11

Соотношения взаимности для открытых нелинейных систем в переменных полях

© В.К. Игнатьев

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия
e-mail: vkignatjev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2021 г.
В окончательной редакции 6 сентября 2021 г.
Принято к публикации 24 сентября 2021 г.

В приближении марковской релаксации и локально квазиравновесного распределения методом Кубо получено доказательство соотношений взаимности для нелинейных систем в неоднородных переменных электрическом и магнитном полях в присутствии нестационарных спиновых токов, термодинамических потоков и механических возмущений.

Ключевые слова: нелинейные распределенные системы, локально квазиравновесное распределение, марковская релаксация, спиновый ток, взаимность.

DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51861.126-21

Введение

Классические соотношения Онзагера симметрии кинетических коэффициентов [1] получены в линейном приближении, исходя из инвариантности макроскопического движения относительно обращения времени и предположения о том, что средняя релаксация спонтанных флуктуаций в системе происходит в соответствии с макроскопическими законами. Первоначально они применялись к термодинамическим процессам, сопровождающимся производством энтропии. Линейная связь между потоками и градиентами вводилась феноменологически. Квантовое обоснование соотношений взаимности, принадлежащее Кубо [2], выполнено с использованием равновесного оператора плотности, т.е. в линейном приближении, и не предполагает наличия в системе градиентов температуры и концентрации, а также потоков теплоты и вещества. Попытки применить метод Кубо к описанию термодинамических процессов не привели к значимым результатам, в частности из-за того, что взаимодействия, ответственные за термодинамические процессы, нельзя описать включением в гамильтониан аддитивных добавок [3].

Интерес к обобщению соотношений взаимности Онзагера на открытые нелинейные системы, возникший в последние десятилетие, во многом стимулирован перспективами спинтроники [4], стрейнтроники [5] и спиновой калоритроники [6]. Наблюдение аномального эффекта Эттингаузена [7], переключение знака эффекта Пельтье совместным воздействием магнитного поля и механического напряжения [8,9] создают основу для эффективных систем спин-теплового транспорта. При этом обнаружены существенные нарушения соотношений взаимности между спин-зависимыми эффектами Пельтье и Зеебека, обусловленные нелинейностью вольт-амперной характеристики при больших транспортных токах [10]. Для нелинейных систем соотношения взаимности удается получить только для частных случаев, например, для замкнутых систем в постоянном и однородном магнитном поле [11]. Экспериментально показано, что эти соотношения выполняются в пределах погрешности измерений [12]. Поскольку элементы спинтроники и калоритроники являются открытыми нелинейными системами, функционирующими в неоднородных и нестационарных магнитных, электрических и температурных полях, представляют интерес общие соотношения взаимности для таких систем.

В современной квантовой механике динамику открытых систем описывают уравнением Линдблада для матрицы плотности системы, полученным исключением переменных окружения (резервуара) [13]. При этом оператор, ответственный за обмен энергией с резервуаром, имеет вид супероператора Линдблада. Однако точный вывод такого оператора, гарантирующий как сохранение следа матрицы плотности, так и ее положительную определенность, очень сложен. На практике используют различные приближения и феноменологические соображения, например, полагают, что супероператор для взаимодействующих подсистем является суммой супероператоров для невзаимодействующих подсистем. В работе [14] показано, что такой подход не гарантирует выполнение законов термодинамики, а средние значения операторов могут по порядку величины отличаться от правильных. Альтернативой является анализ открытых систем методом квазиравновесного оператора плотности [15]. Термодинамические процессы при этом рассматриваются как возмущения квазиравновесного оператора, которые входят аддитивно в уравнение Неймана для оператора плотности. Такой подход применим для нелинейной среды при наличии спиновых токов и потоков тепла.

1. Локально квазиравновесное распределение

Рассмотрим находящуюся в неоднородных и переменных электрическом и магнитном полях открытую систему, состоящую из нескольких сортов (компонент) взаимодействующих частиц, тождественных в каждой компоненте. Система обменивается энергией и веществом с термостатами и резервуарами частиц через контакты, т. е. участки S_k ограничивающей систему поверхности S, в которых она контактирует с внешней средой. Пусть гамильтониан системы $\hat{H}$ и ее наблюдаемые $\hat{D}_i$, не зависящие в представлении Шредингера явно от времени, можно описать квазилокальными операторами плотности

$$\hat{H}(t) = \int_V \hat{h}(t,\mathbf{r})d^3r + \hat{H}_r(t), \quad \hat{D}_i(t) = \int_V \hat{d}_i(t,\mathbf{r})d^3r, \tag{1}$$

где $\hat{H}_r$ — релаксационный гамильтониан взаимодействия системы с внешней средой, V — объем системы. Квазилокальным является оператор $\hat{d}(t,\mathbf{r})$, матричный элемент которого в координатном представлении $d(t,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{r}'')$ быстро убывает при удалении хотя бы одной из точек $\mathbf{r}'$ и $\mathbf{r}''$ от точки $\mathbf{r}$ [16]. В (1) и далее используется представление взаимодействия.

Пусть частицы i-й компоненты имеют массу m_i, заряд q_i, гиромагнитное отношение для спина γ_i и спин s_i. Если частицы связаны кулоновским взаимодействием, то можно выбрать в представлении вторичного квантования [15,16]

$$\hat{h}(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_i}\left(\hat{\mathbf{p}}_i + \frac{q_i}{c}\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r})\right)\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\left(\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{q_i}{c}\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r})\right)$$
$$\times\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}) - \hbar\gamma_i\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\mathbf{s}_{i\sigma\sigma'}\hat{\Psi}_{i\sigma'}(t,\mathbf{r})\mathbf{B}(r,\mathbf{r})$$
$$+ q_i\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\hat{\varphi}(t,\mathbf{r}) - \hat{d}_i(t,\mathbf{r})f_i(t,\mathbf{r}). \tag{2}$$

Здесь $\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r})$ — оператор векторного потенциала магнитного поля,

$$\hat{\varphi}(t,\mathbf{r}) = \int \hat{\Psi}^+_{j\sigma}(t,\mathbf{r}')\frac{q_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\hat{\Psi}_{j\sigma}(t,\mathbf{r}')d^3r' + \varphi(t,\mathbf{r}) \tag{3}$$

— оператор потенциала электрического поля; $\varphi(t,r)$ — потенциал электрического поля, создаваемого внешними по отношению к рассматриваемой системе источниками; $f_i(t,\mathbf{r})$ — распределения заданных механических сил, соответствующих наблюдаемым D_i; $\hat{\Psi}_{i\sigma}(\mathbf{r})$— полевой оператор частиц i-й компоненты; σ — спиновая переменная; $\mathbf{s}_{i\sigma\sigma'}$ — оператор спина. В точке $\mathbf{r}$ находится частица i-й компоненты, в точке $\mathbf{r}'$ находится частица j-й компоненты. Операторное представление потенциалов обусловлено тем, что они создаются не только внешними источниками, но и частицами системы. Поэтому они не являются заданными функциями времени и координат, а зависят от операторов этих частиц.

Соответственно в представлении взаимодействия

$$\hat{c}_i(t,\mathbf{r}) = \hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}),$$
$$\hat{s}_{i\alpha}(t,\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r})s_{i\alpha\sigma\sigma'}\hat{\Psi}_{i\sigma'}(t,\mathbf{r}),$$
$$\hat{\pi}_{i\alpha}(t,\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2}\left(\frac{\partial\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r})}{\partial r_\alpha}\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\right.$$
$$\left. - \hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r})\frac{\partial\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r})}{\partial r_\alpha}\right) \tag{4}$$

— операторы плотностей частиц и α-й проекции спина и импульса частиц i-й компоненты (в формулах (4) нет суммирования по i).

Для перехода к континуальному описанию системы усредним плотность гамильтониана (2) по физически малому объему $v \in V$ с центром в точке $\mathbf{r}$, содержащему достаточно частиц для усреднения. Разложим потенциалы в ряд Тейлора вблизи точки $\mathbf{r}$. Считая объем v малым, ограничимся в его пределах вторым членом разложения. В кулоновской калибровке и дипольном приближении получим

$$\hat{\varphi}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}') = \hat{\varphi}(t,\mathbf{r}) + \mathbf{r}'\nabla\hat{\varphi}(t,\mathbf{r}), \quad \mathbf{r}\in v,$$
$$\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}') = \hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r}) + (\mathbf{r}'\nabla)\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r})$$
$$= \hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r}) + \left[\hat{\mathbf{B}}(t,\mathbf{r})\times\mathbf{r}'\right]/2. \tag{5}$$

Подставим разложение (5) в правую часть формулы (2). Пренебрежем квадратичными по магнитному полю величинами и добавим полную производную по времени величины $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}))\hat{\mathbf{A}}(t,\mathbf{r})$. После стандартных преобразований для суммы первого, второго и третьего слагаемых получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i}\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(\mathbf{r})\Delta\hat{\Psi}_{i\sigma}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{B}}(t,\mathbf{r})$$
$$- \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{E}}(t,\mathbf{r}) - \hat{\rho}_e(t,\mathbf{r})\hat{\varphi}(\mathbf{r}). \tag{6}$$

Здесь

$$\frac{1}{v}\int_v q_i\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')d^3r' = \hat{\rho}_0(t,\mathbf{r}) + \hat{\rho}_e(t,\mathbf{r}),$$

$$\hat{\mathbf{P}}(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{v}\int_v q_i\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\mathbf{r}'\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')d^3r',$$

$$\hat{\mathbf{M}}(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{v}\int_v\left\{-\frac{i\hbar q_i}{2cm_i}\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\left[\mathbf{r}'\times\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\right]\hat{\Psi}_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\right.$$
$$\left. + \hbar\gamma_i\hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\mathbf{s}_{i\sigma\sigma'}\hat{\Psi}_{i\sigma'}(t,\mathbf{r}+\mathbf{r}')\right\}d^3r' \tag{7}$$

— операторы невозмущенной плотности зарядов, возмущения плотности зарядов, поляризации, т. е. плотности дипольного момента, и намагниченности, т. е. плотности магнитного момента соответственно. Если в невозмущенном состоянии система является локально электрически нейтральной, то $\hat{\rho}_0(t, \mathbf{r}) = 0$.

Считая, что усреднение по объему v, содержащему много частиц, эквивалентно квантовому среднему, заменим средний по объему оператор возмущения плотности заряда (7) его квантовым средним $\rho(t, \mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_e(t, \mathbf{r}) \rangle$, которое будем считать заданной классической функцией, определяемой взаимодействием системы с термостатами. Тогда формула (2) с учетом соотношений (5) принимает вид

$$\hat{h}(t, \mathbf{r}) = \hat{h}_0(t, \mathbf{r}) - \hat{d}_i(t, \mathbf{r}) f_i(t, \mathbf{r}). \tag{8}$$

Здесь

$$\hat{h}_0(t, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \hat{\Psi}^+_{i\sigma}(t, \mathbf{r}) \Delta \hat{\Psi}_{i\sigma}(t, \mathbf{r}) \tag{9}$$

— оператор плотности стационарного невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$.

Операторы $\hat{\mathbf{E}}(t, \mathbf{r})$ и $\hat{\mathbf{B}}(t, \mathbf{r})$ в уравнении (6) — это операторы эффективных полей, действующих на частицу, находящуюся в точке $\mathbf{r}$. Они являются суммами полей, создаваемых внешними по отношению к системе источниками, и полей, создаваемых всеми частицами системы, кроме рассматриваемой. Если источниками частиц являются термостаты, то можно считать, что их состояние не меняется при взаимодействии с системой. Тогда создаваемые внешними источниками поля $\mathbf{E}(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{H}(t, \mathbf{r})$ и плотность заряда $\rho(t, \mathbf{r})$ можно считать заданными классическими функциями. Если изменением поляризации и намагниченности в пределах малого объема v можно пренебречь, то можно считать, что эффективное поле — это поле в маленькой сферической полости с центром в точке $\mathbf{r}$:

$$\hat{\mathbf{E}}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{E}(t, \mathbf{r}) + 4\pi \hat{\mathbf{P}}(t, \mathbf{r})/3,$$

$$\hat{\mathbf{B}}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{H}(t, \mathbf{r}) + 4\pi \hat{\mathbf{M}}(t, \mathbf{r})/3.$$

В этом случае можно включить слагаемое $-4\pi \hat{\mathbf{P}}^2(t, \mathbf{r})/3 - 4\pi \hat{\mathbf{M}}^2(t, \mathbf{r})/3$ в плотность невозмущенного гамильтониана (9). Из второй и третьей формул (7) видно, что при этом он включает в себя дипольное кулоновское взаимодействие зарядов, а также магнитодипольное, спин-орбитальное и спин-спиновое (обменное) взаимодействие всех заряженных частиц системы. Кулоновское взаимодействие зарядов между собой в соответствии с формулой (2) учтено слагаемым $\hat{\varphi}(t, \mathbf{r})\rho(t, \mathbf{r})$, которое рассматривается как возмущение. В число наблюдаемых $\hat{d}_i(t, \mathbf{r})$ включены потенциал $\hat{\varphi}(t, \mathbf{r})$, проекции поляризации $\hat{P}_\alpha(t, \mathbf{r})$ и намагниченности $\hat{M}_\alpha(t, \mathbf{r})$. Им соответствуют заданные механические силы $\rho(t, \mathbf{r})$, $E_\alpha(t, \mathbf{r})$, $H_\alpha(t, \mathbf{r})$.

Внешняя среда имеет число степеней свободы много большее, чем система, и ее состояние не меняется при взаимодействии с системой. Тогда можно считать, что гамильтониан релаксации системы с внешней средой зависит не от операторов внешней среды, а от их квантовых средних, т. е. классических величин, которые являются случайными функциями времени. В этом случае и гамильтониан релаксации системы с внешней средой можно считать случайной функцией времени и наблюдаемых только системы. Динамика оператора плотности $\hat{\rho}$ и наблюдаемых такой системы с учетом уравнений (1) и (8) описывается замкнутыми уравнениями Неймана

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\int_V f_i(t, \mathbf{r}) \left[\hat{d}_i(t, \mathbf{r}), \hat{\rho} \right] d^3r + \left[\hat{H}_r, \hat{\rho} \right],$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{d}_i}{\partial t} = \left[\hat{d}_i(t, \mathbf{r}, \hat{H}_0) \right], \quad \hat{H}_0 = \int_V \hat{h}_0(t, \mathbf{r}) d^3r. \tag{10}$$

В отсутствии внешних механических воздействий в системе устанавливается стационарное локально квазиравновесное распределение с оператором плотности [15]

$$\hat{\rho}^q(t) = \exp\left\{ -\Phi(t) - \int_V \theta(t, \mathbf{r}) \big(\hat{h}_0(t, \mathbf{r}) - \mu_i(t, \mathbf{r}) \hat{c}_i(t, \mathbf{r}) + \hbar\gamma_i \hat{s}_{i\alpha}(t, \mathbf{r}) B_\alpha(t, \mathbf{r}) \big) d^3r \right\},$$

$$\Phi(t) = \ln \operatorname{Sp} \exp\left\{ -\int_V \theta(t, \mathbf{r}) \big(\hat{h}_0(t, \mathbf{r}) - \mu_i(t, \mathbf{r}) \hat{c}_i(t, \mathbf{r}) + \hbar\gamma_i \hat{s}_{i\alpha}(t, \mathbf{r}) B_\alpha(t, \mathbf{r}) \big) d^3r \right\}. \tag{11}$$

Здесь Φ — функционал Масье–Планка для квазиравновесной системы во внешних полях [17], $\theta(t, \mathbf{r}) = 1/(kT(t, \mathbf{r}))$, k — постоянная Больцмана, $T(t, \mathbf{r})$ — локальная температура, $\mu_i(t, \mathbf{r})$ — локальный химический потенциал частиц i-й компоненты. Неоднородное и нестационарное распределение функций и операторов в (11) и (12) может быть создано при контакте системы с несколькими различными термостатами и резервуарами.

2. Термодинамические силы и потоки

В представлении вторичного квантования введем для каждой компоненты полную ортонормированную систему „одночастичных“ функций $\Psi^i_p(\mathbf{r}, t)$ с дискретным индексом p. В пространстве волновых функций вторичного квантования $\Phi(n^1_1, \ldots, n^i_p, \ldots)$, где n^i_p — число заполнения p-го одночастичного состояния i-й компоненты, введем базис собственных функций невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0 \Phi_k(\ldots n^i_p \ldots) = E_k \Phi_k(\ldots n^i_p \ldots)$.

Решение второго уравнения Неймана (10) имеет вид

$$\hat{d}(t, \mathbf{r}) = \exp\left(i\hat{H}_0 t/\hbar\right) \hat{d}(0, \mathbf{r}) \exp\left(-i\hat{H}_0 t/\hbar\right),$$

$$d_{km}(t, \mathbf{r}) = \exp(i\omega_{km} t') d_{km}(t - t'\mathbf{r}). \tag{12}$$

Здесь $\omega_{km} = (E_k - E_m)/\hbar$. Соответственно с учетом эрмитовости наблюдаемых

$$\hat{d}_i(-t, \mathbf{r}) = \varepsilon_i \hat{d}_i^*(t, \mathbf{r}),$$

$$d_{ikm}(-t, \mathbf{r}) = \varepsilon_i d_{ikm}^*(t, \mathbf{r}) = \varepsilon_i d_{imk}(t, \mathbf{r}). \qquad (13)$$

Здесь $\varepsilon_i = 1$, если i-я наблюдаемая не меняет знак при инверсии времени как поляризация, и ее оператор в представлении Шредингера действительный, $\varepsilon_i = -1$, если i-я наблюдаемая меняет знак при инверсии времени как намагниченность, и ее оператор в представлении Шредингера мнимый.

Введем векторы $\mathbf{F}(t, \mathbf{r}) = \{\ldots f_i(t, \mathbf{r}), \ldots\} = \mathbf{F}(-t, \mathbf{r})$ и $\tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r} = \{\ldots \varepsilon_i f_i(t, \mathbf{r}), \ldots\}$. Будем на этом этапе считать компоненты магнитной индукции, от которых явно зависит квазиравновесное распределение (11), отдельными силами, не всходящими в вектор механических сил $\mathbf{F}$. Тогда квазиравновесное распределение (11) не зависит явно от механических сил. Поскольку $\hat{s}_{i\alpha}^*(t, \mathbf{r}) = -\hat{s}_{i\alpha}(t, \mathbf{r})$, из первого уравнения (11) получаем

$$\hat{\rho}^{q*}(-\mathbf{B}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})) = \hat{\rho}^q(\mathbf{B}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})). \qquad (14)$$

Здесь $\mathbf{T}(t, \mathbf{r}) = \{T(t, \mathbf{r}), \mu_1(t, \mathbf{r}), \ldots\}$. Из первого уравнения (10) получаем

$$\hat{\rho}(-t, \mathbf{F}(t, \mathbf{r})) = \hat{\rho}^*(t, \tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r})) \qquad (15)$$

Выполним в соотношении

$$d_i(t, \mathbf{r}) = \mathrm{Sp}\{\hat{\rho}(t, \mathbf{F}(t, \mathbf{r}))\hat{d}_i(t, \mathbf{r})\}$$

инверсию времени. С учетом соотношений (13) и (15) получаем $\varepsilon_i d_i(t, \mathbf{r}) = Sp\{\hat{\rho}^*(t, \tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r}))\varepsilon_i \hat{d}_i^*(t, \mathbf{r})\}$. Из действительности наблюдаемой $d_i(t, \mathbf{r})$ следует, что $d_i(t, \mathbf{r}) = \mathrm{Sp}\{\hat{\rho}(t, \tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r}))\hat{d}_i(t, \mathbf{r})\}$. Таким образом,

$$\hat{\rho}(t, \mathbf{F}(t, \mathbf{r})) = \hat{\rho}(t, \tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r})). \qquad (16)$$

Первое уравнение (10) в приближении марковской релаксации, соответствующему предположению Онзагера [1], в матричной форме имеет вид

$$\rho_{km}(t_0, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) = \rho_{km}^0(\mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}),$$

$$\frac{\partial \rho_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B})}{\partial t} = \frac{\rho_{km}^q(\mathbf{T}, \mathbf{B}) - \rho_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B})}{\tau_{km}}$$

$$- \frac{i}{\hbar} \int\limits_V f_j(t, \mathbf{r})(\rho_{kl}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) d_{jlm}(t, \mathbf{r})$$

$$- d_{jkl}(t, \mathbf{r})\rho_{lm}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}))d^3r. \qquad (17)$$

Здесь $\tau_{km} = \tau_{mk}$ — вещественные положительные времена релаксации, и принято, что в момент времени t_0 система находилась в квазиравновесном состоянии с матрицей плотности ρ_{km}^0. Зависимость функций $\mathbf{F}, \mathbf{T}$ и $\mathbf{B}$ от времени и координат здесь и далее подразумевается.

Будем искать решение уравнения (17) в виде $\rho_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) = \tilde{\rho}_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) \exp(i\omega_{km} t)$. Из второго уравнения (13) следует

$$\tilde{\rho}_{km}(t_0, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) = \rho_{km}^0(t, \mathbf{T}, \mathbf{B}) \exp(-i\omega_{km} t_0),$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B})}{\partial t}$$

$$= \frac{\rho_{km}^q(\mathbf{T}, \mathbf{B}) \exp(-i\omega_{km} t_0) - \tilde{\rho}_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B})}{\tau_{km}}$$

$$- i\omega_{km}\tilde{\rho}_{km}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) - \frac{i}{\hbar} \int\limits_V f_j(t, \mathbf{r})$$

$$\times (\tilde{\rho}_{kl}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B}) d_{jlm}(0, \mathbf{r})$$

$$- d_{jkl}(0, \mathbf{r})\tilde{\rho}_{lm}(t, \mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{B},))d^3r. \qquad (18)$$

Выполним в уравнении (18) комплексное сопряжение, заменив $\mathbf{F}(t, \mathbf{r})$ на $-\tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r})$, $\mathbf{B}(t, \mathbf{r})$ на $-\mathbf{B}(t, \mathbf{r})$, но оставив неизменным $\mathbf{T}(t, \mathbf{r})$. С учетом уравнения (14) получаем

$$\tilde{\rho}_{km}^*(t_0, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B}) = \rho_{km}^q(\mathbf{T}, \mathbf{B}) \exp(-i\omega_{mk} t_0),$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{km}^*(t, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B})}{\partial t}$$

$$= \frac{\tilde{\rho}_{km}^q(t, \mathbf{T}, \mathbf{B}) \exp(-i\omega_{mk} t_0) - \tilde{\rho}_{km}^*(t, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B})}{\tau_{km}}$$

$$- i\omega_{mk}\tilde{\rho}_{km}^*(t, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B}) - \frac{i}{\hbar} \int\limits_V \varepsilon_j f_j(t, \mathbf{r})$$

$$\times (\tilde{\rho}_{kl}^*(t, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B}) d_{jlm}(0, \mathbf{r})$$

$$- d_{jkl}(0, \mathbf{r})\tilde{\rho}_{lm}^*(t, -\tilde{\mathbf{F}}, \mathbf{T}, -\mathbf{B},))d^3r. \qquad (19)$$

С учетом второго уравнения (13) из единственности решения задач Коши (18) и (19) следует, что $\tilde{\rho}_{km}(\mathbf{F}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r}), \mathbf{B}(t, \mathbf{r})) = \tilde{\rho}_{km}^* \left(-\tilde{\mathbf{F}}(t, \mathbf{r}), \mathbf{t}(t, \mathbf{r}) - \mathbf{B}(t, \mathbf{r})\right)$ при одновременной замене всех частот ω_{km} на ω_{mk}. С учетом условия (16) получаем $\tilde{\rho}_{km}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}), \mathbf{T}(t,\mathbf{r}), \mathbf{B}(t,\mathbf{r})) = \tilde{\rho}_{km}^*(-\mathbf{F}(t,\mathbf{r}), \mathbf{T}(t,\mathbf{r}), -\mathbf{B}(t,\mathbf{r}))$. Таким образом, магнитное поле $\mathbf{B}$, от которого явно зависит квазиравновесное распределение (11), можно рассматривать как механическую силу и включить его в вектор $\mathbf{F}$. Тогда с учетом эрмитовости оператора плотности получаем

$$\tilde{\rho}_{km}(\mathbf{F}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})) = \tilde{\rho}_{mk}(-\mathbf{F}(t, \mathbf{r})\mathbf{T}(t, \mathbf{r})). \qquad (20)$$

Уравнение (17) эквивалентно интегральному уравнению

$$\rho_{km}(t) = (\rho^0_{km} + \rho^q_{km}(t))\exp\left(\frac{t_0 - t}{\tau_{km}}\right) - \rho^q_{km}(t)$$

$$+ \int\limits_{t_0}^{t} \exp\left(\frac{t_0 - t}{\tau_{km}}\right) \frac{d\rho^q_{km}(t')}{dt'}dt' + \frac{i}{\hbar}\int\limits_V \int\limits_{t_0}^{t} \exp\left(\frac{t' - t}{\tau_{km}}\right)$$

$$\times f_j(t', \mathbf{r}')(d_{jkl}(t', \mathbf{r}',)\rho_{lm}(t') - \rho_{kl}d_{jlm}(t', \mathbf{r}'))dt'd^3r'. \tag{21}$$

Здесь в интеграле, содержащем ρ^q_{km}, выполнено интегрирование по частям. В соответствии с уравнением (11)

$$\frac{d\hat{\rho}^q(t)}{dt} = \frac{1}{2}\left\{\hat{\rho}^q(t)\hat{A}(t) + \hat{A}(t)\hat{\rho}^q(t)\right\},$$

$$\hat{A}(t) = -\int\limits_V \theta(t, \mathbf{r})\Bigg(\frac{\partial \hat{h}_0(t, \mathbf{r})}{\partial t} - \mu_i(t, \mathbf{r})\frac{\hat{c}_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}$$

$$+ \hbar\gamma_i B_\alpha(t, \mathbf{r})\frac{\partial \hat{s}_{\alpha i}(t, \mathbf{r})}{\partial t}\Bigg)d^3r$$

$$- \int\limits_V \Bigg(\frac{\partial\theta(t, \mathbf{r})}{\partial t}\hat{h}_0(t\mathbf{r}) - \frac{\partial\theta(t, \mathbf{r})\mu_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}\hat{c}_i(t, \mathbf{r})$$

$$+ \hbar\gamma_i\hat{s}_{\alpha i}(t, \mathbf{r})\frac{\partial\theta(t, \mathbf{r})B_\alpha(t, \mathbf{r})}{\partial t}\Bigg)d^3r - \frac{d\Phi}{dt}. \tag{22}$$

Для квазилокальных операторов плотности можно ввести соответствующие операторы плотностей потоков энергии, вещества и спинового тока i-й компоненты, удовлетворяющие уравнению непрерывности [16]:

$$\frac{\partial\hat{h}}{\partial t} = -\frac{\partial\hat{q}_\alpha}{\partial r_\alpha}, \quad \frac{\partial\hat{c}_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_{i\alpha}}{\partial r_\alpha},$$

$$\frac{\partial\hat{s}_{i\alpha}}{\partial t} = -\frac{\partial\upsilon_{i\alpha\beta}}{\partial r_\beta}, \qquad \alpha = 1, 2, 3. \tag{23}$$

Соотношения (23) определяют операторы плотностей потоков не однозначно. В качестве дополнительного условия можно потребовать, чтобы при преобразовании Галилея $r \to \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}t$ выполнялись правильные трансформационные свойства

$$\hat{c}_i(\mathbf{r}') \to \hat{c}'_i(\mathbf{r}') = \hat{c}_i(\mathbf{r}'), \quad \hat{h}(\mathbf{r}) \to \hat{h}'(\mathbf{r}') + v^2m_i\hat{c}_i(\mathbf{r}')/2,$$

$$\hat{\pi}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \to \hat{\pi}'_{i\alpha}(\mathbf{r}') = \hat{\pi}_{i\alpha}(\mathbf{r}') + \upsilon_\alpha m_i\hat{c}_i(\mathbf{r}'),$$

$$\hat{j}_{i\alpha}(\mathbf{r}') \to \hat{j}'_{i\alpha}(\mathbf{r}') = \hat{j}_{i\alpha}(\mathbf{r}') + \upsilon_\alpha\hat{c}_i(\mathbf{r}'),$$

$$\hat{q}_{i\alpha}(\mathbf{r}) \to \hat{q'}_{i\alpha}(\mathbf{r}') = \hat{q}_{i\alpha}(\mathbf{r}') + \upsilon_\alpha\hat{h}(\mathbf{r}')$$

$$+ v^2m_i\hat{j'}_{i\alpha}(\mathbf{r}')/2 + \upsilon_\alpha\upsilon_\beta\hat{\pi}_\beta(\mathbf{r}'). \tag{24}$$

Условиям (23) и (24) удовлетворяет оператор плотности (2) вида [16]:

$$\hat{q}_\alpha(t, \mathbf{r}) = \frac{i}{2\hbar}\int\limits_V d^3r'r'_\alpha\int\limits_0^1\left[\hat{h}_0(t, \mathbf{r}-(1-\xi)\mathbf{r}'), \hat{h}(t, \mathbf{r}+\xi\mathbf{r}')\right]d\xi.$$

Аналогичные соотношения справедливы и для операторов плотности вида (4). Здесь коммутатор во внутреннем интеграле вычисляется с учетом перестановочных соотношений

$$\Psi_{i\sigma'}(\mathbf{r}')\hat{\Psi}^+_{i\sigma} \pm \hat{\Psi}_{i\sigma}(\mathbf{r})\hat{\Psi}_{i\sigma'}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{\sigma\sigma'},$$

где верхний знак для фермионов, а нижний — для бозонов. Остальные коммутаторы и антикоммутаторы равны нулю. Кроме того, $\hat{\Psi}^+_{i\sigma'}(\mathbf{r}')\Delta_\mathbf{r}\hat{\Psi}_{is}(\mathbf{r}) = \Delta_\mathbf{r}(\hat{\Psi}^+_{i\sigma'}(\mathbf{r}')\hat{\Psi}_{i\sigma}(\mathbf{r}))$. Тогда с учетом (9)

$$\hat{j}_{i\alpha} = \frac{\hat{\pi}_{i\alpha}}{m_i},$$

$$\hat{\upsilon}_{i\alpha\beta} = \hat{\Psi}_{i\sigma}s_{i\alpha\sigma\sigma'} - \frac{\hat{p}_{i\beta}}{2m_i}\hat{\Psi}_{i\sigma'} - \frac{\hat{p}_{i\beta}}{2m_i}\hat{\Psi}^+_{i\sigma}s_{i\alpha\sigma\sigma'}\hat{\Psi}_{i\sigma'}. \tag{25}$$

Подставим в первый интеграл в правой части второго уравнения (22) уравнения (23) и выполним интегрирование по частям

$$\int\limits_V \theta\left(\frac{\partial\hat{h}_0}{\partial t} - \mu_i\frac{\partial\hat{c}_i}{\partial t} + \hbar\gamma B_\alpha\frac{\partial\hat{s}_{\sigma i}}{\partial t}\right)d^3r$$

$$= -\theta_k\hat{Q}_k + \theta_k\mu_{ik}\hat{I}_{ik} - \hbar\gamma_i\theta_kB_{\alpha k}\hat{\Sigma}_{i\alpha k}$$

$$+ \int\limits_V\left(\hat{q}_\alpha\frac{\partial\theta}{\partial r_\alpha} - \hat{j}_{i\alpha}\frac{\partial(\theta\mu_i)}{\partial r_\alpha} + \hbar\gamma_i\hat{\upsilon}_{i\alpha\beta}\frac{\partial(\theta B_\alpha)}{\partial r_\beta}\right)d^3r. \tag{26}$$

Здесь

$$\hat{Q}_k(t) = \int\limits_{S_k} n_{k\beta}(\mathbf{r})\hat{q}_\beta(t, \mathbf{r})d^2r,$$

$$\hat{I}_{ik}(t) = \int\limits_{S_k} n_{k\beta}(\mathbf{r})\hat{j}_{i\beta}(t, \mathbf{r})d^2r,$$

$$\Sigma_{i\alpha k}(t) = \int\limits_{S_k} n_{k\beta}(\mathbf{r})\upsilon_{i\alpha\beta}(t, \mathbf{r})d^2r$$

— операторы потоков энергии, частиц i-й компоненты и α-проекции спинового тока частиц i-й компоненты через k-й контакт соответственно, $\theta_k(t) = \theta(t, \mathbf{r}_k)$, $\mu_{ik}(t) = \mu_i(t, \mathbf{r}_k)$, $B_{\alpha k}(t) = B_\alpha(t, \mathbf{r}_k)$, $\mathbf{r}_k$ — координата центра k-го контакта, $n_{k\beta}$ — β-проекция внешней нормали к поверхности k-го контакта.

Введем, наряду с механическими наблюдаемыми $\hat{d}_i(\mathbf{r})$ и соответствующими им механическими силами $f_i(t, \mathbf{r})$, термодинамические наблюдаемые — плотности энергии $\hat{h}_0(t, \mathbf{r})$, частиц i-й компоненты $\hat{c}_i(t, \mathbf{r})$ и проекции их спина $\hat{s}_{i\alpha}(t, \mathbf{r})$, проекции плотностей потока энергии $\hat{q}_\alpha(t, \mathbf{r})$ и частиц i-й компоненты $\hat{j}_{i\alpha}(t, \mathbf{r})$, компоненты тензора плотности спинового тока частиц i-й компоненты $\hat{\upsilon}_{i\alpha\beta}(t,\mathbf{r})$, потоки энергии $-\hat{Q}_k(t)$, частиц i-й кмпоненты $\hat{I}_{ik}(t)$, α-проекции спинового тока частиц i-й компоненты $\hat{\Sigma}_{i\alpha k}$ через k-й контакт и соответствующие им термодинамические силы $\partial\theta/\partial t$, $-\partial(\theta\mu_i)\partial t$, $\partial\theta/\partial r_\alpha$, $-\partial(\theta\mu_i)/\partial r_\alpha$, $\hbar\gamma_i\partial(\theta B_\alpha)/\partial r_\beta$, $\theta_k(t)$, $\theta_k(t)\mu_{ik}(t)$, $-\hbar\gamma_i\theta_k B_{\alpha k}$. Сохраним за всеми наблюдаемыми и силами общие нумерацию и обозначения $\hat{d}_i(\mathbf{r})$ и $f_i(t,\mathbf{r})$, но в вектор $\mathbf{F}(t,\mathbf{r})$ будем включать только механические силы, а термодинамические силы включим в вектор $\mathbf{T}(t,\mathbf{r})$.

3. Соотношения взаимности

Устремим момент времени t_0 в формуле (21) к $-\infty$, тогда первое слагаемое в правой части равно нулю. Введем новую переменную $\tau = t - t'$. С учетом формул (22) и (26) уравнение (21) принимает вид

$$\rho_{km}(t) = \frac{i}{\hbar}\int\limits_V\int\limits_0^\infty \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_{km}}\right)\big(d_{jkl}(t-\tau,\mathbf{r}')\rho_{kl}(t-\tau)$$

$$-\rho_{kl}(t-\tau)d_{jlm}(t',\mathbf{r}')\big)f_j(t-\tau\mathbf{r}')d\tau d^3r'$$

$$-\rho^q_{km}(t) - \int\limits_0^\infty \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_{km}}\right)\rho^q_{km}(t-\tau)\frac{d\Phi(t-\tau)}{dt}d\tau$$

$$-\frac{1}{2}\int\limits_V\int\limits_0^\infty \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_{km}}\right)\big(d_{jkl}(t-\tau,\mathbf{r}')\rho^q_{kl}(t-\tau)$$

$$+\rho^q_{kl}(t-\tau)d_{jlm}(t',\mathbf{r}')\big)f_j(t-\tau\mathbf{r}')d\tau d^3r'. \quad (27)$$

В первом интеграле объединены механические величины, а в третьем — термодинамические.

Для среднего значения наблюдаемых из формулы (27) получаем

$$d_i(t,\mathbf{r},\mathbf{F},\mathbf{T}) = \rho_{km}(t,\mathbf{F},\mathbf{T})d_{imk}(t,\mathbf{r},\mathbf{F},\mathbf{T}) = d^q_i(t,\mathbf{r})$$

$$+\int\limits_V\int\limits_0^\infty \chi_{ij}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F},\mathbf{T})f_j(t-\tau,\mathbf{r})d\tau d^3r'. \quad (28)$$

Здесь первое слагаемое в правой части (28) имеет вид

$$d^q_i(t,\mathbf{r},\mathbf{F},\mathbf{T}) = -\rho^q_{km}(t)d_{imk}(\mathbf{r},t)$$

$$-\int\limits_0^\infty \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_{km}}\right)\rho^q_{km}(t-\tau)d_{imk}(t,\mathbf{r})\frac{d\Phi(t-\tau)}{dt}d\tau \quad (29)$$

и описывает квазиравновесное значение наблюдаемой.

Второе слагаемое в (28) описывает отклик нелинейной системы на механические и термодинамические воздействия. Для механического воздействия функция отклика с учетом второго уравнения (13) при $t' = t - \tau/2$ имеет вид формулы Кубо [2]

$$\chi\big(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})\big) = \frac{i\rho_{km}(t-\tau,\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{\hbar\exp(\tau/\tau_{km})}$$

$$\times\big\{d_{iml}(t,\mathbf{r})d_{jlk}(t-\tau,\mathbf{r}') - d_{jml}(t-\tau,\mathbf{r}')d_{ilk}(t,\mathbf{r})\big\}$$

$$= \frac{i\tilde{\rho}_{km}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{\hbar\exp(\tau/\tau_{km})}\exp\left(i\omega_{mk}\frac{\tau}{2}\right)\left\{d_{iml}\left(\frac{\tau}{2},\mathbf{r}\right)\right.$$

$$\left.\times d_{jlk}\left(-\frac{\tau}{2},\mathbf{r}\right) - d_{jml}\left(-\frac{\tau}{2},\mathbf{r}'\right)d_{ilk}\left(\frac{\tau}{2},\mathbf{r}\right)\right\}. \quad (30)$$

Для термодинамического воздействия получаем

$$\chi_{ij}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})) = -\frac{\tilde{\rho}^q_{km}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{2\exp(\tau/\tau_{km})}$$

$$\times\exp(i\omega_{mk}\tau/2)\big\{d_{iml}(\tau/2,\mathbf{r})d_{jlk}(-\tau/2,\mathbf{r}')$$

$$+d_{jml}(-\tau/2,\mathbf{r}')d_{ilk}(\tau/2,\mathbf{r})\big\}. \quad (31)$$

Если термодинамическим откликом является поток через k-й контакт, то в формулах (28)−(30) берется $\mathbf{r} = \mathbf{r}_k$. Если термодинамическим воздействием является температура и (или) химический потенциал k-го контакта, то в формулах (28) и (31) берется $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_k$, при этом интегрирование по $\mathbf{r}'$ в формуле (28) отсутствует.

Для механической реакции на механическое воздействие с учетом соотношений (20) из формулы (30) получаем

$$\chi_{ji}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',-\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})) = \frac{i\tilde{\rho}_{mk}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{\hbar\exp(\tau/\tau_{km})}$$

$$\times\exp(i\omega_{km}\tau/2)\big\{d_{jml}(\tau/2,\mathbf{r})d_{ilk}(-\tau/2,\mathbf{r}')$$

$$-d_{iml}(-\tau/2\mathbf{r}')d_{jlk}(\tau/2,\mathbf{r})\big\}.$$

Заменив $k \leftrightarrow m$ с учетом второго уравнения (14) и симметрии матрицы τ_{km}, получаем

$$\chi_{ji}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',-\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})) = \frac{i\tilde{\rho}_{km}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{\hbar\exp(\tau/\tau_{km})}$$

$$\times\exp(i\omega_{km}\tau/2)\varepsilon_i\varepsilon_j\big\{d_{jik}(-\tau/2,\mathbf{r})d_{iml}(\tau/2,\mathbf{r}')$$

$$-d_{ilk}(\tau/2\mathbf{r}')d_{jml}(0,\mathbf{r})\big\}. \quad (32)$$

Для термодинамической реакции на термодинамические воздействия из формулы (31) аналогично получаем

$$\chi_{ji}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',-\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})) = -\frac{\tilde{\rho}^q_{km}(\mathbf{F}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))}{2\exp(\tau/\tau_{km})}$$

$$\times\exp(i\omega_{mk}\tau/2)\varepsilon_i\varepsilon_j\big\{d_{iml}(\tau/2,\mathbf{r})d_{jik}(-\tau/2,\mathbf{r}')$$

$$+d_{jml}(-\tau/2\mathbf{r}')d_{ilk}(\tau/2,\mathbf{r})\big\}. \quad (33)$$

Из сравнения формул (30) с (32) и (31) с (33) получаем соотношения взаимности для функции механического отклика открытой нелинейной системы на механические воздействия и термодинамического отклика на термодинамические воздействия

$$\chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}'\mathbf{F}(t, \mathbf{r})\mathbf{T}(t, \mathbf{r}))$$
$$= \varepsilon_i\varepsilon_j\chi_{ji}(\tau, \mathbf{r}', \mathbf{r}, -\mathbf{F}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})). \quad (34)$$

В соотношениях (30)−(34) и далее аргумент функций $\mathbf{F}(t, \mathbf{r})$ и $\mathbf{T}(t, \mathbf{r})$ подразумевает, что оклик зависит от значений сил во все моменты, предшествующие t, во всей области V. Анализ соотношений взаимности между механическими и термодинамическими величинами, как и квазиравновесного значения (29), видимо, требует определенной информации о структуре системы.

Если механическим откликом являются компоненты поляризации $P_\alpha(t, \mathbf{r})$, а механическим воздействием компоненты электрического поля $E_\alpha(t, \mathbf{r})$, то функция отклика $\chi_{\alpha\beta}$ является тензором диэлектрической восприимчивости. Если механическим откликом являются компоненты намагниченности $M_\alpha(t, \mathbf{r})$, а механическим воздействием — компоненты магнитного поля $H_\alpha(t, \mathbf{r})$, то функция отклика $\chi_{\alpha\beta}$ является тензором магнитной восприимчивости. В обоих случаях из формулы (34) следует

$$\chi_{\alpha\beta}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{E}(t, \mathbf{r}), \mathbf{H}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r}))$$
$$= \chi_{\beta\alpha}(\tau, \mathbf{r}', \mathbf{r}, -\mathbf{E}(t, \mathbf{r}), -\mathbf{H}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})).$$

Для функции отклика поляризации на магнитное поле или намагниченности на электрическое поле соответственно

$$\chi_{\alpha\beta}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{E}(t, \mathbf{r}), \mathbf{H}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r}))$$
$$= -\chi_{\beta\alpha}(\tau, \mathbf{r}', \mathbf{r}, -\mathbf{E}(t, \mathbf{r}) - \mathbf{H}(t, \mathbf{r}), \mathbf{T}(t, \mathbf{r})).$$

4. Нелинейная система во внешних полях

Рассмотрим систему, обменивающуюся энергией и заряженными бесспиновыми частицами одного сорта через два контакта 1 и 2 с температурами T_1 и T_2 соответственно. Для заряженных частиц химический потенциал и поток пропорционален электрическому потенциалу и току соответственно. Если источниками частиц являются термостаты, можно считать, что их состояние не меняется при взаимодействии с системой. Тогда токи через контакты можно считать заданными функциями времени и считать их термодинамическими силами. Понимая в дальнейшем под током и потенциалом, который принимается равным нулю на бесконечности, именно электрические величины, выберем нумерацию термодинамических величин на контактах: $e\varphi_1$, $e\varphi_2$, Q_1, Q_2, где e — заряд частицы. Им соответствуют термодинамические силы $\theta_1 I_1/e$, $\theta_2 I_2/e$, θ_1, θ_2. Запишем уравнения (28) в стационарном режиме без квазиравновесных составляющих для контактов 1 и 2. Учитывая, что в стационарном режиме $I_1 = -I_2 = I$, получаем

$$e\varphi_1 = \kappa_{11}I/(T_1e) - \kappa_{12}I/(T_2e) + \kappa_{13}/T_1 + \kappa_{14}/T_2,$$
$$e\varphi_2 = \kappa_{21}I/(T_1e) - \kappa_{22}I/(T_2e) + \kappa_{23}/T_1 + \kappa_{24}/T_2,$$
$$Q_1 = \kappa_{31}I/(T_1e) - \kappa_{32}I/(T_2e) + \kappa_{33}/T_1 + \kappa_{34}/T_2,$$
$$Q_2 = \kappa_{41}I/(T_1e) - \kappa_{42}I/(T_2e) + \kappa_{43}/T_1 + \kappa_{44}/T_2. \quad (35)$$

$$\kappa_{ij}(\mathbf{F}, \mathbf{T}) = \frac{1}{k}\int_0^\infty \chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}'_j, \mathbf{r}''_j, \mathbf{F}, \mathbf{T})d\tau,$$
$$\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}'_3 = \mathbf{r}''_1 = \mathbf{r}''_3 = \mathbf{r}_1,$$
$$\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}'_4 = \mathbf{r}''_2 = \mathbf{r}''_4 = \mathbf{r}_2. \quad (36)$$

В формулах (23), (35) и далее полагается, что термодинамические потоки при инверсии времени не меняют знак, как и термодинамические потенциалы. Это обеспечивает необратимость термодинамических процессов. Из соотношений (34) и (36) следует, что

$$\kappa_{ij}(\mathbf{F}, \mathbf{T}) = \kappa_{ji}(-\mathbf{F}, \mathbf{T}), \qquad i,\ j = 1, 2, 3, 4. \quad (37)$$

Источники частиц являются термостатами, достаточно большими, так что при отсутствии возмущений их потенциалы равны потенциалу на бесконечности, т. е. нулю. Если при $I = 0$ и $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ магнитное поле и механические силы не создают тепловых потоков и электрических потенциалов, то $\varphi_1 == \varphi_2 = 0$, $Q_1 = Q_2 = 0$, т. е.

$$\kappa_{13}(\mathbf{F}, T, 0) = -\kappa_{14}(\mathbf{F}, T, 0),$$
$$\kappa_{23}(\mathbf{F}, T, 0) = -\kappa_{24}(\mathbf{F}, T, 0),$$
$$\kappa_{33}(\mathbf{F}, \mathbf{B}, T, 0) = -\kappa_{34}(\mathbf{F}, T, 0),$$
$$\kappa_{44}(\mathbf{F}, T, 0) = -\kappa_{43}(\mathbf{F}, T, 0). \quad (38)$$

Полагая $T_1 = T - \Delta T/2$, $T_2 = T + \Delta T/2$, $U = \varphi_2 - \varphi_1$, получим

$$U = k\{\kappa_{12}(\mathbf{F}, T, I)/T_1 + \kappa_{21}(\mathbf{F}, \mathbf{T}, \mathbf{I})/T_2 - \kappa_{11}(\mathbf{F}, T, I)/T_1$$
$$- \kappa_{22}(\mathbf{F}, T, I)/T_2\}I/e + \{\kappa_{24}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, I)$$
$$- \kappa_{13}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{14}(\mathbf{F}, T, I)\}/(eT)$$
$$- \{\kappa_{14}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, I)\}/\Delta T/(eT^2), \quad (39)$$

$$Q_1 = \frac{\kappa_{31}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, 0)}{eT}I$$
$$- \frac{\partial}{\partial T}\frac{\kappa_{31}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, I)}{2eT}I\Delta T$$
$$+ \frac{\kappa_{31}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, 0)}{eIT}I^2$$
$$- \frac{\kappa_{34}(\mathbf{F}, T, I)}{T^2}\Delta T. \quad (40)$$

$$Q_2 = \frac{\kappa_{41}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0)}{eT} I + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\kappa_{41}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, I)}{2eT} I \Delta T + \frac{\kappa_{41}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{41}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0)}{eIT} \times I^2 + \frac{\kappa_{43}(\mathbf{F}, T, I)}{T^2} \Delta T. \quad (41)$$

В уравнении (39) в силу (38) при $I = 0$ первые два слагаемые равны нулю, следовательно, третье описывает эффект Зеебека с коэффициентом

$$Z(\mathbf{F}, T, I) = \{\kappa_{14}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, I)\}/(eT^2). \quad (42)$$

Первые слагаемые в (40) и (41), в силу (37) и (38) равные по величине и противоположные по знаку, описывают линейный по току эффект Пельтье с коэффициентом

$$\Pi(\mathbf{F}, T) = \{\kappa_{41}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0)\}/(eT). \quad (43)$$

Последние слагаемые, равные в силу (37), описывают теплопроводность. Сложив уравнения (40) и (41) и добавив работу, совершаемую источником против термоэдс, получим с учетом (37) и (38) для мощности, выделяющейся в системе:

$$W(\mathbf{F}, T, I) = K(\mathbf{F}, T) I \Delta T + R(\mathbf{F}, T, I) I^2 + D(\mathbf{F}, T, I) \Delta T. \quad (44)$$

Первое слагаемое в (44) описывает эффект Томпсона с коэффициентом

$$K(\mathbf{F}, T) = \frac{\partial}{\partial T} \times \frac{\kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{41}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, 0)}{2eT} - \{\kappa_{14}(\mathbf{F}, T, 0) + \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, 0)\}/(eT^2).$$

а второе — выделение тепла Джоуля–Ленца на нелинейном сопротивлении системы

$$R(\mathbf{F}, T, I) = \frac{\kappa_{42}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0) + \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, 0)}{eI} - \frac{\kappa_{41}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{41}(\mathbf{F}, T, 0) + \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, 0)}{eI}.$$

Из соотношений (37) и (38) следуют соотношения Томпсона для нелинейной системы

$$Z(\mathbf{F}, T, 0) = \Pi(-\mathbf{F}, T)/T,$$
$$K(\mathbf{F}, T) = d\Pi(\mathbf{F}, T) dT + \Pi(-\mathbf{F}, T)/T. \quad (45)$$

При $F = 0$, т.е. для линейной системы, получаем классические соотношения [18]

$$Z(T) = \Pi(T)/T, \quad K(T) = (1/T) d(T\Pi(T))/dT.$$

Третье слагаемое в (44) описывает эффекты Риги–Ледюка и тензокалорический, т. е. влияние магнитного поля и механических напряжений на теплопроводность

$$D(\mathbf{F}, T, I) = k \frac{\kappa_{43}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{43}(-\mathbf{F}, -T, I)}{T} - \frac{\kappa_{14}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{14}(\mathbf{F}, T, 0) + \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{23}(\mathbf{F}, T, 0)}{eT^2} + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\kappa_{42}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{42}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{41}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{41}(\mathbf{F}, T, I)}{2eT} - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\kappa_{32}(\mathbf{F}, T, I) - \kappa_{32}(\mathbf{F}, T, 0) - \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, I) + \kappa_{31}(\mathbf{F}, T, 0)}{2eT}.$$

Зависимость коэффициента D от магнитного поля описывает эффекты Холла и Гаусса, а от механического напряжения — тензорезистивный эффект. Зависимости коэффициентов Зеебека (42) и Пельтье (43) от магнитного поля описывают соответственно эффекты Нернста и Эттинсгаузена. Зависимости этих величин от механического напряжения описывают соответствующие тензоэффекты.

Если заряженные частицы, которыми система обменивается с термостатами через контакты, имеют упорядоченный спин, то потенциалы и потоки тепла будут создаваться как зарядовыми, так и спиновыми токами. В этом случае к термодинамическим силам на каждом контакте добавятся 3 компоненты спинового тока Σ_α, а к откликам — 3 компоненты магнитного поля B_α. Условия взаимности (37) по-прежнему выполняются, но индексы i и j пробегают значения от 1 до 10. Соответственно уравнений вида (35) будет 10. Кроме того, даже в стационарном режиме спиновые токи через контакты не равны по величине. Уравнение для средних компонент плотности спинового момента $s_\alpha(t, \mathbf{r}) = \langle \hat{s}_{\alpha(t,\mathbf{r})} \rangle$ с учетом уравнений (2), (17) и (23) имеет вид

$$\frac{\partial S_\alpha(t, \mathbf{r})}{\partial t} = \mathrm{Sp}\left(\hat{s}_\alpha(t, \mathbf{r}) \frac{d\hat{\rho}}{dt} + \frac{\partial \hat{s}_\alpha(t, \mathbf{r})}{\partial t} \hat{\rho} \right) = \frac{s^e_\alpha(t, \mathbf{r}) - s_{\alpha(t,\mathbf{r})}}{T_\alpha} - \hbar\gamma \left[\mathbf{B}(t, \mathbf{r}) \times \mathbf{s}(t, \mathbf{r}) \right]_\alpha - \frac{\partial \upsilon_{\alpha\beta}(t, \mathbf{r})}{\partial r_\beta}. \quad (46)$$

Здесь $\upsilon_{\alpha\beta}(t, \mathbf{r}) = \langle \hat{\upsilon}_{\alpha\beta}(t, \mathbf{r}) \rangle$ — тензор плотности спинового тока, для каждой компоненты плотности спина времена релаксации τ_{mn} заменены усредненным значением T_α.

Проинтегрируем уравнение (46) по объему среды, считая магнитное поле однородным

$$\frac{dS_\alpha}{dt} + \frac{S_\alpha - S^e_\alpha}{T_\alpha} + \hbar\gamma \left[\mathbf{B} \times \mathbf{S} \right]_\alpha + \Sigma_{\alpha 2} - \Sigma_{\alpha 1}. \quad (47)$$

Уравнение (47) следует использовать вместе с уравнениями вида (35). Поэтому при наличии спиновых токов соотношения (38) и вытекающие из них соотношения (45) будут иметь более сложную структуру.

Градиенты температуры и химического потенциала являются термодинамическими силами. Если химический потенциал частиц i-й компоненты зависит от плотностей частиц всех компонент, то из соотношения (28) получаем

$$j_{i\alpha}(t,\mathbf{r},\mathbf{F},\mathbf{B})=\iint\limits_{V\,0}^{\infty}\frac{\chi_{i\alpha j\beta}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{B},\mathbf{T})}{kT}\frac{d\mu_j(t-\tau,\mathbf{r}')}{dc_k}$$

$$\times\frac{\partial c_k(t-\tau,\mathbf{r}')}{\partial r_\beta}d\tau d^3r'+\iint\limits_{V\,0}^{\infty}\xi_{i\alpha j\beta}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F},\mathbf{B},\mathbf{T})$$

$$\times\mu_j(t-\tau,\mathbf{r}')\frac{\partial T(t-\tau,\mathbf{r}')}{\partial r_\beta}d\tau d^3r'. \tag{48}$$

Первое слагаемое в соотношении (48) является обобщением закона диффузии Фика, второе — закона термодиффузии Людвига–Соре [18]. В соответствии с (37)

$$\chi_{i\alpha j\beta}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F},\mathbf{B},\mathbf{T})=\chi_{j\beta i\alpha}(\tau,\mathbf{r}'\mathbf{r},-\mathbf{F},-\mathbf{B},\mathbf{T}),$$

$$\xi_{i\alpha j\beta}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{F},\mathbf{B},\mathbf{T})=\xi_{j\beta i\alpha}(\tau,\mathbf{r}'\mathbf{r},-\mathbf{F},-\mathbf{B},\mathbf{T}).$$

Соотношения взаимности для механического отклика на механическое воздействие рассмотрим на примере электрических величин в отсутствие полей, созданных внешними источниками. Тогда единственной механической наблюдаемой в среде является распределение потенциала $\varphi(t,\mathbf{r})$, а соответствующей ему механической силой — плотность свободных зарядов $\rho(t,\mathbf{r})$, которыми система обменивается с термостатами. Предполагая, что термодинамические воздействия отсутствуют, из уравнения (28) для индуцированной электрическим воздействием реакции получаем

$$\varphi(t,\mathbf{r})=\int\limits_V\int\limits_0^\infty\chi_{11}(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\rho(t-\tau,\mathbf{r}')d\tau d^3r'. \tag{49}$$

Опуская в дальнейшем индексы у χ, из соотношения (34) получим

$$\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho(t,\mathbf{r}),\mathbf{B}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r}))$$
$$=\chi(\tau,\mathbf{r}',\mathbf{r},-\rho(t,\mathbf{r}),-\mathbf{B}(t,\mathbf{r}),\mathbf{T}(t,\mathbf{r})). \tag{50}$$

Введем время установления системы τ_r, такое, что все $\chi_{ij}(\tau>\tau_r)\equiv 0$. С учетом экспоненциального множителя в формуле (30) можно принять, что $\tau_r>\max(\tau_{nm})$. Разложим в подынтегральном выражении формулы (49) плотность заряда в ряд Тейлора в окрестности точки t. В квазистационарном режиме, когда $\tau_r|d^3\rho/dt^3|\ll|d^2\rho/dt^2|$, при $\tau\le\tau_r$ ограничимся третьим слагаемым ряда и продифференцируем по r_α с учетом уравнения непрерывности (23):

$$\frac{\partial\varphi(t,\mathbf{r})}{\partial r_\alpha}=\int\limits_V\int\limits_0^\infty\frac{\partial\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha}\rho(t,\mathbf{r}')d\tau d^3r'$$

$$+\int\limits_V\int\limits_0^\infty\tau\frac{\partial\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha}\frac{\partial j_\beta(t\mathbf{r}')}{\partial r'_\beta}d\tau d^3r'$$

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V\int\limits_0^\infty\frac{\tau^2}{2}\frac{\partial\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha}\frac{\partial j_\beta(t,\mathbf{r}')}{\partial r'_\beta}d\tau d^3r'.$$

Проинтегрировав второе и третье слагаемые этого уравнения по частям, учитывая, что во внутренней области для квазилокальной функции $\chi(\tau,\mathbf{r}\in V),\mathbf{r}'\in S,\rho,\mathbf{B},\mathbf{T}=0$, получим

$$\frac{\partial\varphi(t,\mathbf{r})}{\partial r_\alpha}=\int\limits_V\int\limits_0^\infty\frac{\partial\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha}\rho(t,\mathbf{r}')d\tau d^3r'$$

$$-\int\limits_V\int\limits_0^\infty\tau\frac{\partial^2\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha\partial r'_\beta}j_\beta(\tau\mathbf{r}')d\tau d^3r'$$

$$+\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_V\int\limits_0^\infty\frac{\tau^2}{2}\frac{\partial^2\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha\partial r'_\beta}j_\beta(\tau\mathbf{r}')d\tau d^3r'.$$

С учетом уравнения Максвелла получим

$$E_\alpha(t,\mathbf{r})=\int\limits_V\xi_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\rho(t,\mathbf{r}')d^3r'$$
$$+\int\limits_V\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})j_\beta(t,\mathbf{r}')d^3r', \tag{51}$$

$$A_\alpha(t,\mathbf{r})=\int\limits_V\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})j_\beta(t,\mathbf{r}')d^3r', \tag{52}$$

$$\xi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})=-\int\limits_0^\infty\frac{\partial\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha}d\tau,$$

$$\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})=\int\limits_0^\infty\tau\frac{\partial^2\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha\partial r'_\beta}d\tau,$$

$$\xi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})=-c\int\limits_0^\infty\frac{\tau^2}{2}\frac{\partial^2\chi(\tau,\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})}{\partial r_\alpha\partial r'_\beta}d\tau. \tag{53}$$

В соотношениях (52) и (53) учтено, что задание векторного потенциала **A** однозначно определяет магнитное поле **B**, а в силу уравнения (23) распределение плотности тока определяет плотность заряда. Векторы **A** и **j** меняют знак при инверсии координат. Вторая производная функции χ при инверсии координат знак не меняет. Тогда, считая функцию χ дважды непрерывно дифференцируемой, получаем с учетом соотношений (50) и (52)

$$\lambda_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}/, \mathbf{j}, \mathbf{b}, \mathbf{T}) = \lambda_{\beta\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, -\mathbf{j}, -\mathbf{B}, \mathbf{T}),$$

$$\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{j}, \mathbf{A}, \mathbf{T}) = \xi_{\beta,\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, -\mathbf{j}, -\mathbf{A}, \mathbf{T})$$
$$= \xi_{\beta\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \mathbf{j}, \mathbf{A}, \mathbf{T}). \tag{54}$$

Первое слагаемое в уравнении (51) представляет собой кулоновское поле, создаваемое распределенным зарядом в неоднородной анизотропной нелинейной среде с пространственной дисперсией. Второе слагаемое в уравнении (51) является обобщением дифференциального закона Ома, а уравнение (52) — аналогом закона Био–Савара.

Рассмотрим динамику энергии системы при воздействии механических сил. Из уравнений (1), (9) и (10) и правила перестановки операторов под знаком шпура получаем

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d\langle\hat{H}\rangle}{dt} = \mathbf{Sp}\left(\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}\hat{H}\right) - \int\limits_V f_i(t, \mathbf{r})$$
$$\times \mathbf{Sp}\left(\hat{\rho}\frac{\partial\hat{d}_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}\right) d^3r + \mathbf{Sp}\left(\hat{\rho}\frac{\partial\hat{H}_r}{\partial t}\right)$$
$$- \int\limits_V \frac{\partial f_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}\mathbf{Sp}\left(\hat{\rho}\hat{d}_i(t, \mathbf{r})\right) d^3r$$
$$= -\int\limits_V \frac{\partial f_i(t, \mathbf{r})}{\partial t} d_i(t, \mathbf{r}) d^3r + \left\langle\frac{\partial\hat{H}_r}{\partial t}\right\rangle. \tag{55}$$

Второе слагаемое в правой части (55) описывает взаимодействие с термостатами, а первое — действие механических сил. С учетом уравнения (28) оно имеет вид

$$-\int\limits_V\int\limits_V\int\limits_0^\infty \chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{F}, \mathbf{B}, \mathbf{T})\frac{df_i(t, \mathbf{r})}{dt}$$
$$\times \frac{f_j(t+\tau, \mathbf{r}') + f_j(t-\tau, \mathbf{r}')}{2} d\tau d^3r d^3r'$$
$$+\int\limits_V\int\limits_V\int\limits_0^\infty \chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{F}, \mathbf{B}, \mathbf{T})\frac{df_i(t, \mathbf{r})}{dt}$$
$$\times \frac{f_j(t+\tau, \mathbf{r}') - f_j(t-\tau, \mathbf{r}')}{2} d\tau d^3r d^3r'. \tag{56}$$

Первое слагаемое в формуле (56) меняет знак при инверсии времени, т.е. описывает обратимый обмен энергии системы с источниками механических сил $\mathbf{F}$. Ему можно сопоставить мощность работы P_F, совершаемой над системой источниками внешних сил. Второе слагаемое не меняет знак при инверсии времени, т.е. описывает необратимый обмен энергии системы с источниками сил $\mathbf{F}$. Ему можно сопоставить тепловую мощность Q_F, создаваемую в системе под действием внешних механических сил. В квазистационарном режиме разложим в подынтегральном выражении формулы (56) силы в ряд Тейлора в окрестности точки t

$$Q_F(t) = \int\limits_V\int\limits_V\int\limits_0^\infty \tau\chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{F}, \mathbf{T})\frac{\partial f_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}$$
$$\times \frac{\partial f_j(\mathbf{r}')}{\partial t} d\tau d^3r d^3r',$$

$$P_F(t) = -\int\limits_V\int\limits_V\int\limits_0^\infty \chi_{ij}(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{F}, \mathbf{T})\frac{\partial f_i(t, \mathbf{r})}{\partial t}$$
$$\times \left\{f_j(t, \mathbf{r}') + \frac{\tau^2}{2}\frac{\partial^2 f_j(t, \mathbf{r}')}{\partial t^2}\right\} d\tau d^3r d^3r'. \tag{57}$$

В случае электрического воздействия полагаем в (55) $f(t, \mathbf{r}) = \rho(t, \mathbf{r})$, используем соотношения (23) и интегрируем в первом уравнении по частям по переменным r и r'. Для плотности тепловой мощности с учетом формул (52) и (54) получим

$$q_F(t, \mathbf{r}) = j_\alpha(t, \mathbf{r})\int\limits_V \lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{j}, \mathbf{B}, \mathbf{T}) j_\beta(t, \mathbf{r}') d^3r',$$

$$\xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho, \mathbf{B}, \mathbf{T}) = -\int\limits_0^\infty \chi(\tau, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho, \mathbf{B}, \mathbf{T}) d\tau,$$

$$p_F(t, \mathbf{r}) = \frac{\partial\rho(t, \mathbf{r})}{\partial t}\int\limits_V \xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho, \mathbf{B}, \mathbf{T})\rho(t, \mathbf{r}') d^3r'$$
$$+ \frac{j_\alpha(t, \mathbf{r})}{c}\int\limits_V \xi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{j}, \mathbf{A}, \mathbf{T})\frac{\partial j_\beta(t, \mathbf{r}')}{\partial t} d^3r'. \tag{58}$$

С учетом уравнений (58) и (53) из уравнения (51) получаем

$$\mathbf{E}(t, \mathbf{r})\mathbf{j}(t, \mathbf{r}) = q_F(t, \mathbf{r}) + \mathbf{j}(t, \mathbf{r})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}$$
$$\times \int\limits_V \xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho, \mathbf{B}, \mathbf{T})\rho(t, \mathbf{r}') d^3r' = q_F(t, \mathbf{r})$$
$$+ \operatorname{div}\left\{\mathbf{j}(t, \mathbf{r})\int\limits_V \xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho, \mathbf{B}, \mathbf{T})\rho(t, \mathbf{r}') d^3r'\right\}$$
$$+ \frac{\partial\rho(t, \mathbf{r})}{\partial t}\int\limits_V \xi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rho, \mathbf{B}, \mathbf{T})\rho(t, \mathbf{r}') d^3r'. \tag{59}$$

Если нелокальности не существенны, положим

$$\xi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})=\xi(\mathbf{r},\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$$

$$\lambda_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})=\lambda(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$$

$$\xi_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})=\xi(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').$$

При этом из уравнения (54) следует, что

$$\lambda_{\beta\alpha}(\mathbf{r},-\mathbf{j},-\mathbf{B},\mathbf{T})=\lambda_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T}),$$

$$\xi_{\beta\alpha}(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})=\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T}).$$

Тогда первое уравнение (58) принимает вид закона Джоуля–Ленца для нелинейной анизотропной неоднородной среды без дисперсии

$$q_F(t,\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})=\lambda_{ij}(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})j_i(t,\mathbf{r})j_j(t,\mathbf{r}),$$

$$q_F(t,\mathbf{r},-\mathbf{j},-\mathbf{B},\mathbf{T})=q_F(t,\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T}). \qquad (60)$$

Второе уравнение (58) при этом принимает вид

$$p_F(t,\mathbf{r})=\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{\xi(\mathbf{r},\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\rho^2(t,\mathbf{r})}{2}\right.$$

$$\left.+\frac{\xi_{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{A},\mathbf{T})j_\alpha(t,\mathbf{r})j_\beta(t,\mathbf{r})}{2c}\right\}. \qquad (61)$$

При анализе уравнения (56) мы считали, что первое слагаемое, т.е. мощность работы внешних сил P_F, описывает обратимый обмен энергии системы с источниками механических сил $\mathbf{F}$, т.е. взятую с обратным знаком максимальную работу, совершаемую системой над внешней средой при постоянной температуре. Поэтому выражение в фигурных скобках в правой части уравнения (61) является плотностью свободной энергии $\phi(t,\mathbf{r})$, такой, что функционал Масье–Планка во втором уравнении (11) имеет вид $\Phi(t)=\int\limits_V\phi(t,\mathbf{r})d^3r$. Первое слагаемое в фигурных скобках в правой части уравнения (61) можно рассматривать как электрическую составляющую плотности свободной энергии, создаваемую распределенными зарядами. Второе слагаемое, имеющее в соответствии с (53) вид $\mathbf{j}(t,\mathbf{r})\mathbf{A}(t,\mathbf{r})/(2c)$, можно рассматривать как магнитную составляющую плотности свободной энергии, создаваемую распределенными токами.

Уравнение (59), в свою очередь, принимает вид

$$\mathbf{E}(t,\mathbf{r})\mathbf{j}(t,\mathbf{r})=q_F(t,\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})+\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{\xi(\mathbf{r},\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\rho^2(t,\mathbf{r})}{2}\right\}$$

$$+\operatorname{div}\{\xi(\mathbf{r},\rho,\mathbf{B},\mathbf{T})\rho(t,\mathbf{r})\mathbf{j}(t,\mathbf{r})\}. \qquad (62)$$

Левая часть уравнения (62) равна работе, совершаемой в единицу времени электрическим полем над зарядами в единице объема среды. Она расходуется на изменение электрической составляющей плотности свободной энергии и создание плотностей тепловой мощности и потока энергии. В электрически локально нейтральной системе $\mathbf{E}(t,\mathbf{r})\mathbf{j}(t,\mathbf{r})=q_F(t,\mathbf{r},\mathbf{j},\mathbf{B},\mathbf{T})$.

Если под действием механических сил в системе возникают ламинарные потоки компонент со скоростями $\mathbf{v}_i(t,r)=\langle\hat{\mathbf{j}}_i(t,r)\rangle/\langle\hat{c}_i(t,r)\rangle$, то плотность гамильтониана в локально квазиравновесном операторе плотности (11) преобразуется с учетом трансформационных свойств (24) [16]:

$$\hat{\rho}^q=\exp\left\{-\Phi(t)-\int\limits_V\theta(t,\mathbf{r})\big(\hat{h}_0(t,\mathbf{r})-(\mu_i(t,\mathbf{r})\right.$$

$$\left.-m_iv_i^2(t,\mathbf{r}))\hat{c}_i(t,\mathbf{r})-\mathbf{v}(t,\mathbf{r})\pi(t,\mathbf{r})\big)d^3r\right\}, \qquad (63)$$

при этом функционал Масье–Планка $\Phi(t)$ в соответствии с (61) также зависит от механических сил. Из уравнения (11) следует, что эта зависимость обусловлена зависимостью от механических сил локальной температуры, например, из-за выделения тепла в системе и химических потенциалов компонент.

Заключение

В работе под нелинейной подразумевается система, отклик которой на внешнее воздействие не удовлетворяет принципу суперпозиции. В рамках предложенного подхода нелинейность системы возникает вследствие отклонения оператора плотности от локально-квазиравновесного из-за внешних воздействий. Такое отклонение возможно при внешнем воздействии, превышающем уровень, зависящий от структуры системы, например, от негармонических слагаемых в невозмущенном гамильтониане.

Кинетические коэффициенты (30) и (31) для отклика на механические и термодинамические воздействия получены по схеме Кубо [2] формально, без детализации физического механизма этого отклика. Вывод этих соотношений и основанного на них соотношения взаимности (34) справедлив в приближении марковской релаксации, если невозмущенный гамильтониан является стационарным, и невозмущенная система находится в квазиравновесном состоянии (11). Кроме того, система под действием возмущения, которое можно представить в виде суммы произведений классической заданной силы на оператор, соответствующей внешней динамической переменной и оператора марковской релаксации к квазиравновесному состоянию, остается устойчивой. Применимость марковской релаксации и локально квазиравновесного оператора рассмотрена соответственно в [14] и [15]. Здесь можно использовать принцип ослабления корреляций Боголюбова [19,20]. Для открытых диссипативных систем, взаимодействующих с термостатами, немарковские процессы релаксации затухают гораздо быстрее, чем основная марковская релаксация. Поэтому можно считать, что соотношение (30) и последующие справедливы при $\tau\geqslant\tau_m$, где τ_m — характерное время перехода системы к марковской релаксации, зависящее от структуры системы.

Преобразования кулоновского потенциала в (3) и далее представляют собой обычное мультипольное разложение и нужны, чтобы записать уравнение (10) в квазиклассической форме, когда внешние воздействия рассматриваются как классические поля, описываемые заданными функциями времени и координат, а динамические переменные — как квантовые величины, характеризующиеся эрмитовыми операторами. Сделанные при этом предположения необходимы именно для обоснования применимости квазиклассического представления и довольно сильно ограничивают применимость теории. Можно рассматривать внешние воздействия как операторные переменные и воспользоваться формализмом квантованных полей. Однако при этом матрица плотности открытой системы, взаимодействующей с квантованными полями, имеет сложную многоиндексную структуру, выкладки становятся очень громоздкими. Возможно, результат в замкнутой форме удастся получить с помощью формализма Крауса [21] и установить, являются ли полученные соотношения взаимности следствием квазиклассического рассмотрения, или они справедливы и для квантованных полей. Возможно, при этом удастся проанализировать и ограничения на характер релаксации.

Локальные температуры и химические потенциалы, входящие в уравнение (17), рассматриваются как заданные классические параметры. Разумеется, в реальных открытых системах, взаимодействующих с термостатами-источниками частиц, они являются динамическими переменными, и им должны соответствовать эрмитовы операторы, зависящие от координат и времени. Для получения самосогласованных уравнений эти операторы нужно построить. Поскольку температура и химический потенциал — экстенсивные величины, их локальные операторы нельзя построить стандартным образом как операторы плотности некоторых аддитивных величин [16]. Для того чтобы связать их с оператором плотности энтропии, нужно построить его для неравновесной системы. В настоящее время эта задача еще не решена.

В последнее десятилетие взаимосвязь магнитных и электрических свойств вида (50) обнаружена при комнатной температуре в мультиферроиках, которые являются перспективными материалами для информационных и энергосберегающих технологий. Основные виды магнитоэлектрического взаимодействия, их механизмы и условия возникновения рассмотрены в [22]. Исследования [23–25] подтверждают эффективность управления динамикой намагниченности механическими напряжениями и электрическим полем. В работах [26,27] показано, что механическое напряжение служит „упругим калибровочным полем“, взаимодействующим с фермионами подобно электромагнитному полю. Исследованная в работе холловская вязкость описывается соотношением (30), когда в вектор $\mathbf{F}(t, \mathbf{r})$ включены компоненты магнитного поля и тензора напряжений, а в качестве отклика рассматриваются компоненты намагниченности и тензора деформаций. Величина этого калибровочного поля может быть охарактеризована соответствующим эффективным магнитным полем. В работе [28] теоретическая оценка составляет 10 T, экспериментальные оценки по уровням Ландау показывают, что индуцированное механическими напряжениями поле может превышать 300 T [29]. Такое поле может обеспечить эффективную поляризацию спинового тока при комнатной температуре.

Авторы исследования [30] на основе микроскопической теории показали, что температурный градиент в ферромагнетиках эквивалентен эффективному электрическому полю и порождает спиновой ток. Его зависимость от градиента температуры согласуется с соотношением (48). Возможность управления потоками тепла с помощью спинового тока подтверждена в работе [31]. Такое управление эффективно при высоких плотностях воздействий, когда система становится существенно нелинейной. Предложенный метод анализа квантовых транспортных эффектов, обусловленных поляризацией механически индуцированного спинового тока, создает основу для проектирования и оптимизации характеристик эффективных систем теплового транспорта.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Onsager. Phys. Rev., **37**, 405 (1931).
[2] R. Kubo. J. Phys. Soc. Jpn., **12** (6), 570 (1957). doi.org/ 10.1143/JPSJ.12.570
[3] R. Kubo, M. Yokota, S. Nakajima. J. Phys. Soc. Jpn., **12** (11), 1203 (1957). DOI: 10.1143/JPSJ.12.1203
[4] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Dieny, P. Pirro, B. Hillebrands. JMMM, **509**, 166711 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166711
[5] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН, **188** (12), 1288 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2018.01.038279 [A.A. Bukharaev, A.K. Zvezdin, A.P. Pyatakov, Y.K. Fetisov. Physics-Uspekhi, **61** (12), 1175 (2018). DOI: 10.3367/UFNe.2018.01.038279]
[6] G.E.W. Bauer, E. Saito, B.J. van Wees. Nature Mater., **11**, 391 (2012). DOI: 10.1038/NMAT3301
[7] A. Miura, H. Sepehri-Amin, K. Masuda, H. Tscuchira, V. Miura, R. Iguchi, Y. Sakuraba, J. Shiomi, K. Hono, K. Uchida. Appl. Phys. Lett., **115**, 222403 (2019). DOI: 10.1063/1.5131001
[8] S. Ota, K. Uchida, R. Iguchi, P. Van Thach, H. Awano, D. Chibal. Scientif. Repor., **9**, 13197 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-49567-2
[9] T. Hirai, H. Sepehri-Amin, K. Hasegavwa, T. Koyama, R. Iguchi, T. Ohkubo, D. Chiba, K. Uchida. Appl. Phys. Lett., **118**, 022403 (2021). DOI: 10.1063/5.0034858
[10] F.K. Dejene, J. Flipse, B.J. van Wees. Phys. Rev. B, **90**, 180402(R) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.180402

[11] В.К. Игнатьев. Письма в ЖТФ, **45** (11), 34 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51861.126-21 [V.K. Ignat'ev. Tech. Phys. Lett., **45** (6), 563 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019060075]
[12] В.К. Игнатьев, С.В. Перченко. ЖТФ, **87** (6), 837 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44504.1942 [V.K. Ignatjev, S.V. Perchenko. Tech. Phys., **62** (6), 852 (2017). DOI: 10.1134/S1063784217060135]
[13] A. Rivas. Phys. Rev. Lett., **124** (16), 0601 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevLett.124.160601
[14] В.Ю. Шишков, Е.С. Андрианов, А.А. Пухов, А.П. Виноградов, А.А. Лисянский. УФН, **189** (5), 544 (2019). DOI:10.3367/UFNr.2018.06.038359 [V.Yu. Shishkov, E.S. Andrianov, A.A. Pukhov, A.P. Vinogradov, A.A. Lisyansky. Physics-Uspekhi, **62** (5), 510 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.06.038359]
[15] Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Репке. *Статистическая механика неравновесных процессов* (Физматлит, М., 2002), т. 1. [D. Zubarev, V. Morozov, G. Ropke. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag, 1997), v. 1.]
[16] А.И. Ахиезер, С.В. Пелетминский. *Методы статистической физики* (Наука, М., 1977). [A.I. Akhieser, S.V. Peletminsky. *Methods of Statistical Physics* (Nauka, M., 1977)]
[17] М.А. Леонтович. *Введение в термодинамику, статистическая физика* (Наука, М., 1983) [M.A. Leontovich. *An Introduction to Thermodynamics, Statistical Physics* (Nauka, M., 1983)]
[18] С.Р. де Гроот, П. Мазур. *Неравновесная термодинамика* (Мир, М., 1964) [S.R. de Groot, P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962).]
[19] Н.Н. Боголюбов. *Избранные труды в трех томах* (Наукова думка, Киев, 1971), т. 3, с. 166−173. [N.N. Bogolubov. *Selected works in 3 volumes.* (Scientific Thought, Kiev, 1971), v. 3, p. 166−173.]
[20] Н.Н. Боголюбов. *Избранные университетские лекции* (МГУ, М., 2009), с. 338−352. [N.N. Bogolubov. *Selected University Lectures* (Moscow University Press, M., 2009), p. 338−352.]
[21] K. Kraus. *States, Effects, and Operations: Fundamental Notions of Quantum Theory, ser. Lecture Notes in Physic* (Springer-Verlag, 1983), v. 190. *Lectures in Mathematical Physics at the University of Texas at Austin.* DOI: 10.1007/3-540-12732-1
[22] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН, **182** (6), 593 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593 [A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin. Physics-Uspekhi, **55** (6), 557 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201206b.0593]
[23] K. Roy, S. Bandyopadhyay, J. Atulasimha. Phys. Rev. B, **83** (22), 4412 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224412
[24] C.-Y. Liang, A. Sepulveda, S. Keller, G.P. Carman. J. Appl. Phys., **119** (11), 3903 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4944650
[25] A. Khan, D. Nikonov, S. Manipatruni, T. Ghani, I.A. Young. Appl. Phys. Lett., **104** (26), 2407 (2014). DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4884419
[26] A. Cortijo, Y. Ferreirós, K. Landsteiner, M.A.H. Vozmediano. 2D Mater, **3** (1), 1002 (2016). DOI: 10.1088/2053-1583/3/1/011002
[27] V.K. Ignatiev, N.G. Lebedev, A.A. Orlov, S.V. Perchenko. JMMM, **494**, 165658 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165658
[28] F. Guinea, M.I. Katsnelson, A.K. Geim. Nature Phys., **6**, 30 (2010). DOI: 10.1038/NPHYS1420
[29] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto, M.F. Crommie. Science, **329**, 544 (2010). DOI: 10.1126/science.1191700
[30] Y. Takezoe, K. Hosono, A. Takeuchi, G. Tatara. Phys. Rev. B, **82** (9), 094451 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.094451
[31] I.A. Starkov, O.V. Pakhomov, A.S. Starkov. JMMM, **496**, 165949 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165949