sum_\nu \lambda_\nu(\delta\mathcal{G}_\nu|\delta\mathcal{G}_\mu(t)) \\ &= -\sum_\nu \lambda_\nu(\delta\mathcal{G}_\nu|\delta\mathcal{G}_\mu(t))\end{aligned} \tag{2.201}$$

összefüggések, ahonnan

$$\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(0) = -\sum_\nu \lambda_\nu(\delta\mathcal{G}_\nu|\delta\mathcal{G}_\mu) \tag{2.202}$$

a kémiai potenciálokat meghatározó egyenletrendszer. æ

2.8. A Markov–közelítés

2.8.1. Exponenciális lecsengés

Vizsgáljuk zárt rendszer relaxációjának azt az egyszerű esetét, amikor a folyamatot egyetlen lassú változású fizikai mennyiség kimerítően jellemzi. Legyen ennek a mennyiségnek az operátora a $\hat{\mathcal{G}}$ önadjungált operátor. Ebben az esetben a frekvencia-mátrix egyetlen elemű és annak az értéke zérus a definícióból következően. A szóbanforgó fizikai mennyiség változását a

$$\frac{d}{dt}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t) \;=\; -\int_0^t dt'\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t-t')\gamma(t'). \tag{2.203}$$

egyenlet írja le. Ha csakugyan jól választottuk meg a folyamat jellemzésére $\hat{\mathcal{G}}$–t, akkor az lassan változik a $\gamma(t)$ memória–függvényhez képest. Utóbbinak a változását ugyanis a gyors komponensek szabják meg. Tegyük fel, hogy τ_c az a karakterisztikus idő, amelynek elteltével a memória–függvény lényegében nullává válik. Ugyanakkor ezalatt az idő alatt a lassú $\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t)$ gyakorlatilag nem változik. Ezért $t > \tau_c$ esetén a lassú mennyiséget a t pillanathoz tartozó értékével kivihetjük a jobb oldali integrál alól és az integrálás felső határát kiterjeszthetjük ∞-ig:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t) &\approx -\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t)\int_0^\infty dt'\gamma(t') \\ &\equiv -\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t)\Gamma, \end{aligned} \tag{2.204}$$

Vezessük be a

$$\tau_R \;=\; 1/\Gamma \tag{2.205}$$

relaxációs időt. Ennek segítségével az egyenlet megoldása:

$$\langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(t) \;=\; \langle\delta\hat{\mathcal{G}}\rangle(0)e^{-t/\tau_R}. \tag{2.206}$$

A közelítés akkor helyes, ha csakugyan lassú változású a vizsgált $\mathcal{G}$ mennyiség, azaz ha $\tau_c \ll \tau_R$.

A fenti közelítés annak felel meg, hogy a

$$\gamma(t) \;=\; (f|f(t)) = 2\Gamma\delta(t) \tag{2.207}$$

feltevést tesszük a maradék–erő korrelációs függvényére. Ez azt jelenti, hogy a korrelációs függvény minden $t \neq 0$ pillanatban eltűnik. A maradék–erő tehát teljesen korrelálatlan véletlen folyamatnak, ún. Markov–folyamatnak tekinthető. A rendszer ezért nem emlékezik a múltjára. Ilyenkor a vizsgált fizikai mennyiség egyensúlyi értéktől való eltérésének idő szerinti első deriváltját az eltérés pillanatnyi értéke határozza meg. Ellenkező esetben, ha $\gamma(t)$ nem Dirac–delta, akkor az eltérés változási gyorsaságát a t időpillanatban az eltérés korábbi $0 \leq t' \leq t$ pillanatokban felvett értékei határozzák meg $\gamma(t')$ súlyokkal. Ilyenkor a rendszer ,,emlékezik" a múltjára és az ,,emlékezetét" csakugyan a $\gamma(t')$ súlyfüggvény jellemzi.

A fenti rendszer példája az a kondenzátorból és ellenállásból álló elektromos áramkör, amelynek kondenzátorát feltöltöttük és utána a rendszert magára hagytuk. Tudjuk, hogy az áramerősség ilyenkor exponenciálisan lecseng.

2.8.2. Lecsengés oszcillációkkal

Most azt az általánosabb esetet vizsgáljuk, amikor a magára hagyott rendszert több független lassú változású mennyiség jellemzi. Ekkor Markov-közelítésben a lassú változású mennyiségekre a

$$\frac{d}{dt}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) = \sum_\nu \langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t)\mathrm{i}\Lambda_{\nu\mu} \tag{2.208}$$

egyenletrendszert kapjuk, ahol bevezettük a

$$\Lambda_{\nu\mu} \equiv \Omega_{\nu\mu} + \mathrm{i}\gamma_{\nu\mu}(\omega = 0) \tag{2.209}$$

mátrixot. Itt

$$\gamma_{\nu\mu}(\omega = 0) = \sum_\rho g_{\nu\rho} L_{\rho\mu}(\omega = 0) \tag{2.210}$$

a sztatikus Onsager–Casimir–együtthatók által van meghatározva. Emlékeztetőül, az Onsager–Casimir együtthatók a maradék erők időkorrelációs függvényeinek félol-dali Fourier-transzformáltjai. Bontsuk fel az Onsager–Casimir–együtthatókat valós és képzetes részekre:

$$L_{\rho\mu}(0) = L'_{\rho\mu}(0) + \mathrm{i}L''_{\rho\mu}(0), \tag{2.211}$$

ekkor

$$\Lambda_{\nu\mu} = \left(\Omega_{\nu\mu} - \sum_\rho g_{\nu\rho} L''_{\rho\mu}(0)\right) + \mathrm{i}\Gamma_{\nu\mu} \tag{2.212}$$

a Λ mátrix felbontása valós és képzetes részekre, ahol

$$\Gamma_{\nu\mu} = \sum_\rho g_{\nu\rho} L'_{\rho\mu}(0). \tag{2.213}$$

Az egyenletek megoldása formálisan:

$$\langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) = \left(e^{\mathrm{i}\Lambda t}\right)_{\nu\mu} \langle\delta\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(0). \tag{2.214}$$

Hajtsunk végre olyan S lineáris transzformációt, ami diagonalizálja a Λ mátrixot:

$$\left(S\Lambda S^{-1}\right)_{\mu\nu} = \Lambda_\mu \delta_{\mu\nu}, \qquad \hat{\mathcal{G}}'_\mu = \left(S\hat{\mathcal{G}}\right)_\mu . \tag{2.215}$$

A transzformált fizikai mennyiségek időfüggése:

$$\begin{aligned} \langle\delta\hat{\mathcal{G}}'_\mu\rangle(t) &= e^{\mathrm{i}\Lambda_\mu t}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}'_\mu\rangle(0) \\ &= e^{\mathrm{i}\Lambda'_\mu t}e^{-\Lambda''_\mu t}\langle\delta\hat{\mathcal{G}}'_\mu\rangle(0). \end{aligned} \tag{2.216}$$

Innen látjuk, hogy ha több lassú változású mennyiség jellemzi a magára hagyott rendszer relaxációs folyamatát, akkor azok oszcillálva térnek vissza egyensúlyi értékükre. Az oszcillációk frekvenciáját a sztatikus Onsager–Casimir–együtthatók képzetes részei, a relaxációs időket ezen együtthatók valós részei határozzák meg.

A magára hagyott rezgőkör a fenti rendszer iskolapéldája. Például a kondenzátor és a tekercs energiája a két lassú változású mennyiség, s mind a kettő oszcillálva cseng le.

2.9. Külső terekkel vezérelt adiabatikus rendszer lineáris, irreverzibilis folyamatai

A vizsgált rendszer és folyamata rendelkezzen az alábbi tulajdonságokkal:

- A $t = 0$ kezdeti pillanatban a rendszert a $\hat{\rho}(0)$ nem stacionárius sűrűségoperátor ($\hat{L}\hat{\rho}(0) \neq 0$) írja le. A kezdeti elégséges megfigyelési szint tartalmazza a $\hat{\mathcal{G}}_0 = \hat{\mathcal{H}}$ kezdeti Hamilton–operátort, és további (a Schrödinger–képben) időtől független $\hat{\mathcal{G}}_\mu$ ($\mu = 1, 2, \ldots$) operátorokat. Az előítéletmentes becslés elve értelmében a kezdeti sűrűségoperátor (vö. az **A** függelékkel):

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\mathcal{R}}_{\{\mathcal{G}\}}(0) = \frac{\exp\left\{-\sum_\mu \lambda_\mu \hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger\right\}}{Z(\lambda_0, \ldots)}. \tag{2.217}$$

  A Hamilton–operátort explicit módon is feltüntethetjük:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\{\mathcal{G}\}}(0) = \frac{\exp\left\{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\mu \lambda'_\mu \hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger\right\}}{Z(\beta, \lambda'_1, \ldots)}, \tag{2.218}$$

  ahol

$$\lambda'_\mu = \lambda_\mu - \beta\delta_{\mu 0}, \tag{2.219}$$

  és $\beta = \lambda_0$ a kezdeti átlagos hőmérséklet, $\lambda'_0 = 0$.

- A kezdeti sűrűségoperátor közel egyensúlyi, azaz alkalmazhatjuk rá a lineáris közelítést:

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\mathcal{R}}_\beta \left\{1 - \frac{1}{\beta}\sum_\mu \lambda'_\mu \int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\right\}. \tag{2.220}$$

- Feltesszük, hogy a $t > 0$ pillanatokban a rendszer adiabatikus és a $h_\alpha(t)$ külső terek hatnak rá, $h_\alpha(0) = 0$. Ennek következtében azok az időtől független operátorok, amelyek a kezdeti elégséges megfigyelési szintet definiálják, a rendszer későbbi fejlődése során explicit időfüggést nyernek (Schrödinger-képben) a külső tereken keresztül:

$$\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t)) = \hat{\mathcal{G}}_\mu + \sum_\nu h_\nu(t)\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu}, \tag{2.221}$$

  ahol ismét a lineáris közelítést alkalmaztuk. A későbbiekben is következetesen azt a jelölést fogjuk használni, hogy azok az operátorok, amelyeknek argumentumában nem tüntetjük fel h–t, időtől függetlenek, azonosak a megfelelő időfüggő operátorokkal a $t = 0$ pillanatban és eltűnő külső tereknek felelnek meg. Például a Hamilton-operátor az alábbi explicit időfüggést nyeri:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}}(h(t)) &= \hat{\mathcal{H}} + \sum_\nu h_\nu(t) \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial h_\nu} \\ &= \hat{\mathcal{H}} - \sum_\nu h_\nu(t) \hat{\mathcal{M}}_\nu^\dagger. \end{aligned} \tag{2.222}$$

- A Kubo–féle eljárást akarjuk most is alkalmazni. A lassú változású mennyiségek alterének projektorát most is a kezdeti elégséges megfigyelési szintet definiáló (időtől explicit módon nem függő) operátorokkal értelmezzük. Ehhez azonban hozzávesszük azokat a külső terek szerinti deriváltakat, amelyek lineáris közelítésben a szóbanforgó fizikai mennyiségek későbbi explicit időfüggését meghatározzák. Mindezeket az operátorokat együttesen jelöli a továbbiakban a $\{\hat{\mathcal{G}}_\mu\}$ halmaz. A deriváltakat a kezdeti sűrűségoperátorba is beépíthetjük, ha a kiterjesztéssel fellépő újabb λ' Langrange–multiplikátorokat zérussal azonosítjuk. Hasonlóan a $\sum_\alpha h_\alpha(t) \hat{\mathcal{G}}_\alpha^\dagger$ típusú összegeket is kiterjeszthetjük az összes $\hat{P}$-t definiáló mennyiségre, ha azon operátorokat szorzó külső tereket zérusnak választjuk, amelyek nem az eredeti $\hat{\mathcal{G}}_\mu$ operátorok külső terek szerinti parciális deriváltjai a $t = 0$ pillanatban. A továbbiakban minden összegzést ebben az értelemben kiterjesztünk.

A fenti folyamatban az időtől explicit módon függő fizikai mennyiségek várható értéke,

$$\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu(h) \rangle = \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}(t) \hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t)) \right) \tag{2.223}$$

egyrészt a fizikai mennyiség explicit időfüggése miatt, másrészt a Schrödinger–képbeli $\hat{\rho}(t)$ sűrűségoperátor időfüggése miatt függ az időtől. Használva a $\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))$ operátor lineáris kifejtését,

$$\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu(h) \rangle(t) = \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) + \sum_\nu h_\nu(t) \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right\rangle_\beta, \tag{2.224}$$

ahol az utolsó tagban az egyensúlyi sokaság szerint kell átlagolni lineáris közelítésben. Ez mutatja, hogy elegendő az időtől explicit módon nem függő operátorok várható értékeinek az időfüggését meghatározni a $\hat{\rho}(t)$ sűrűségoperátor szerinti átlagolással.

Az időtől explicit módon nem függő operátorok várható értékének az egyensúlyi várható értéktől való eltérését a Kubo–formula adja meg. Ez általánosítható arra az esetre, amikor a kezdeti állapot nem stacionárius (ld. a **B** függeléket):

$$\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) - \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta = -\frac{1}{\beta} \sum_\nu \lambda_\nu \phi_{\nu\mu}(t) + \sum_\nu \int_0^t dt' h_\nu(t') \varphi_{\nu\mu}(t-t'). \tag{2.225}$$

Annak következtében, hogy a kezdeti állapot nem stacionárius, megjelent egy a rendszer relaxációját leíró tag az eredeti Kubo–formulához képest. Integráljunk parciálisan a jobb oldal utolsó tagjában:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) &= -\frac{1}{\beta}\sum_\nu \lambda'_\nu \dot{\phi}_{\nu\mu}(t) - \sum_\nu h_\nu(t)\dot{\phi}_{\nu\mu}(0) \\ &+ \sum_\nu \int_0^t dt' h_\nu(t')\frac{d}{dt}\varphi_{\nu\mu}(t-t') \\ &= -\frac{1}{\beta}\sum_\nu \lambda'_\nu \dot{\phi}_{\nu\mu}(t) - \sum_\nu h_\nu(t)\dot{\phi}_{\nu\mu}(0) \\ &- \sum_\nu \int_0^t dt' \dot{h}_\nu(t')\dot{\phi}_{\nu\mu}(t-t') \\ &+ \sum_\nu h_\nu(t)\dot{\phi}_{\nu\mu}(0) - \sum_\nu h_\nu(0)\dot{\phi}_{\nu\mu}(t) \end{aligned} \tag{2.226}$$

Itt a második és a negyedik tag kiejtik egymást a jobb oldalon és a jobb oldal utolsó tagja zérus, mert $h_\alpha(0) = 0$. Végül tehát a

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) = \sum_\nu \left(-\frac{\lambda'_\nu}{\beta}\dot{\phi}_{\nu\mu}(t) - \dot{h}_\nu \star \dot{\phi}_{\nu\mu}\right) \tag{2.227}$$

egyenletet kapjuk, ahol bevezettük a konvolucióra a

$$f \star g = \int_0^t dt' f(t')g(t-t') \tag{2.228}$$

jelölést. Használjuk fel a továbbiakban, hogy a Mori–féle integro–differenciálegyenletek a relaxációs függvényre vonatkozóan (ld. (**??**))

$$\dot{\phi}_{\nu\mu} = \mathrm{i}\Omega_{\lambda\mu}\phi_{\nu\lambda} - \phi_{\nu\lambda} \star \gamma_{\lambda\mu} \tag{2.229}$$

alakot öltenek. Az időtől explicit módon nem függő mennyiségek várható értékének deriváltjára ekkor az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) = \sum_\nu \left(-\frac{\lambda'_\nu}{\beta}\phi_{\nu\lambda}(t) - \dot{h}_\nu \star \phi_{\nu\lambda}\right)(\mathrm{i}\Omega_{\lambda\mu} - (\star\gamma_{\lambda\mu}))\,. \tag{2.230}$$

Felhasználtuk a konvolúció asszociatív tulajdonságát.

Térjünk most vissza az általánosított Kubo-egyenletre, és végezzük a jobb oldali utolsó tagban az alábbi átalakítást:

$$\begin{aligned} h_\nu \star \varphi_{\nu\mu} &= h_\nu \star \frac{d}{dt'}\phi_{\nu\mu} = h_\nu(t)\phi_{\nu\mu}(0) - \dot{h}_\nu \star \phi_{\nu\mu} \\ &= h_\nu(t)\chi^T_{\nu\mu} - \dot{h}_\nu \star \phi_{\nu\mu}. \end{aligned} \tag{2.231}$$

Így az általánosított Kubo-egyenlet:

$$\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) - \langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle_\beta = -\sum_\nu \frac{\lambda'_\nu}{\beta}\phi_{\nu\mu}(t) + h_\nu(t)\chi^T_{\nu\mu} - \dot{h}_\nu \star \phi_{\nu\mu}. \tag{2.232}$$

Ezt visszahelyettesítve, az időtől explicit módon nem függő fizikai mennyiségek várható értékeire az alábbi integro-differenciálegyenlet adódik:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) = \left(\langle\hat{\mathcal{G}}_\lambda\rangle(t) - \langle\hat{\mathcal{G}}_\lambda\rangle_\beta - \sum_\nu h_\nu(t)\chi^T_{\nu\lambda}\right)(\mathrm{i}\Omega_{\lambda\mu} - (\star\gamma_{\lambda\mu}))\,. \tag{2.233}$$

Ha nincsen külső vezérlés, vagyis a külső terek nullák, akkor a Mori-egyenleteket kapjuk vissza. Ekkor a fizikai mennyiségek változásának „célja" az egyensúlyi $\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle_\beta$ értékek visszaállítása. Ha a rendszer kívülről van külső terekkel vezérelve, akkor a relaxáció pillanatnyi „célja" a $\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle_\beta + \sum_\nu h_\nu(t)\chi^T_{\nu\mu}$ időtől függő értékek beállítása. Utóbbi nem más, mint $\hat{\mathcal{G}}_\mu$–nek a

$$\hat{\mathcal{H}}(h(t)) \equiv \hat{\mathcal{H}} - \sum_\rho h_\rho(t)\hat{\mathcal{G}}_\rho \tag{2.234}$$

Hamilton–operátorhoz tartozó

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{H}(h(t))} &= \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}(h(t))}}{Z(\beta, h(t))} \\ &\approx \hat{\mathcal{R}}_\beta\left[\hat{1} + \sum_\rho h_\rho(t)\int_0^\beta d\alpha e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}}\delta\hat{\mathcal{G}}^\dagger_\rho e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}}\right]\end{aligned} \tag{2.235}$$

kanonikus sűrűségoperátorral képezett várható értéke:

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\hat{H}(h(t))}\mathcal{G}_\mu\right) = \langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle_\beta + \sum_\rho h_\rho(t)\chi^T_{\rho\mu}. \tag{2.236}$$

(Gondoljunk a (**??**) utáni kiterjesztésre! Azért írtunk a (**??**) egyenletben $\mathcal{M}_\rho$ helyett $\mathcal{G}_\rho$–t.)

A (**??**) egyenletrendszerből egyenletrendszert vezethetünk le a $\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\rangle$ mennyiségek időszerinti első deriváltjára:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\rangle = \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) + \sum_\nu \dot{h}_\nu\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu}\right\rangle_\beta + \sum_\nu h_\nu\frac{d}{dt}\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu}\right\rangle_\beta. \tag{2.237}$$

Itt az utolsó két tagban az egyensúlyi várható értéket vehetjük lineáris közelítésben. Az utolsó tagban szereplő derivált értéke zérus, mert időtől nem függő operátor egyensúlyi várható értékének időszerinti deriváltja. Használjuk fel a jobb oldal első tagjának a (??) egyenlet által adott alakját:

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\rangle - \sum_\nu \dot{h}_\nu \left\langle \frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right\rangle_\beta = \\ = \; &\left(\langle\hat{\mathcal{G}}_\rho\rangle(t) - \langle\hat{\mathcal{G}}_\rho\rangle_\beta - \sum_\nu h_\nu(t)\chi^T_{\nu\rho} \right) (\mathrm{i}\Omega_{\rho\mu} - (\star\gamma_{\rho\mu}))\,. \end{aligned} \tag{2.238}$$

Az (??) egyenletrendszer megoldásaként megkapjuk a lassú mennyiségek időfüggését. Az, hogy a lassú mennyiségek alterét helyesen azonosítottuk–e, kiderül abból, hogy a megoldásul kapott időfüggések karakterisztikus ideje lényegesen nagyobbnak adódik–e, mint a memória–mátrix időfüggését jellemző karakterisztikus idők. æ

2.10. Kívülről vezérelt rendszer lineáris, irreverzibilis folyamatát kísérő entrópia

A lassú mennyiségek változását leíró (??) egyenletrendszer $\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\rangle \equiv G_\mu(t)$ megoldásainak birtokában definiálhatjuk a folyamatot kísérő $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}(h)}$ kanonikus sűrűségoperátort és annak segítségével a folyamatot kísérő $S_{\mathcal{G}(h)}(t)$ entrópiát. Ebben a fejezetben megmutatjuk, hogy *kívülről vezérelt adiabatikus rendszerek lineáris, irreverzibilis folyamatában*

- *periódikus külső terek esetén az időegység alatt átlagosan bekövetkező entrópiaváltozás nem negatív;*
- *véges ideig ható külső terek esetén a végső egyensúlyi állapot entrópiája nem lehet kisebb mint a kezdeti entrópia;*
- *a folyamatot kísérő entrópia Markov-közelítésben nem csökkenhet.*

(A fenti állításokban az entrópia szó a folyamatot kísérő entrópiát jelenti.)

2.10.1. A folyamatot kísérő sűrűségoperátor

A folyamatot kísérő sűrűségoperátor, amely a t tetszőleges időpillanatban a $\{\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\}$ megfigyelési szinthez tartozik, az előítéletmentes becslés elve alapján

$$\hat{\mathcal{R}}_{\hat{G}(h)}(t) \;=\; \frac{\exp\{-\sum_\mu \lambda_\mu(t)\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger(h(t))\}}{Z(\lambda_\mu(t), h_\nu(t))} \tag{2.239}$$

alakban írhatjuk (ld. az **A** függeléket). Az időtől függő Lagrange-multiplikátorokat a

$$G_\mu(t) \;=\; \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}(h)}(t)\hat{\mathcal{G}}_\mu(h(t))\right) \tag{2.240}$$

mellékfeltételekből kell meghatározni. A (??) mellékfeltételek baloldalát, a (??) egyenlet alapján azzal a $\hat{\rho}(t)$ sűrűségoperátorral kell kiszámolni, amely a Neumann-egyenletnek a (??) kezdőfeltételt kielégítő megoldása.

Ha a folyamatot vezérlő külső terek gyengék, akkor lineáris közelítést lehet alkalmazni. Ennek érdekében a kísérő sűrűségoperátorban leválasztjuk a Hamilton-operátort:

$$\hat{\mathcal{R}}_{\hat{G}(h)}(t) \;=\; \frac{\exp\{-\beta\hat{\mathcal{H}}(h(t)) - \sum_\mu \lambda'_\mu(t)\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger(h(t))\}}{Z(\beta, \lambda'_\mu(t), h_\nu(t))}, \tag{2.241}$$

ahol

$$\lambda'_\mu(t) \;=\; \lambda_\mu(t) - \beta\delta_{\mu 0}. \tag{2.242}$$

A $\lambda'_\mu(t)$ mennyiségek szerint lineáris közelítést alkalmazva:

$$\begin{aligned}
&\hat{\mathcal{R}}_{\hat{G}(h)}(t) \approx \\
\approx\;& \hat{\mathcal{R}}_\beta \left\{ \hat{1} + \sum_\nu h_\nu(t) \int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{M}}_\nu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}} \right. \\
-\;& \left. \sum_\mu \frac{\lambda'_\mu(t)}{\beta} \int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}} \right\} \\
\approx\;& \hat{\mathcal{R}}_\beta \left\{ \hat{1} - \sum_\mu (\lambda'_\mu(t) - \beta h_\mu(t)) \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}} \right\}.
\end{aligned} \tag{2.243}$$

(Az utolsó egyenlőség jobb oldalán az $\hat{\mathcal{M}}_\nu$ operátorokat is beleértjük a $\hat{\mathcal{G}}_\mu$ operátorok közé.)

Az időtől explicit módon nem függő operátorok várható értéke lineáris közelítésben:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) &= G_\mu(t) - \sum_\nu h_\nu(t) \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right\rangle_\beta \\
&= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta \left\{ \hat{1} - \sum_\rho (\lambda'_\rho(t) - \beta h_\rho(t)) \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\alpha e^{\alpha\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{G}}_\mu^\dagger e^{-\alpha\hat{\mathcal{H}}} \right\} \cdot \right. \\
&\qquad \left. \cdot \left(\hat{\mathcal{G}}_\mu + \sum_\nu h_\nu(t) \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right) - \sum_\nu h_\nu(t) \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right\rangle_\beta \right) \\
&= \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta + \sum_\rho (\lambda'_\rho(t) - \beta h_\rho(t)) (\delta\mathcal{G}_\rho | \delta\mathcal{G}_\mu) \\
&= \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta - \sum_\rho \left(\frac{\lambda'_\rho(t)}{\beta} - h_\rho(t) \right) \chi^T_{\rho\mu}
\end{aligned} \tag{2.244}$$

Ez az az egyenletrendszer, amelyből az időtől függő $\lambda'_\mu(t)$ Lagrange-multiplikátorok kifejezhetők mint a vizsgált fizikai mennyiségek egyensúlyi értékeiktől való $\delta\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) = \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) - \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta$ eltéréseinek függvényei:

$$\begin{aligned}
\lambda'_\nu(t) &= \beta h_\nu(t) - \sum_\mu \delta\langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle(t) g_{\mu\nu} \\
&= \beta h_\nu(t) - \sum_\mu \left[G_\mu(t) g_{\mu\nu} - \sum_\nu h_\nu(t) \left\langle \frac{\partial \hat{\mathcal{G}}_\mu}{\partial h_\nu} \right\rangle_\beta g_{\mu\nu} \right] \\
&\quad + \sum_\mu g_{\mu\nu} \langle \hat{\mathcal{G}}_\mu \rangle_\beta.
\end{aligned} \tag{2.245}$$

ahol felhasználtuk, hogy

$$(\delta\mathcal{G}_\nu|\delta\mathcal{G}_\rho)g_{\rho\kappa} \;=\; \delta_{\nu\kappa}. \tag{2.246}$$

Ha összehasonlítjuk a (??) egyenletet a (??) egyenlettel, akkor azt is látjuk, hogy azok $t = 0$ esetén azonosak. Ezért

$$\lambda'_\mu(t=0) = \lambda'_\mu, \tag{2.247}$$

azaz az időtől független λ'_μ Lagrange-multiplikátorok, amelyek a kezdeti $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(0)$ sűrűségoperátorban szerepelnek, megegyeznek az időtől függő kémiai potenciálok kezdeti értékeivel. Ennek következtében a folyamatot kísérő sűrűségoperátor a Heisenberg-kép időtől független $\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(0)$ sűrűségoperátorából folytonosan jön létre, amikor $t > 0$ lesz. Eközben olyan Lagrange-multiplikátorok, amelyek kezdetben zérus értékűek voltak, időtől függő, zérustól különböző értéket nyerhetnek. Ez még akkor is bekövetkezhet, ha a rendszert nem vezéreljük kívülről külső terekkel.

Érdemes még megvizsgálni az időtől függő kémiai potenciálok szerepét más szempontból is. Induljunk ki ehhez a (??) és a (??) egyenletek alapján nyert egyenlet alábbi azonos átalakításából:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) &= \left[-\sum_\nu\left(\frac{\lambda'_\nu(t)}{\beta}-h_\nu(t)\right)\chi^T_{\nu\rho}-\sum_\nu h_\nu(t)\chi^T_{\nu\rho}\right] \\
&\quad\cdot(\mathrm{i}\Omega_{\rho\mu}-(\star\gamma_{\rho\mu})) \\
&= -\sum_\nu\frac{\lambda_\nu(t)}{\beta}\beta(\delta\mathcal{G}_\nu|\delta\mathcal{G}_\rho)\cdot \\
&\quad\cdot g_{\rho\kappa}\left((\mathcal{G}_\kappa|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_\mu)-(\star(f_\kappa|f_\mu(t)))\right) \\
&= -\sum_\nu\lambda_\nu(t)(\mathcal{G}_\nu|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_\mu) \\
&\quad+\sum_\nu\int_0^t dt'\lambda_\nu(t-t')(f_\nu|f_\mu(t')).
\end{aligned} \tag{2.248}$$

Itt λ'-k helyett az összegekben λ-kat írtunk, mert $\hat{L}\hat{\mathcal{G}}_0 = \hat{L}\hat{\mathcal{H}} = 0$. Vegyük az egyenlet mindkét oldalának féloldali Fourier-transzformáltját:

$$\left(\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle\right)(\omega) \;=\; -\sum_\nu\lambda_\nu(\omega)[(\mathcal{G}_\nu|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_\mu)-L_{\nu\mu}(\omega)]. \tag{2.249}$$

Látjuk, hogy a szögletes zárójel a dinamikai szuszceptibilitással, az időfüggő Lagrange-multiplikátorok Fourier transzformáltjai pedig a külső terekkel játszanak analóg szerepet. A lineáris irreverzibilis folyamatokkal kapcsolatban szokás ezért az időfüggő kémiai potenciálok Fourier-amplitudóit *erőknek* nevezni, a bal oldalon álló mennyiségeket pedig *áramoknak*.

2.10.2. A folyamatot kísérő entrópia

Az 1.6. fejezetben tett általános megfontolások alapján a folyamatot kísérő entrópia:

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{G}(h)}(t) &= -k\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}(h)} \ln \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}(h)}\right) \\ &= k\sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{*}(t)\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}(h)\rangle(t) + k\ln Z_{\mathcal{G}(h)}(t). \end{aligned} \tag{2.250}$$

Ennek időszerinti első deriváltja:

$$\frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}(h)} = k\sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{*}(t)\left\{\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}(h)\rangle(t) - \sum_{\nu}\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_{\mu}(h)}{\partial h_{\nu}}\right\rangle_{\lambda}(t)\dot{h}_{\nu}(t)\right\}. \tag{2.251}$$

A $\langle\ldots\rangle_{\lambda}$ a folyamatot kísérő sűrűségoperátor szerinti várható értéket jelöli. Ezek az összefüggések eddig egzaktak. A továbbiakban lineáris közelítésben fogjuk őket alkalmazni adiabatikus rendszerre. Ekkor az (**??**) egyenlet jobb oldalának utolsó tagjában szereplő várható értéket a

$$\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_{\mu}}{\partial h_{\nu}}\right\rangle_{\beta} \tag{2.252}$$

kifejezésre cserélhetjük, továbbá az első tag helyett írhatjuk, hogy

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t) + \sum_{\nu}\dot{h}_{\nu}\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{G}}_{\mu}}{\partial h_{\nu}}\right\rangle_{\beta}. \tag{2.253}$$

Végül tehát lineáris közelítésben az adiabatikus rendszer lineáris irreverzibilis folyamatát kísérő entrópia időszerinti első deriváltja:

$$\frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}(h)}(t) = k\sum_{\mu}\lambda_{\mu}^{*}(t)\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t). \tag{2.254}$$

A folyamatot kísérő entrópia időszerinti első deriváltját kifejezhetjük a kémiai potenciálokkal, ha felhasználjuk a (**??**) egyenlőséget:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}(h)}(t) &= -k\sum_{\mu}\lambda_{\mu}^{*}(t)\lambda_{\nu}(t)(\mathcal{G}_{\nu}|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_{\mu}) \\ &\quad +k\sum_{\mu}\lambda_{\mu}^{*}(t)\int_{0}^{t}dt'\lambda_{\nu}(t-t')(f_{\nu}|f_{\mu}(t')) \\ &= k\sum_{\mu}\lambda_{\mu}^{*}(t)\int_{0}^{t}dt'\lambda_{\nu}(t-t')(f_{\nu}|f_{\mu}(t')). \end{aligned} \tag{2.255}$$

Itt felhasználtuk, hogy az entrópia valós és így az első egyenlőség jobb oldalának első tagja zérus. A folyamatot kísérő entrópiának egy további hasznos alakja, ha kifejezzük a fizikai mennyiség várható értékeinek az egyensúlyi értéküktől való eltéréseivel. Ehhez az időfüggő kémiai potenciálok (??) alakját kell felhasználnunk:

$$\frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}(h)}(t) = k\sum_{\mu}\left(\beta\delta_{\mu 0} + \beta h_{\mu}^{*}(t) - \sum_{\nu}\delta\langle\hat{\mathcal{G}}_{\nu}\rangle^{*}(t)g_{\nu\mu}^{*}\right)\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t). \tag{2.256}$$

Integráljuk a (??) egyenlet mindkét oldalát idő szerint 0-tól t-ig:

$$\begin{aligned} & S_{\mathcal{G}(h)}(t) + \frac{1}{2}k\sum_{\mu\nu}\delta\langle\hat{\mathcal{G}}_{\nu}\rangle^{*}(t)g_{\nu\mu}^{*}\delta\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t) \\ - & k\beta\int_{0}^{t}dt'\sum_{\mu}(\delta_{\mu 0} + h_{\mu}^{*}(t'))\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t') \\ = & S_{\mathcal{G}}(0) + \frac{1}{2}k\sum_{\mu\nu}\delta\langle\hat{\mathcal{G}}_{\nu}\rangle^{*}(0)g_{\nu\mu}^{*}\delta\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(0). \end{aligned} \tag{2.257}$$

2.10.3. Speciális módon vezérelt rendszerek

2.10.3.a) Periódikus külső tér

Legyenek a külső terek periódikusak:

$$h_{\nu} = \begin{cases} 0, & \text{ha} \quad t \leq 0 \\ h_{0\nu}\sin(\omega_0 t), & \text{ha} \quad t > 0 \end{cases}. \tag{2.258}$$

Mivel valós külső terekkel dolgozunk, ezért a fizikai mennyiségeket önadjungált operátorok írják le. Ha $t > \tau_R$, akkor a bekapcsolási tranziensek lecsengtek és

$$\begin{aligned} \langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t) &= \langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle_{\beta} - \frac{1}{\beta}\sum_{\nu}\lambda'_{\nu}\phi_{\nu\mu}(t) \\ &+ \sum_{\nu}\int_{0}^{\infty}dt' h_{0\nu}\sin(\omega_0(t-t'))\varphi_{\nu\mu}(t') \\ &= \langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle_{\beta} + 0 \\ &+ \sum_{\nu}h_{0\nu}\left(\mathrm{Re}\chi_{\nu\mu}(\omega_0)\sin(\omega_0 t) - \mathrm{Im}\chi_{\nu\mu}(\omega_0)\cos(\omega_0 t)\right), \end{aligned} \tag{2.259}$$

ahol felhasználtuk a (??) egyenletet. Képezzük ennek időszerinti első deriváltját:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_{\mu}\rangle(t) = \\ & = \omega_0\sum_{\nu}h_{0\nu}\left(\mathrm{Re}\chi_{\nu\mu}(\omega_0)\cos(\omega_0 t) + \mathrm{Im}\chi_{\nu\mu}(\omega_0)\sin(\omega_0 t)\right). \end{aligned} \tag{2.260}$$

A kémiai potenciálok időfüggése a (??) és a (??) egyenlet alapján:

$$\begin{aligned}\lambda_\mu(t) &= \beta\delta_{\mu 0} + \beta h_{0\mu}\sin(\omega_0 t) \\ &- \sum_{\nu\rho} g_{\rho\mu} h_{0\nu}\left(\mathrm{Re}\chi_{\nu\rho}(\omega_0)\sin(\omega_0 t) - \mathrm{Im}\chi_{\nu\rho}(\omega_0)\cos(\omega_0 t)\right). \end{aligned} \tag{2.261}$$

Helyettesítsük ezeket be a folyamatot kísérő entrópia időszerinti első deriváltjának a (??) kifejezésébe és képezzük annak egy periódusidőre vett átlagértékét:

$$\begin{aligned}\frac{\omega_0}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega_0} dt \frac{d}{dt} S_{\mathcal{G}(h)}(t) &= \frac{\omega_0}{2} k\beta \sum_{\mu\kappa} h_{0\mu} h_{0\kappa} \mathrm{Im}\chi_{\kappa\mu}(\omega_0) \\ &= \frac{\omega_0}{2} k\beta \sum_{\mu\kappa} h_{0\mu} h_{0\kappa} \chi''_{\kappa\mu}(\omega_0) = \frac{\bar{W}}{T} \geq 0. \end{aligned} \tag{2.262}$$

Azt, hogy periódikus külső terek átlagos teljesítménye adiabatikus rendszeren nem negatív, már a 2.6. fejezetben beláttuk. A jelen speciális esetben azt láttuk be, hogy ha hőszigetelt rendszerre külső tér hat, akkor stacionárius állapotban az időegység alatt átlagosan keletkező entrópia nem negatív és egyenlő a külső erők átlagos teljesítményének és a rendszer átlaghőmérsékletének a hányadosával.

2.10.3.b) Véges ideig ható külső tér

Hassanak a külső terek a $[t = 0, t_1]$ véges időtartam alatt az adiabatikus rendszerre. Vizsgáljuk meg a folyamatot kísérő entrópia teljes megváltozását, megvárva, amíg $(t \to \infty)$-ben beáll az egyensúly:

$$S_{\mathcal{G}(h)}(\infty) - S_{\mathcal{G}}(0) = k\int_0^\infty dt \sum_\mu \lambda^*_\mu(t) \frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle(t) e^{-\eta t}. \tag{2.263}$$

Használjuk fel az inverz Laplace-transzformáció képletét:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \lambda_\mu(\omega) e^{-\mathrm{i}\omega t} = \begin{cases} 0, & \text{ha } t < 0 \\ e^{-\eta t}\lambda_\mu(t), & \text{ha } t > 0 \end{cases}. \tag{2.264}$$

Ekkor az entrópiaváltozás kifejezése az alábbi alakot ölti:

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{G}(h)}(\infty) - S_{\mathcal{G}}(0) &= \frac{k}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_\mu \lambda^*_\mu(\omega) \left(\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\mu\rangle\right)(\omega) \\ &= -\frac{k}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\mu\nu} \lambda^*_\mu(\omega)\lambda_\nu(\omega)\{(\mathcal{G}_\nu|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_\mu) - L_{\nu\mu}(\omega)\} \\ &= \frac{k}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\mu\nu} \lambda^*_\mu(\omega)\lambda_\nu(\omega) L'_{\nu\mu}(\omega) \geq 0. \end{aligned} \tag{2.265}$$

Az utolsó egyenlőség annak felhasználásával következik az előzőből, hogy az entrópiaváltozás valós. Az 1.5. fejezetben tett általános megfontolással beláttuk, hogy a teljes entrópiaváltozás csak pozitív lehet, hiszen itt két kanonikus sűrűségoperátorral leírt állapot entrópiájának különbségéről van szó.

2.10.3.c) Markov-közelítés

Nézzük most az előbbi esetet Markov-közelítésben. Ekkor a folyamatot kísérő entrópia deriváltjának (??) alakjából indulhatunk ki. Felhasználva a (??) egyenletet, írhatjuk:

$$\frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}}(0) \simeq k\sum_{\mu}\chi^*_{\mu}(0)\left[-\sum_{\nu}\lambda_{\nu}(\mathcal{G}_{\nu}|\mathrm{i}\hat{L}\mathcal{G}_{\mu})+\sum_{\nu}\int_0^t dt'\lambda_{\nu}(t-t')(f_{\nu}|f_{\mu}(t'))\right]. \tag{2.266}$$

A szögletes zárójelben lévő kifejezés azonos átalakítás után:

$$\begin{aligned}
&\left[-\sum_{\nu}\lambda_{\nu}\sum_{\rho}g^{-1}_{\nu\rho}\mathrm{i}\Omega_{\rho\mu}+\sum_{\nu}\lambda_{\nu}(t)L_{\nu\mu}(\omega=0)\right]\\
=\;&\sum_{\nu}\lambda_{\nu}\left[L_{\nu\mu}(\omega=0)\sum_{\rho}\mathrm{i}g^{-1}_{\nu\rho}\Omega\rho\mu\right]\\
=\;&\sum_{\nu\rho}g^{-1}_{\nu\rho}\lambda_{\nu}\left[-\mathrm{i}\Omega_{\rho\mu}+\sum_{\kappa}g_{\rho\kappa}L_{\kappa\mu}(\omega=0)\right]\\
=\;&-\mathrm{i}\sum_{\nu\rho}g^{-1}_{\nu\rho}\lambda_{\nu}\left[\Omega_{\rho\mu}+i\gamma_{\rho\mu}(\omega=0)\right]=-\mathrm{i}\sum_{\nu\rho}g^{-1}_{\nu\rho}\lambda_{\nu}\Lambda_{\rho\mu}
\end{aligned} \tag{2.267}$$

Használjuk fel a (??)-(??) egyenlőségeket, valamint, hogy az entrópia valós:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}S_{\mathcal{G}} &= -k\mathrm{i}\sum_{\mu\nu\rho}\lambda^*_{\mu}(t)\lambda_{\nu}(t)g^{-1}_{\nu\rho}\Lambda_{\rho\mu}\\
&= k\sum_{\mu\nu}\lambda^*_{\mu}(t)\lambda_{\nu}(t)L'_{\nu\mu}(0).
\end{aligned} \tag{2.268}$$

Ha a Markov-közelítés érvényes, akkor közelítőleg:

$$\begin{aligned}
\lambda^*_{\mu}(t)\lambda_{\nu}(t) &\simeq \int_0^{\infty}dt'\lambda^*_{\mu}(t)\lambda_{\nu}(t-t')\big|_{t=0}\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\lambda^*_{\mu}(\omega)\lambda_{\nu}(\omega)
\end{aligned} \tag{2.269}$$

vis.

$$\begin{aligned}
dS_{\mathcal{G}}(t) &= kdt\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{d\pi}\sum_{\mu\nu}\lambda^*_{\mu}(\omega)\lambda_{\nu}(\omega)L'_{\nu\mu}(0)\\
&\approx kdt\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\sum_{\mu\nu}\lambda^*_{\mu}(\omega)\lambda_{\nu}(\omega)L'_{\nu\mu}(\omega)\geq 0
\end{aligned} \tag{2.270}$$

Az utolsó egyenlőségben a Markov-közelítés által megengedett pontosságú $L'_{\nu\mu}(0)\rightarrow L'_{\mu\nu}(\omega)$ helyettesítést tettük. Így újra a (??) alakú egyenlőtlenséget kaptuk. Ezzel beláttuk, hogy a Markov-közelítésben az adiabatikus folyamat lineáris irreverzibilis folyamatát kísérő entrópia nem csökkenhet.

æ

2.11. A második fluktuációs-disszipációs tétel

A második fluktuációs-disszipációs tétel azt mondja ki, hogy *az adiabatikus rendszer lineáris irreverzibilis folyamatában keletkező entrópiát meghatározó Onsager-Casimir-együtthatók és a maradék–erő spektrális amplitúdói antikommutátorának egyensúlyi várható értéke arányosak egymással. Ezek szerint az energia-disszipációt a maradék–erő egyensúlyi fluktuációi szabják meg.*

Képezzük a maradék–erő spektrális amplitúdóját:

$$\begin{aligned} \hat{f}_\mu(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}}\int_0^\tau dt \hat{f}_\mu(t)e^{\mathrm{i}\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}}\frac{\exp\{\mathrm{i}(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)\tau\}-\hat{1}}{\mathrm{i}(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)}\hat{f}_\mu . \end{aligned} \tag{2.271}$$

Fejezzük ki a maradék–erőt a Mori-egyenletekből és helyettesítsük be a spektrális amplitúdó képletébe:

$$\begin{aligned} \hat{f}_\mu(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}}\left[\int_0^\tau dt\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu(t)e^{\mathrm{i}\omega t} - \int_0^\tau dt\mathrm{i}\sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(t)\Omega_{\nu\mu}e^{\mathrm{i}\omega t}\right. \\ &\quad \left. + \int_0^\tau dte^{\mathrm{i}\omega t}\int_0^t dt'\sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(t-t')\gamma_{\nu\mu}(t')\right] \\ &= (\dot{\hat{\mathcal{G}}}_\mu)(\omega) - \mathrm{i}\sum_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu(\omega)\Omega_{\nu\mu} + \hat{\mathcal{G}}_\nu(\omega)\gamma_{\nu\mu}(\omega). \end{aligned} \tag{2.272}$$

Felhasználva az első fluktuációs-disszipációs tétel levezetésénél alkalmazott lépéseket, a maradék–erő spektrális amplitúdói szorzatának egyensúlyi várható értéke:

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_\mu^\dagger(\omega)\hat{f}_\nu(\omega)\rangle_\beta &= \langle \hat{f}_\mu^\dagger\cdot\delta(\hat{L}+\omega)\hat{f}_\nu\rangle_\beta \\ &= \langle \hat{f}_\mu^\dagger\cdot\delta(\hat{L}+\omega)\frac{\hat{1}-e^{-\beta\hbar\hat{L}}}{\beta\hbar\hat{L}}\hat{f}_\nu\rangle_\beta\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\ &= \left(f_\mu\left|\delta(\hat{L}+\omega)f_\nu\right.\right)\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\ &= \left(f_\mu\left|\delta(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)f_\nu\right.\right)\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\ &= \frac{1}{\pi}L'_{\mu\nu}(\omega)\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}. \end{aligned} \tag{2.273}$$

Az utolsó előtti egyenlőség felírásakor felhasználtuk, hogy a maradék–erő teljesen a gyors altérben van, az utolsó egyenlőségnél pedig az Onsager-Casimir-együtthatók alábbi felbontását:

$$\begin{aligned} L_{\mu\nu} &= \int_0^\infty dt\left(f_\mu\left|e^{\mathrm{i}(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)t-\eta t}f_\nu\right.\right) \\ &= -\left(f_\mu\left|\frac{1}{\mathrm{i}(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)-\eta}f_\nu\right.\right) \\ &= L'_{\mu\nu}+\mathrm{i}L''_{\mu\nu} \\ &= \pi(f_\mu|\delta(\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega)f_\nu) + \mathrm{i}\left(f_\mu\left|\mathrm{Pr}\frac{1}{\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}+\omega}f_\nu\right.\right). \end{aligned} \tag{2.274}$$

Hasonlóan kiszámolhatjuk az operátorok fordított sorrendje mellett is a várható értéket. Az első fluktuációs-disszipációs tétel bizonyítása során alkalmazott lépéseket ismételve a maradék–erő spektrális amplitúdói antikommutátorának egyensúlyi várható értékére a következő kifejezést kapjuk:

$$\frac{1}{2}\langle\{\hat{f}^{\dagger}_{\mu}(\omega),\hat{f}_{\nu}(\omega)\}\rangle_{\beta} \;=\; \frac{1}{\pi}\beta E(\beta,\omega)L'_{\mu\nu}(\omega). \tag{2.275}$$

Ezzel beláttuk, hogy a maradék–erő spektrális amplitúdói antikommutátorának egyensúlyi várható értéke arányos a dinamikai Onsager-Casimir-együtthatók $L'_{\mu\nu}$ részével, amelyek az irreverzibilis folyamat lefolyása során bekövetkezett teljes entrópia-változást is meghatározzák.

A hőszigetelt rendszer lineáris irreverzibilis folyamatában bekövetkezett teljes entrópiaváltozásra végül a következő kifejezés adódik:

$$\begin{aligned} S_{\mathcal{G}(h)}(\infty)-S_{\mathcal{G}}(0) &= \frac{k}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\sum_{\mu\nu}\lambda^{*}_{\mu}(\omega)\lambda_{\nu}(\omega)L'_{\mu\nu}(\omega) \\ &= \frac{k}{4E(\beta,\omega)}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\sum_{\mu\nu}\lambda^{*}_{\mu}(\omega)\lambda_{\nu}(\omega)\langle\{\hat{f}^{\dagger}_{\mu}(\omega),\hat{f}_{\nu}(\omega)\}\rangle_{\beta}. \end{aligned} \tag{2.276}$$

Ez az egyenlet a *második fluktuációs-disszipációs tétel, amely mutatja a közvetlen kapcsolatot a maradék–erő egyensúlyi fluktuációi és a folyamat során termelődött entrópia között.*

2.12. Összefoglalás

A jelen fejezetben a fizikai rendszernek a külső terek kicsiny változásaira, ún. külső perturbációra adott "válaszát" vizsgáltuk. Válaszon a rendszert jellemző fizikai mennyiségeknek a perturbáció hatására bekövetkező megváltozását értjük. Lineáris válaszról akkor beszélünk, ha a zavart okozó külső terek változása olyan kicsi, hogy aszerint sorbafejtve csak a lineáris tag megtartása már jó közelítést jelent.

Vizsgáltuk az ún. időtől független perturbációra adott lineáris választ. Valójában ez olyan esetet jelent, amikor a külső tér egy adott értékről ugrásszerűen egy másik értékre változik. Valamely fizikai mennyiségben jelentkező lineáris válasz az ehhez a fizikai mennyiséghez és az ugrást szenvedő külső térhez csatolt általános erőhöz tartozó szuszceptibilitás és a külső tér megváltozásának szorzata. A szóbanforgó sztatikus szuszceptibilitást a fizikai mennyiség és az általános erő fluktuációinak egyensúlyi korrelációja határozza meg.

Az időtől függő perturbációra adott lineáris válasz a külső tér és az ún. lineáris válaszfüggvény konvolúciója. Ez kifejezi, hogy a rendszernek van ,,emlékezete": egy adott pillanatban a válasz attól is függ, hogy a külső tér milyen módon változott a korábbiak során. A lineáris válaszfüggvény a külső tér Dirac-deltaszerű változására adott válasz (arányossági tényezőtől eltekintve). A lineáris válaszfüggvényt is az egyensúlyi (perturbálatlan) rendszer fluktuációi határozzák meg, akárcsak a sztatikus szuszceptibilitásokat. A lineáris válaszfüggvény féloldali Fourier-transzformáltja a dinamikai szuszceptibilitás. A dinamikai szuszceptibilitás ill. annak révén az egyensúlyi rendszer fluktuációi határozzák meg, hogy a külső terek változásuk során mennyi munkát végeznek a hőszigetelt rendszeren; ez az első fluktuációs-disszipációs tétel állítása.

Amennyiben a külső perturbációra lineárisan válaszoló rendszert jellemző fizikai mennyiségek között jól elkülönülnek a lassú és a gyors időbeli változást mutató mennyiségek, akkor választhatjuk a lassú változású mennyiségeket megfigyelési szintnek és a gyors változású mennyiségekre kiátlagolhatunk a lassú változású mennyiségek időbeli változását leíró egyenletben. Így kapjuk a lassú változású mennyiségekre a Mori-féle integro-differenciálegyenletet, amely leírja a rendszer visszatérését egyensúlyi állapotába. Az egyenlet magfüggvényei az ún. memóriamátrixot alkotják. A memóriamátrix írja le a rendszernek a gyors változású mennyiségek fluktuációi időkorrelációjából származó emlékezetét.

Definiálhatók olyan karakterisztikus idők mint a memóriaidő (a magfüggvények időbeli szélessége) és a relaxációs idő. Lassú változásúak azok a mennyiségek, amelyek karakterisztikus változási ideje (relaxációs ideje) nagyobb mint a memóriaidő. Az ilyen viszonyok utólagos megállapítása igazolja a lassú mennyiségek helyes választását.

Végezetül általánosítottuk a Mori-féle integro-differenciálegyenletet olyan rendszerre, amelyet külső terek vezérelnek. Megvizsgáltuk, többé-kevésbé általános esetekben, hogy hogyan viselkedik a folyamatot kísérő entrópia. A második fluktuációs-disszipációs tételben kimondtuk, hogy az irreverzibilis folyamatokban az entrópiatermelést a maradékerők egyensúlyi fluktuációi szabják meg.

3. A NEMEGYENSÚLYI FOLYAMATOK ÁLTALÁNOS LEÍRÁSA

3.1. A sűrűségoperátor lényeges és lényegtelen része

Az előző fejezetekben olyan dinamikai folyamatokkal foglalkoztunk, amelyek az egyensúlyi állapot közelében zajlanak le, és ezért lineáris közelítésben tárgyalhatók. Azt tanultuk, hogy célszerű a Liouville-teret és ennek megfelelően a sűrűségoperátort felbontani két részre, amelyek egyike a lassan, másika a gyorsan változó fizikai mennyiségeknek felel meg. Most az általános esettel fogunk foglalkozni, amikor nem kötjük ki, hogy a rendszer majdnem egyensúlyi. A továbbiakban is megtartjuk a sűrűségoperátor felbontását. Ez az alábbi megfontolások alapján történik:

Általában a fizikai rendszerek viselkedése szempontjából csak bizonyos fizikai mennyiségek időfüggése érdekes. Ezek a mennyiségek, pontosabban a nekik megfelelő vektorok általában nem alkotnak teljes rendszert a Liouville-térben. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az érdekes mennyiségek várható értékének meghatározása szempontjából csak a sűrűségoperátor egy része, az érdekes mennyiségek alterére vett vetülete, játszik szerepet. Ezt nevezzük a sűrűségoperátor *lényeges* (más szóval *releváns*) részének. A sűrűségoperátor ilymódon egy lényeges és egy *lényegtelen* rész (releváns és *irreleváns* rész) összege.

3.1.3.a) Lineáris közelítés

Könnyebben látjuk az általános felbontás tartalmát, ha megvizsgáljuk újra a lineáris közelítés esetét. Tegyük fel, hogy létezik olyan lineáris $\hat{P}$ szuperoperátor, amely a releváns $\{\hat{\mathcal{F}}_\nu\}$ fizikai mennyiségek alterére vetít. Ekkor a sűrűségoperátor releváns része:

$$\hat{\rho}_{rel}(t) \;=\; \hat{P}\hat{\rho}(t), \tag{3.1}$$

az irreleváns része pedig

$$\hat{\rho}_{irr}(t) \;=\; \hat{Q}\hat{\rho}(t); \qquad \hat{Q} = \hat{1} - \hat{P}, \tag{3.2}$$

úgyhogy

$$\hat{\rho}(t) \;=\; \hat{\rho}_{rel}(t) + \hat{\rho}_{irr}(t). \tag{3.3}$$

Ez a felbontás akkor választja le a sűrűségoperátorból a vizsgált folyamat lényeges $\{\hat{\mathcal{F}}_\nu\}$ fizikai mennyiségei szempontjából releváns részt, ha teljesül a

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_\nu\hat{\rho}(t)) = \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_\nu\hat{P}\hat{\rho}(t)) = \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_\nu\hat{\rho}_{rel}(t)) \tag{3.4}$$

tulajdonság. Mivel $\hat{P}$ projektor-operátor, így

$$\hat{P}\hat{P} \;=\; \hat{P}. \tag{3.5}$$

Feltesszük továbbá, hogy olyan dinamikai folyamatokkal foglalkozunk, amikor a rendszer kezdőállapota a lényeges fizikai mennyiségekkel kimerítően jellemezhető, vagyis amikor

$$\hat{\rho}(t_0) \;=\; \hat{P}\hat{\rho}(t_0). \tag{3.6}$$

A lényeges és lényegtelen szabadsági fokokat a fenti módon szeparálva, a Neumann-egyenletből levezethetjük a *Nakajima-Zwanzig-féle integro-differenciálegyenletet* a sűrűségoperátor releváns részére:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{rel}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}_{rel}(t) - \int_{t_0}^{t} dt'\hat{P}\hat{L}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}_{rel}(t') \\ &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}_{rel}(t) - \int_{t_0}^{t} dt' K_{rel}(t-t')\hat{\rho}_{rel}(t'). \end{aligned} \tag{3.7}$$

Az egyenlet jobb oldalának első tagja megfelel a Kubo-féle elméletben annak a tagnak, amely a lassan változó mennyiségek oszcillációit írja le. A második tagba, a „memória-magfüggvény"-be olvasztottuk be a lényegtelen szabadsági fokokat, a Kubo-elmélet gyorsan változó mennyiségeit.

Induljunk ki a sűrűségoperátor

$$\hat{\rho}(t) \;=\; e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0) \tag{3.8}$$

alakjából. Ekkor

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{P}\hat{\rho}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{\rho}(t) \\ &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t) - \mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{Q}\hat{\rho}(t).\end{aligned} \tag{3.9}$$

Az egyenlet jobb oldalának második tagjában használjuk fel az $\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2$, $\hat{L}_1 = \hat{P}\hat{L}$, $\hat{L}_2 = \hat{Q}\hat{L}$ felbontásnak megfelelő

$$e^{-\mathrm{i}\hat{L}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0) \;=\; e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0) - \mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt' e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t') \tag{3.10}$$

azonosságot:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{P}\hat{\rho}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t) \\ &\quad - \int_{t_0}^{t} dt'\hat{P}\hat{L}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\hat{L}\hat{P}\hat{\rho}(t') - \mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0).\end{aligned} \tag{3.11}$$

Az exponenciális operátor Taylor-sorát és a $\hat{Q}$ operátor idempotens tulajdonságát felhasználva, a jobb oldal utolsó tagjában írhatjuk, hogy

$$\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau} \;=\; e^{-\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\tau}\hat{Q} = e^{-\mathrm{i}\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}\tau}\hat{Q}. \tag{3.12}$$

Így az utolsó tagban egyenletünk jobb oldalán $\hat{Q}\hat{\rho}(t_0)$ lép fel, ami zérus, mert csak olyan folyamatokat vizsgálunk, amelyekben a kezdeti sokaság sűrűségoperátora benne van a Liouville-tér releváns alterében. A jobb oldal harmadik tagja tehát zérus, és megkaptuk a Nakajima-Zwanzig-féle integro-differenciálegyenletet.

3.1.3.b) Hőtartályba helyezett rendszer dinamikai folyamata

A sűrűségoperátor releváns és irreleváns tagok összegére való felbontására példaként vizsgáljuk meg a B hőtartályba helyezett A rendszer esetét. A hőtartály mindvégig termikus egyensúlyban van, így a termikus egyensúlyra jellemző $\hat{\mathcal{R}}_B$ kanonikus sűrűségoperátorral írhatjuk le. A hőtartályba helyezett A rendszer kezdeti állapotát a $\hat{\rho}_A(t_0)$ sűrűségoperátor írja le. Az $A \cup B$ rendszer sűrűségoperátora kezdetben:

$$\hat{\rho}(t_0) \;=\; \hat{\mathcal{R}}_B \hat{\rho}_A(t_0). \tag{3.13}$$

Mivel a hőtartály definíció szerint mindvégig megmarad termikus egyensúlyban és csak az A rendszer fizikai mennyiségei érdekesek, azért fizikai szemléletünk alapján azt várjuk, hogy

$$\hat{\rho}_{rel}(t) \equiv \hat{P}\hat{\rho}(t) \;=\; \hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \hat{\rho}(t) \tag{3.14}$$

a sűrűségoperátor releváns része. Az így definiált $\hat{P}$ szuperoperátor csakugyan teljesíti a releváns altérre vetítő projektortól elvárt követelményeket.

Lássuk be ezeket a tulajdonságokat:

1. Idempotencia:

$$\begin{aligned}\hat{P}^2\hat{\rho} &= \hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \hat{\rho} = \hat{\mathcal{R}}_B \left(\mathrm{Sp}_B(\hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \hat{\rho})\right) = \hat{\mathcal{R}}_B (\mathrm{Sp}_B \hat{\rho})(\mathrm{Sp}_B \hat{\mathcal{R}}_B) \\ &= \hat{P}\hat{\rho}.\end{aligned} \tag{3.15}$$

2. Az A rendszer $\hat{\mathcal{F}}_A$ fizikai mennyiségei szempontjából ez az operátor a sűrűségoperátor releváns része, mert ezen mennyiségek várható értékeit helyesen lehet a segítségével kiszámolni:

$$\begin{aligned}\mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{\mathcal{F}}_A) &= \mathrm{Sp}_A \left(\hat{\mathcal{F}}_A (\mathrm{Sp}_B \hat{\mathcal{R}}_B)(\mathrm{Sp}_B \hat{\rho})\right) = \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_A \hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \hat{\rho}) \\ &= \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_A \hat{\rho}_{rel}).\end{aligned} \tag{3.16}$$

3. A kezdeti állapot sűrűségoperátora a $\hat{P}$ projektor által kijelölt altérbe esik:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t_0) &= \hat{\mathcal{R}}_B \hat{\rho}_A(t_0) = \hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \left(\hat{\mathcal{R}}_B \hat{\rho}_A(t_0)\right) = \hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \hat{\rho}(t_0) \\ &= \hat{\rho}_{rel}(t_0).\end{aligned} \tag{3.17}$$

A Nakajima-Zwanzig-egyenletből az A rendszer

$$\hat{\rho}_A(t) \;=\; \mathrm{Sp}_B \hat{\rho}(t) \tag{3.18}$$

sűrűségoperátorára az alábbi egyenlet adódik:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}_A(t) &= -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\hat{\mathcal{H}}_A + \langle \hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B, \hat{\rho}_A\right] \\ &\quad -\frac{1}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t} dt' \mathrm{Sp}_B \left[\hat{\mathcal{H}}_{AB} - \langle \hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\left[\hat{\mathcal{H}}_{AB} - \langle \hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B, \hat{\mathcal{R}}_B \hat{\rho}_A(t')\right]\right].\end{aligned} \tag{3.19}$$

Az A rendszer tetszőleges $\hat{\mathcal{F}}_A$ fizikai mennyiségének várható értéke pedig:

$$\langle\hat{\mathcal{F}}_A\rangle(t) \;=\; \mathrm{Sp}_A\left(\hat{\rho}_A(t)\hat{\mathcal{F}}_A\right). \tag{3.20}$$

Az A részrendszer sűrűségoperátorának egyenletében a hőtartállyal való kölcsönhatás úgy jelenik meg egyrészt mint egy átlagos külső tér, másrészt mint a rendszer ,,emlékezetét" befolyásoló tényező. A memória-mátrixot a kölcsönhatási energia fluktuációi határozzák meg.

A bizonyításhoz felhasználjuk, hogy

$$\begin{aligned}
\hat{P}\hat{L}\hat{P} &= \hat{L}_A\hat{P} + \hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{P}, && (3.21)\\
\hat{Q}\hat{L}\hat{P} &= \hat{Q}\hat{L}_{AB}\hat{P}, && (3.22)\\
\hat{P}\hat{L}\hat{Q} &= \hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{Q}. && (3.23)
\end{aligned}$$

Következésképpen:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= -\mathrm{i}\hat{P}\hat{L}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A\\
&\quad - \int_{t_0}^{t} dt'\,\hat{P}\hat{L}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\hat{Q}\hat{L}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A(t')\\
&= -\mathrm{i}(\hat{L}_A\hat{P} + \hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{P})\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A\\
&\quad - \int_{t_0}^{t} dt'\,\hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}(t-t')}\hat{Q}\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A. && (3.24)
\end{aligned}$$

Ármost használjuk fel a Liouville-operátorok explicit alakját:

$$\begin{aligned}
\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B(\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A) = \hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A, && (3.25)\\
\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \hat{L}_{AB}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A = \frac{1}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A], && (3.26)\\
\hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B[\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A] = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{R}}_B[\langle\hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B,\hat{\rho}_A], && (3.27)\\
\hat{L}_A\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \hat{L}_A\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{R}}_B[\hat{\mathcal{H}}_A,\hat{\rho}_A], && (3.28)\\
\hat{Q}\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \frac{1}{\hbar}(\hat{1}-\hat{P})[\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\\
&= \frac{1}{\hbar}\left([\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A] - \hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B[\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right)\\
&= \frac{1}{\hbar}\left([\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A] - [\langle\hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B,\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right)\\
&= \frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A], && (3.29)\\
\hat{L}_{AB}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\hat{Q}\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \hat{L}_{AB}\left[e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A] - \hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]\\
&= \frac{1}{\hbar}\left[\hat{\mathcal{H}}_{AB}, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]\\
&\quad - \frac{1}{\hbar^2}\left[\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right], && (3.30)\\
\hat{P}\hat{L}_{AB}\hat{Q}e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\hat{Q}\hat{L}_{AB}\hat{P}\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A &= \frac{1}{\hbar}\hat{\mathcal{R}}_B\mathrm{Sp}_B\left[\hat{\mathcal{H}}_{AB}, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}\frac{1}{\hbar}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB},\hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
- & \frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \left[\hat{\mathcal{H}}_{AB}, \hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB}, \hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right] \\
= & \frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \left(\left[\hat{\mathcal{H}}_{AB}, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB}, \hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]\right. \\
- & \left.\left[\langle\hat{\mathcal{H}}_{AB}\rangle_B, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB}, \hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]\right) \\
= & \frac{1}{\hbar^2}\hat{\mathcal{R}}_B \mathrm{Sp}_B \left(\left[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB}, e^{-\mathrm{i}\hat{L}\hat{Q}\tau}[\delta\hat{\mathcal{H}}_{AB}, \hat{\mathcal{R}}_B\hat{\rho}_A]\right]\right).
\end{aligned}
\tag{3.31}
$$

Ezeknek a részeredményeknek a felhasználásával elemi behelyettesítés után adódik az A rendszer sűrűségoperátorára érvényes integro-differenciálegyenlet.

3.1.3.c) A nemlineáris eset

A sűrűségoperátor releváns és irreleváns részre történő felbontása általánosan is megfogalmazható, annak a kikötésnek a mellőzésével, hogy az a leképezés, amely a sűrűségoperátorból a releváns részt előállítja, lineáris. Az általánosítás „ára" az, hogy a lineáris leképezés esetén ez a leképezés maga független a sűrűségoperátor releváns részétől, és így az időtől is. Ezért tehát a folyamat során mindvégig változatlanul a Liouville-térnek ugyanaz az altere a releváns. Ezzel szemben az általánosabb nemlineáris leképezés esetén időben változhat az, hogy a Liouville-térnek melyik altere a releváns altér. Ez abban fog kifejeződésre jutni, hogy az a projektor-operátor, amely most a Liouville-tér releváns alterére vetít, maga is függ a sűrűségoperátor releváns részétől.

Tegyük fel tehát, hogy a sűrűségoperátor releváns részét, a

$$\hat{\rho}_{rel}(t) \;=\; \mathbf{f}[\hat{\rho}(t)], \tag{3.32}$$

operátort a Liouville-térnek önmagára történő, általában nemlineáris $\mathbf{f}$ leképezése állítja elő. Ettől a leképezéstől megköveteljük az alábbi tulajdonságokat ($\forall\mathcal{X} \in \mathcal{L}$):

- Legyen $\mathbf{f}$ „idempotens":

$$\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] \;=\; \mathbf{f}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]]. \tag{3.33}$$

- Az $\mathbf{f}$ leképezés a sűrűségoperátornak valamilyen adott $\{\hat{\mathcal{F}}_\nu\}$ fizikai mennyiségek szempontjából releváns részét állítsa elő:

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]\right) \;=\; \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{F}}_\nu\hat{\mathcal{X}}). \tag{3.34}$$

- A rendszer kezdeti sűrűségoperátorának nincsen irreleváns része:

$$\mathbf{f}[\hat{\rho}(t_0)] \;=\; \hat{\rho}(t_0). \tag{3.35}$$

- Definiáljuk a $\hat{P}$ szuperoperátort a

$$d\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] = \hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]d\hat{\mathcal{X}}. \tag{3.36}$$

összefüggéssel és követeljük meg, hogy

$$\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}] = \hat{P}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]] \tag{3.37}$$

legyen. Ez további megszorítás az f leképezésre nézve.

Az így értelmezett $\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]$ szuperoperátornak az alábbi tulajdonságai vannak:

1. Idempotens, vis. projektor-operátor:

$$\begin{aligned}\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]d\hat{\mathcal{X}} &= d\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] \equiv d\mathbf{f}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]] = \hat{P}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]]d\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] \\ &= \hat{P}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]]\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]d\hat{\mathcal{X}} = \hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]d\hat{\mathcal{X}}. \end{aligned} \tag{3.38}$$

2. Teljesül $\forall$ $\hat{\mathcal{X}}$, $\hat{\mathcal{Y}} \in \mathcal{L}$ esetén az

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]\hat{\mathcal{Y}}\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \hat{\mathcal{Y}}\right) \tag{3.39}$$

azonosság.

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \hat{\mathcal{X}}\right); \tag{3.40}$$

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu d\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu \hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]d\hat{\mathcal{X}}\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{F}}_\nu d\hat{\mathcal{X}}\right). \tag{3.41}$$

(3.42)

Legyen az $\hat{\mathcal{X}}$ operátor megváltozása

$$d\hat{\mathcal{X}} = \hat{\mathcal{Y}}d\alpha, \tag{3.43}$$

ahol α tetszőleges valós paraméter és $\hat{\mathcal{Y}} \in \mathcal{L}$ $\forall$, ekkor behelyettesítéssel kapjuk a keresett azonosságot.

A Neumann-egyenletből nemlineáris egyenlet vezethető le a sűrűségoperátor releváns részére:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{rel}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}(t)\hat{\rho}_{rel}(t) \\ &- \int_{t_0}^{t} dt'\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}(t)\hat{T}(t,t')\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t')]\hat{L}(t')\hat{\rho}_{rel}(t'),\end{aligned} \tag{3.44}$$

ahol a $\hat{T}(t,t')$ operátor a

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{T}(t,t') = -\mathrm{i}\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}(t)\hat{T}(t,t'), \tag{3.45}$$

$$\hat{T}(t,t) = \hat{1} \tag{3.46}$$

feladat megoldása és

$$\hat{Q}[\hat{\mathcal{X}}] \;=\; \hat{1} - \hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]. \tag{3.47}$$

A (??) egyenlet bizonyításához deriváljuk idő szerint a sűrűségoperátor releváns részét:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{rel}(t) &= \frac{d}{dt}\mathbf{f}[\hat{\rho}(t)] = \hat{P}[\hat{\rho}(t)]\frac{d\hat{\rho}}{dt} \\ &= -\mathrm{i}\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}\hat{\rho}(t),\end{aligned} \tag{3.48}$$

ahol felhasználtuk a Neumann-egyenletet és azt, hogy

$$\hat{P}[\hat{\rho}(t)] \;=\; \hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]. \tag{3.49}$$

Legyen

$$\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t)] \;=\; \hat{1} - \hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)], \tag{3.50}$$

és bontsuk fel a Liouville-operátort két operátor összegére az alábbiak szerint:

$$\hat{L} \;=\; \hat{L}_1(t) + \hat{L}_2(t), \tag{3.51}$$

ahol

$$\hat{L}_1(t) = \hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}, \qquad \hat{L}_2(t) = \hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}. \tag{3.52}$$

Most először belátunk egy azonosságot. Legyen $\hat{U}(t,t_0)$ az $\hat{L}$ Liouville-operátornak megfelelő evolúciós operátor, azaz

$$\frac{d}{dt}\hat{U}(t,t_0) \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}(t)\hat{U}(t,t_0); \qquad \hat{U}(t_0,t_0) = \hat{1}, \tag{3.53}$$

$\hat{U}_1(t,t_0)$ pedig az $\hat{L}_1$ Liouville-operátornak megfelelő evolúciós operátor, azaz

$$\frac{d}{dt}\hat{U}_1(t,t_0) \;=\; -\mathrm{i}\hat{L}_1(t)\hat{U}_1(t,t_0); \qquad \hat{U}_1(t_0,t_0) = \hat{1}, \tag{3.54}$$

Ekkor fennáll a következő azonosság:

$$\hat{U}(t,t_0) \;=\; \hat{U}_1(t,t_0) - \mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{U}_1(t,t')\hat{L}_2(t')\hat{U}(t',t_0). \tag{3.55}$$

Csakugyan, deriváljuk idő szerint az egyenlet jobb oldalán szereplő $\hat{J}(t)$ kifejezést,

$$\begin{aligned}\dot{\hat{J}}(t) &\equiv \dot{\hat{U}}_1(t,t_0) - \mathrm{i}\hat{U}_1(t,t)\hat{L}_2(t)\hat{U}(t,t_0) \\ &- \mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt'(-\mathrm{i})\hat{L}_1(t)\hat{U}_1(t,t')\hat{L}_2(t')\hat{U}(t',t_0),\end{aligned} \tag{3.56}$$

és amit kapunk az az $\hat{U}_1$ evolúciós operátor egyenletének felhasználásával

$$\begin{aligned}\dot{\hat{J}}(t) &= -\mathrm{i}\hat{L}_1(t)\hat{U}_1(t,t_0) - \mathrm{i}\hat{L}_2(t)\hat{U}(t,t_0) \\ &- \mathrm{i}\hat{L}_1(t)(\hat{J}(t) - \hat{U}_1(t,t_0)) \\ &= -\mathrm{i}\hat{L}\hat{J}(t),\end{aligned} \tag{3.57}$$

A $\hat{J}(t)$ operátor tehát pontosan olyan differenciálegyenletnek tesz eleget, mint az $\hat{U}$ evolúciós operátor. Másrészt nyilvánvaló, hogy

$$\hat{J}(t_0) \;=\; \hat{1} \tag{3.58}$$

A $\hat{J}(t)$ operátor tehát ugyanannak a feladatnak a megoldása, mint az $\hat{U}(t, t_0)$ operátor, vis. azonos vele. Ezzel beláttuk az azonosságot.

Alkalmazzuk most a bebizonyított azonosságot. Átjelöljük $\hat{U}_1(t, t_0)$-t $\hat{T}(t, t')$-re (figyelembe véve, hogy az azonosságban t_0 tetszőleges t' lehet). Ekkor egyrészt

$$\frac{d}{dt}\hat{T}(t, t') \;=\; -\mathrm{i}\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}(t)\hat{T}(t, t'), \qquad \hat{T}(t, t) = \hat{1} \tag{3.59}$$

adódik, másrészt az azonosság két oldalán lévő operátort hattatva $\hat{\rho}(t_0)$-ra, kapjuk, hogy

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) &= \hat{U}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) \\
&= \hat{T}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) - \mathrm{i}\int_{t_0}^{t} dt'\hat{T}(t, t')\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t')]\hat{L}\hat{\rho}(t') \\
&= \hat{T}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) + \int_{t_0}^{t} dt'\hat{T}(t, t')\frac{d}{dt'}\hat{\rho}_{rel}(t') \\
&= \hat{T}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) + \hat{T}(t, t')\hat{\rho}_{rel}(t')\Big|_{t_0}^{t} \\
&- \int_{t_0}^{t} dt'\frac{\partial}{\partial t'}\hat{T}(t, t')\hat{\rho}_{rel}(t') \\
&= \hat{T}(t, t_0)\hat{\rho}(t_0) + \hat{\rho}_{rel}(t) - \hat{T}(t, t_0)\hat{\rho}_{rel}(t_0) \\
&- \int_{t_0}^{t} dt'\hat{T}(t, t')\mathrm{i}\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t')]\hat{L}\hat{\rho}_{rel}(t') \\
&= \hat{\rho}_{rel}(t) - \int_{t_0}^{t} dt'\hat{T}(t, t')\mathrm{i}\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t')]\hat{L}\hat{\rho}_{rel}(t').
\end{aligned} \tag{3.60}$$

Itt egyszer parciálisan integráltunk t' szerint, majd felhasználtuk a $\hat{T}$ operátorra vonatkozó differenciálegyenletet, és azt, hogy $\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}_{rel}(t_0)$.

A sűrűségoperátornak a kezdeti sűrűségoperátor segítségével való fenti kifejezését behelyettesítjük a sűrűségoperátor releváns része idő szerinti első deriváltjának kifejezésébe:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{rel}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}\hat{\rho}_{rel}(t) \\
&- \int_{t_0}^{t} dt'\hat{P}[\hat{\rho}_{rel}(t)]\hat{L}\hat{T}(t, t')\hat{Q}[\hat{\rho}_{rel}(t')]\hat{L}\hat{\rho}_{rel}.
\end{aligned} \tag{3.61}$$

Az így nyert egyenlet általánosítható olyan esetekre, amikor a Liouville-operátor explicit módon függ az időtől. Ekkor ebben az egyenletben és a $\hat{T}$ operátorra vonatkozó egyenletben is $\hat{L}$ helyett egyszerűen a megfelelő $\hat{L}(t)$ fog szerepelni.

æ

3.2. A Robertson-egyenlet

Ebben a fejezetben kapcsolatot teremtünk az előítéletmentes becslés elve és a sűrűségoperátor releváns és irreleváns részre történő felbontása között. Ezáltal nemlineáris egyenletrendszert tudunk felírni közelítés nélkül tetszőleges számú fizikai mennyiség várható értékének mint az idő függvényének a meghatározása céljából. Az egyetlen kikötés, hogy ezeknek a mennyiségeknek tartalmazni kell azokat, amelyeket a kezdeti állapotban beállítottunk. Ez az egyenletrendszer a folyamatot kísérő és az adott megfigyelési szinthez tartozó sűrűségoperátorra vonatkozó egyetlen egyenletben is összefoglalható, amelyet *Robertson-egyenletnek* nevezünk. A Robertson-egyenlet megoldása tehát tetszőlegesen választott megfigyelési szinthez olyan, időtől függő sűrűségoperátort szolgáltat, amelynek a segítségével az adott megfigyelési szinthez tartozó fizikai mennyiségek várható értékeinek az időfüggése meghatározható. A Robertson-egyenlet tehát kiinduló pontja lehet bármilyen konkrét nemegyensúlyi folyamat leírásának.

Legyen a $\{\hat{\mathcal{G}}_\nu, (\nu = 1, \ldots, n)\}$ megfigyelési szint rögzített. *A vizsgált rendszer dinamikai folyamatát kísérő, ezen megfigyelési szinthez tartozó $\hat{\mathcal{R}}_\mathcal{G}(t)$ sűrűségoperátor, amelyet az előítéletmentes becslés elvének a mindenkori t pillanatban való alkalmazásával nyerünk, éppen megegyezik a $\{\hat{\mathcal{G}}_\nu\}$ megfigyelési szint szempontjából releváns sűrűségoperátorral.*

Azt, hogy a

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_\mathcal{G}(t) &= \frac{1}{Z_\mathcal{G}} \exp\{-\sum_{\nu=1}^{n} \lambda_\nu \hat{\mathcal{G}}_\nu\} \\ &\equiv \mathbf{f}[\hat{\rho}(t)] \end{aligned} \tag{3.62}$$

leképezés, ahol $\hat{\rho}(t)$ az egzakt sűrűségoperátor, eleget tesz a szokásos tulajdonságoknak, az alábbi módon látjuk be.

A folyamatot kísérő sűrűségoperátorban szereplő

$$\lambda_\nu \left(G_\alpha[\hat{\rho}] \right) \tag{3.63}$$

Lagrange-multiplikátorok függvényei a

$$G_\nu(t) \equiv \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\rho}(t)) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\mathcal{R}}_\mathcal{G}(t)\right) \tag{3.64}$$

várható értékeknek. Ennek megfelelően az $\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]$ leképezés általános definíciója ($\forall \mathcal{X} \in \mathcal{L}$):

$$\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] \equiv \exp\left\{-\sum_{\nu=0}^{n} \lambda(g_\alpha[\hat{\mathcal{X}}])\hat{\mathcal{G}}_\nu\right\}, \tag{3.65}$$

ahol

$$\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu \mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\mathcal{X}}\right) \equiv g_\nu[\hat{\mathcal{X}}], \tag{3.66}$$

és $\hat{\mathcal{G}}_0 = \hat{1}$, továbbá $g_0 = \mathrm{Sp}\hat{\mathcal{X}}$. Ilymódon az $\mathbf{f}$ leképezés a $g_\nu[\hat{\mathcal{X}}]$ számok és a $\hat{\mathcal{G}}_\nu$ operátorok függvénye:

$$\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] = \mathbf{f}\left(g_\nu[\hat{\mathcal{X}}], \hat{\mathcal{G}}_\nu\right). \tag{3.67}$$

Vegyük most sorra az egyes tulajdonságok bizonyítását!

- ,,Idempotencia." Mivel

$$\begin{aligned} g_\nu[\hat{\mathcal{X}}] &= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu\hat{\mathcal{X}}\right) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]\right) \\ &= g_\nu[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]], \end{aligned} \tag{3.68}$$

  azért

$$\begin{aligned} \mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] &= \mathbf{f}\left(g_\nu[\hat{\mathcal{X}}], \hat{\mathcal{G}}_\nu\right) = \mathbf{f}\left(g_\nu[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]], \hat{\mathcal{G}}_\nu\right) \\ &= \mathbf{f}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]]. \end{aligned} \tag{3.69}$$

- Az, hogy $\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]$ a $\{\hat{\mathcal{G}}_\nu\}$ megfigyelési szint szempontjából releváns altérre vetít, triviálisan következik a definícióból.
- A definícióból az is következik, hogy

$$\mathbf{f}[\hat{\rho}(t_0)] = \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0). \tag{3.70}$$

  Ha csak olyan esetekre szorítkozunk, amikor

$$\hat{\rho}(t_0) = \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0), \tag{3.71}$$

  vagyis amikor $\{\hat{\mathcal{G}}_\nu\}$ a kezdeti t_0 pillanatban elégséges megfigyelési szint, akkor

$$\mathbf{f}[\hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0)] = \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{G}}(t_0). \tag{3.72}$$

  Ekkor a kezdeti sűrűségoperátornak nincsen irreleváns része.
- Végül megszerkesztjük a $\hat{P}$ operátort. Tekintve, hogy az $\mathbf{f}$ leképezés az $\hat{\mathcal{X}}$ operátortól a g_ν számok révén függ, írhatjuk, hogy az $\hat{\mathcal{X}}$ operátor infinitezimális $d\hat{\mathcal{X}}$ megváltozásának

$$d\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}] = \sum_{\nu=0}^{n} \frac{\partial\mathbf{f}(g[\hat{\mathcal{X}}])}{\partial g_\nu} dg_\nu[\hat{\mathcal{X}}] = \sum_{\nu=0}^{n} \frac{\partial\mathbf{f}(g[\hat{\mathcal{X}}])}{\partial g_\nu}\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu d\hat{\mathcal{X}}) \tag{3.73}$$

  megváltozás felel meg. Következésképpen a $\hat{P}$ operátor definíciója:

$$\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]\hat{\mathcal{Y}} = \sum_{\nu=0}^{n} \frac{\partial\mathbf{f}(g[\hat{\mathcal{X}}])}{\partial g_\nu}\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu\hat{\mathcal{Y}}), \tag{3.74}$$

  ($\forall\ \hat{\mathcal{Y}} \in \mathcal{L}$). A $\hat{P}$ operátort átírhatjuk más alakba. Ehhez felhasználjuk, hogy $\mathbf{f}$ a g_ν változóknak homogén lineáris függvénye. Valóban, az $\mathbf{f}$ leképezést a (**??**) definíciónak megfelelően a g_ν várható értékek függvényének tekintve, az (**??**) egyenletből a következő egyenletek adódnak:

  - tetszőleges α valós számmal való szorzással:

$$\alpha\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu\mathbf{f}(g)) = \alpha g_\nu; \tag{3.75}$$

– a $g_\nu \longrightarrow \alpha g_\nu$ helyettesítéssel:

$$\mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \mathbf{f}(\alpha g)) \;=\; \alpha g_\nu. \tag{3.76}$$

Ezt a két egyenletet összehasonlítva

$$\alpha \mathbf{f}(g) \;=\; \mathbf{f}(\alpha g) \tag{3.77}$$

adódik, ami éppen azt jelenti, hogy $\mathbf{f}$ a g_ν változók elsőrendű homogén függvénye. Ekkor viszont teljesül rá az Euler-egyenlet:

$$\mathbf{f}(g) \;=\; \sum_{\nu=0}^{n} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial g_\nu} g_\nu. \tag{3.78}$$

Innen fejezzük ki a $\nu = 0$ parciális deriváltat és helyettesítsük be a $\hat{P}$ operátor definíciójába:

$$\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]\hat{\mathcal{Y}} \;=\; \left(\mathbf{f} - \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial g_\nu} g_\nu\right) \frac{1}{g_0} \mathrm{Sp}\hat{\mathcal{Y}} + \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial g_\nu} \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\mathcal{Y}}). \tag{3.79}$$

Most még belátjuk, hogy

$$\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}] \;=\; \hat{P}[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]]. \tag{3.80}$$

Ez valóban így is van, nert $\hat{P}[\hat{\mathcal{X}}]$ az $\hat{\mathcal{X}}$ operátortól csak a $g_\nu[\hat{\mathcal{X}}]$ paraméterek révén függ, azok viszont eleget tesznek a

$$g_\nu[\hat{\mathcal{X}}] \;=\; g_\nu[\mathbf{f}[\hat{\mathcal{X}}]] \tag{3.81}$$

tulajdonságnak.

Éljünk a $\hat{P}$ operátor definíciójában az $\hat{\mathcal{X}} = \hat{\rho}(t)$ helyettesítéssel. Ekkor az úgynevezett *Kawasaki-Gunton-operátort* kapjuk ($\forall \hat{\mathcal{Y}} \in \mathcal{L}$):

$$\begin{aligned}
\hat{P}[\hat{\rho}(t)]\hat{\mathcal{Y}} \;&=\; \hat{P}[\hat{\mathcal{R}}(t)]\hat{\mathcal{Y}} \\
&=\; \left\{\hat{\mathcal{R}}(t) - \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial \hat{\mathcal{R}}(t)}{\partial \langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle (t)} \langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle (t)\right\} \mathrm{Sp}\hat{\mathcal{Y}} \\
&\quad + \sum_{\nu=1}^{n} \frac{\partial \hat{\mathcal{R}}(t)}{\partial \langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle (t)} \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\mathcal{Y}}),
\end{aligned} \tag{3.82}$$

ahol $g_\nu[\hat{\rho}(t)]$ $(\nu = 1, \ldots, n)$ helyett visszaírtuk, hogy

$$\langle \hat{\mathcal{G}}_\nu \rangle (t) = \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\rho}(t)) = \mathrm{Sp}(\hat{\mathcal{G}}_\nu \hat{\mathcal{R}}(t)), \tag{3.83}$$

és felhasználtuk, hogy

$$g_0 = \mathrm{Sp}\hat{\rho}(t) = 1. \tag{3.84}$$

Az egyszerűség kedvéért elhagytuk a folyamatot kísérő sűrűségoperátor alsó indexét, ami a rögzített megfigyelési szintet jelölné. Az így nyert Kawasaki-Gunton-operátor segítségével definiáljuk a

$$\hat{Q}[\hat{\mathcal{R}}(t)] \;\equiv\; \hat{1} - \hat{P}[\hat{\mathcal{R}}(t)] \tag{3.85}$$

operátort.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a sűrűségoperátor releváns részére a Neumann-egyenletből levezethető a (??) egyenlet. Mivel a rögzített $\{\hat{\mathcal{G}}_\nu\}$ megfigyelési szinthez tartozó, a rendszer folyamatát kísérő sűrűségoperátor az adott megfigyelési szint szempontjából a releváns sűrűségoperátor, azért alkalmazható rá a (??) egyenlet:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\mathcal{R}}(t) &= -\mathrm{i}\hat{P}[\hat{\mathcal{R}}(t)]\hat{L}(t)\hat{\mathcal{R}}(t) \\ &\quad - \int_{t_0}^{t} dt' \hat{P}[\hat{\mathcal{R}}(t)]\hat{L}(t)\hat{T}(t,t')\hat{Q}[\hat{\mathcal{R}}(t')]\hat{L}(t')\hat{\mathcal{R}}(t').\end{aligned} \tag{3.86}$$

Ez az egyenlet a *Robertson-egyenlet.*

Szorozzuk a Robertson egyenletet balról a $\hat{\mathcal{G}}_\nu$ operátorral és képezzük mindkét oldal nyomát. Ha felhasználjuk a $\hat{P}[\hat{\mathcal{R}}(t)]$ projektor-operátor (??) tulajdonságát, akkor át tudjuk írni a Robertson-egyenletet a megfigyelési szinthez tartozó $\hat{\mathcal{G}}_\nu$ fizikai mennyiségek várható értékeire vonatkozó egyenletrendszerré:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) &= -\mathrm{i}\mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu\hat{L}(t)\hat{\mathcal{R}}(t)\right) \\ &\quad - \int_{t_0}^{t} dt' \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{G}}_\nu\hat{L}(t)\hat{T}(t,t')\hat{Q}[\hat{\mathcal{R}}(t')]\hat{L}(t')\hat{\mathcal{R}}(t')\right).\end{aligned} \tag{3.87}$$

Ezt az egyenletrendszert kétféleképpen is szemlélhetjük:

- A $\langle\hat{\mathcal{G}}_\nu\rangle(t) = \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}(t)\hat{\mathcal{G}}_\nu\right)$ várható értékek kifejezhetők az időtől függő $\lambda_\nu(t)$ kémiai potenciálokkal. Ha ezt megtesszük, akkor az időtől függő kémiai potenciálokra zárt, nemlineáris egyenletrendszert kapunk.
- Megtehetjük természetesen elvileg azt is, hogy a mellékfeltételekből a kémiai potenciálokat fejezzük ki, mint a megfigyelési szinthez tartozó mennyiségek várható értékeinek a függvényeit. Ekkor ezekre a várható értékekre kapunk zárt, nemlineáris egyenletrendszert.

A fentieket a következőképpen foglalhatjuk össze:

A Robertson-egyenlet megoldása a rögzített megfigyelési szinthez tartozó, a folyamatot kísérő sűrűségoperátort szolgáltatja minden olyan esetben, amikor a választott megfigyelési szint a folyamat kezdetén elégséges. A Robertson-egyenlet megoldása segítségével (vagy a belőle származtatott egyenletrendszer megoldásával) kapjuk a választott megfigyelési szinthez tartozó mennyiségek várható értékeinek egzakt időfüggését.

Azt, hogy a kezdetben választott megfigyelési szint csakugyan elégséges-e, azáltal ellenőrizhetjük, hogy tovább bővítjük a választott megfigyelési szintet az előzőektől független mennyiségekkel. Ha ekkor újra megoldva a feladatot, az előző (szűkebb) megfigyelési szint mennyiségei várható értékeinek időfüggésére visszakapjuk a korábbi eredményt, akkor már a szűkebb megfigyelési szint is elégséges volt.

æ

18.3. Összefoglalás

A fizikai mennyiségek terének releváns és irreleváns alterekre történő felbontását és az előítéletmentes becslés elvét egyszerre alkalmaztuk. Ez úgy lehetséges, hogy az adott megfigyelési szinthez tartozó kanonikus sűrűségoperátor az ezen megfigyelési szint mennyiségei tekintetében releváns sűrűségoperátorral azonosítható. A sűrűségoperátor releváns részére levezetett Robertson-egyenlet ezen azonosítás után átírható a megfigyelési szint mennyiségeinek időbeli változását meghatározó integro-differenciálegyenletek csatolt rendszerévé. Ez az egyenletrendszer a megfigyelési szintbe beválasztott fizikai mennyiségek helyes időfüggését szolgáltatja, függetlenül attól, hogy a megfigyelési szint elégséges-e az entrópia objektív meghatározásához. A Robertson-egyenletből elvileg leszármaztatható a Boltzmann-egyenlet kvantummechanikai általánosítása ill. a korrelációs függvények meghatározására szolgáló egyenletek teljes hierarchiája.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet fejezem ki Dr. Jochen Raunak a vele folytatott értékes eszmecserékért, Iványi Bélának, Iványi Tibornak, Kun Ferencnek, Dr. Lévai Gézának és Szabó Zsoltnak a kézirat gondos áttanulmányozásáért és kritikai észrevételeikért.

Köszönet illeti Tiba Imrénét és Kertészné Molnár Zsuzsát rendkívül gondos szövegszerkesztő munkájukért.

IRODALOM

1. E. Fick, G. Sauermann, The Quantum Statistics of Dynamic Processes (Springer, Berlin, 1990)

2. Sailer K., Statisztikus fizika és termodinamika I., II. (KLTE, Debrecen, 1992).

FÜGGELÉK

A Komplex külső terek használata

Sokszor kényelmes a valós külső terek helyett azok komplex lineáris kombinációival dolgozni, mint ahogy azt az elektrodinamikában is gyakran tesszük. Például a h_1 és h_2 terek helyett használjuk a

$$h_\pm = h_1 \pm \mathrm{i} h_2 \tag{A.1}$$

komplex tereket. Ekkor az önadjungált Hamilton-operátorhoz ezen terek járuléka (lineáris közelítésben):

$$\begin{aligned} -\hat{\mathcal{M}}_1 h_1 - \hat{\mathcal{M}}_2 h_2 &= -\hat{\mathcal{M}}_- h_+ - \hat{\mathcal{M}}_+ h_- \\ &= -\sum_{\alpha=\pm} \hat{\mathcal{M}}_\alpha h_\alpha^* = -\sum_{\alpha=\pm} \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger h_\alpha, \end{aligned} \tag{A.2}$$

ahol

$$\hat{\mathcal{M}}_\pm = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathcal{M}}_1 \pm \mathrm{i}\hat{\mathcal{M}}_2\right), \tag{A.3}$$

és a komplex terekhez ($\alpha = \pm$)

$$\hat{\mathcal{M}}_\alpha = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(h^*)}{\partial h_\alpha^*}, \qquad \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}(h)}{\partial h_\alpha} \tag{A.4}$$

deriváltak tartoznak. Most $\hat{\mathcal{M}}_\alpha$ nem önadjungált, csak a

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}(t) &= \hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger h_\alpha(t) \\ &= \hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha \hat{\mathcal{M}}_\alpha h_\alpha^*(t) \end{aligned} \tag{A.5}$$

Hamilton-operátor az.

Hasonlóan a $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{G}}_\alpha\}$ megfigyelési szinthez tartozó, önadjungált sűrűségoperátort

$$\frac{1}{Z(\beta,\lambda)} \exp\{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha \lambda_\alpha \hat{\mathcal{G}}_\alpha^\dagger\} = \frac{1}{Z(\beta,\lambda^*)} \exp\{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha \lambda_\alpha^* \hat{\mathcal{G}}_\alpha\} \tag{A.6}$$

alakba kell írjuk, ahol λ_α komplex kémiai potenciálok.

B A Kubo-formula általánosítása

A Kubo-formulát most arra az esetre általánosítjuk, amikor

- a rendszer kezdeti állapota nem stacionárius, de közel egyensúlyi, és
- a vizsgált $\hat{\mathcal{F}}(h_\alpha(t))$ fizikai mennyiségek a külső terek révén explicit módon függenek az időtől.

A kezdeti t_0 időpillanatban a rendszert a $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{M}}_\alpha\}$ megfigyelési szinthez tartozó kanonikus sűrűségoperátorral lehet jellemezni:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t_0) &= \hat{\mathcal{R}}_{\mathcal{H},\mathcal{M}} \equiv \hat{\mathcal{R}}(\beta,\lambda) \\ &= \frac{1}{Z(\beta,\lambda)} e^{-\beta\hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha \lambda_\alpha \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger}. \end{aligned} \tag{B.1}$$

Lineáris közelítésben azt kapjuk, hogy

$$\hat{\rho}(t_0) \approx \hat{\mathcal{R}}_\beta \left\{ \hat{1} - \frac{1}{\beta} \sum_\alpha \lambda_\alpha \int_0^\beta d\alpha' e^{\alpha'\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger e^{-\alpha'\hat{\mathcal{H}}} \right\}, \tag{B.2}$$

ahol

$$\hat{\mathcal{R}}_\beta = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}, \qquad \delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha = \hat{\mathcal{M}}_\alpha - \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta \hat{\mathcal{M}}_\alpha\right). \tag{B.3}$$

Használjuk fel, hogy a Hamilton-operátor

$$\hat{\mathcal{H}}(h(t)) = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_1(t) = \hat{\mathcal{H}} - \sum_\alpha h_\alpha(t) \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger \tag{B.4}$$

felbontásának a Liouville-operátor $\hat{L} = \hat{L}_0 + \hat{L}_1$ felbontása és - a 7. fejezet értelmében - a sűrűségoperátor $\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_1$ felbontása felel meg, ahol

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 &= e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t_0)} \hat{\rho}(t_0) \\ &\approx \hat{\mathcal{R}}_\beta - e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t_0)} \frac{1}{\beta} \hat{\mathcal{R}}_\beta \sum_\alpha \lambda_\alpha \int_0^\beta d\alpha' e^{\alpha'\hat{\mathcal{H}}} \delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger e^{-\alpha'\hat{\mathcal{H}}}, \\ \hat{\rho}_1(t) &= \mathrm{i} \int_{t_0}^t dt' \sum_\alpha e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t')} h_\alpha(t') \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger, \hat{\rho}_0(t')\right] \\ &\approx \mathrm{i} \int_{t_0}^t dt' \sum_\alpha e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t')} h_\alpha(t') \frac{1}{\hbar} \left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger, \hat{\mathcal{R}}_\beta\right] + \mathcal{O}(\lambda h). \end{aligned} \tag{B.5}$$

Itt $\hat{\rho}_0(t)$ időfüggő, mert általában $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger] \neq 0$, s így általában $\hat{L}_0\hat{\rho}(t_0) \neq 0$.

Tekintsük most az időtől a külső terek révén explicit módon függő

$$\hat{\mathcal{F}}\,(h(t)) \;=\; \hat{\mathcal{F}} + \sum_\alpha h_\alpha(t)\,\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\bigg|_{h=0}, \qquad (t \geq t_0) \tag{B.6}$$

mennyiségeket. Képezzük ezeknek a makroszkopikus várható értékét a $\hat{\rho}(t)$ időtől függő sűrűségoperátorral (Schrödinger-kép):

$$\begin{aligned}
\left\langle\hat{\mathcal{F}}(h)\right\rangle(t) &= \mathrm{Sp}\left\{(\hat{\rho}_0(t)+\hat{\rho}_1(t))\,\hat{\mathcal{F}}\,(h(t))\right\} \\
&= \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_0(t)\hat{\mathcal{F}}\right) + \sum_\alpha h_\alpha(t)\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_0(t)\,\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\bigg|_{h=0}\right) \\
&\quad +\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_1(t)\hat{\mathcal{F}}\right) + \sum_\alpha h_\alpha(t)\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_1(t)\,\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\bigg|_{h=0}\right) \\
&\approx \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_0(t)\hat{\mathcal{F}}\right) + \sum_\alpha h_\alpha(t)\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\bigg|_{h=0}\right\rangle_\beta \\
&\quad +\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_1(t)\hat{\mathcal{F}}\right) \\
&= \mathrm{Sp}\left(\hat{\mathcal{R}}_\beta\hat{\mathcal{F}}\right) + \sum_\alpha h_\alpha(t)\left\langle\frac{\partial\hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\bigg|_{h=0}\right\rangle_\beta \\
&\quad -\mathrm{Sp}\left(e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t_0)}\frac{1}{\beta}\hat{\mathcal{R}}_\beta\sum_\alpha\lambda_\alpha\int_0^\beta d\alpha' e^{\alpha'\hat{\mathcal{H}}}\delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger e^{-\alpha'\hat{\mathcal{H}}}\cdot\hat{\mathcal{F}}\right) \\
&\quad +\mathrm{Sp}\left(\mathrm{i}\int_{t_0}^t dt'\sum_\alpha e^{-\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t')}h_\alpha(t')\frac{1}{\hbar}\left[\hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger, \hat{\mathcal{R}}_\beta\right]\cdot\hat{\mathcal{F}}\right).
\end{aligned} \tag{B.7}$$

A továbbiakban használjuk fel

- a harmadik tagban a Mori-féle skalárszorzat és a relaxációs függvény definícióját,

$$\left(\delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha\left|e^{\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t_0)}\hat{\mathcal{F}}\right.\right) = \left(\delta\hat{\mathcal{M}}_\alpha\left|e^{\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t_0)}\delta\hat{\mathcal{F}}\right.\right) = \frac{1}{\beta}\phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t_0); \tag{B.8}$$

- a negyedik tagban azt az 1. fejezetben bizonyított azonosságot, amely az exponenciális szuperoperátor egyik tényezőről a másikra vonatkozó áthelyezésére vonatkozik két operátor szorzatának a spúrjában valamint a lineáris válaszfüggvény definícióját,

$$\mathrm{i}\left\langle \frac{1}{\hbar}\left[e^{\mathrm{i}\hat{L}_0(t-t')}\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{M}}_\alpha^\dagger\right]\right\rangle_\beta = \varphi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t'). \tag{B.9}$$

Eredményül kapjuk *a Kubo-formula* keresett *általánosított alakját:*

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{\mathcal{F}}(h)\right\rangle(t) &= \left\langle \hat{\mathcal{F}}\right\rangle_\beta + \sum_\alpha h_\alpha(t)\left\langle \left.\frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial h_\alpha}\right|_{h=0}\right\rangle_\beta \\ &\quad -\frac{1}{\beta}\sum_\alpha \lambda_\alpha \phi_{\mathcal{M}_\alpha\mathcal{F}}(t-t_0) \\ &\quad +\int_{t_0}^{t} dt' \sum_\alpha h_\alpha(t')\varphi_{\mathcal{M}_\alpha,\mathcal{F}}(t-t').\end{aligned} \tag{B.10}$$