

ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ

В. М. Файн

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	641
2. Энтропия и информация. Общие теоремы	643
3. Квантовые уравнения баланса в Г-пространстве	648
4. Вывод классических уравнений баланса в Г-пространстве	653
5. Кинетические уравнения в μ -пространстве	654
6. Принцип возрастания энтропии	656
7. Квантовая теория процессов релаксации	662
8. Релаксация из-за взаимодействия с полем излучения	672
9. Релаксация поля в реальных резонаторах	678
10. Спин-решеточная релаксация. Уравнения Блоха	680
11. Релаксация в ферро- и антиферромагнетиках	682
Приложение	684
Цитированная литература	688

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Переход системы из неравновесного состояния в равновесное — релаксация — сопровождается изменением энтропии. Обычно происходит возрастание энтропии. Это обстоятельство естественным образом связывает два вопроса, указанные в заглавии настоящего обзора.

Вопрос об обосновании принципа возрастания энтропии имеет довольно большую историю. Можно, например, сослаться на подробный обзор тер-Хаара ¹. Однако уже после опубликования этого обзора вышел в свет ряд оригинальных работ, посвященных теории релаксационных процессов. Ниже будет дан более или менее подробный анализ этих работ. Сейчас отметим лишь, что в этих работах производится вывод уравнений, описывающих необратимые релаксационные процессы, из динамических уравнений. К этим работам относятся работы Ван-Хова ²⁻⁴, серия работ Пригожина с сотрудниками ^{5, 6} (см. также сборник докладов ⁷). Сюда же следует отнести более раннюю, но не отраженную в ¹ работу Боголюбова ⁸ и ряд других работ (см. ниже).

Анализ предположений, лежащих в основе вывода уравнений, описывающих релаксацию, даст возможность установить границы применимости принципа возрастания энтропии. Это и является одной из целей настоящего обзора. Другая цель состоит в изложении ряда конкретных приложений квантовой теории процессов релаксации.

В ряде мест обзора мы имеем дело с замкнутой системой. Мы предполагаем, что такая идеализация всегда возможна, т. е., другими словами, всегда можно выбрать столь большую систему, что влиянием остальной части Вселенной при рассмотрении данных процессов можно пренебречь.

Для замкнутой системы можно ввести величину $\sigma = -k \int f^{(N)} \ln f^{(N)} d\tau$ (где $f^{(N)}$ — функция распределения всех координат и импульсов N частиц, составляющих систему, $d\tau$ — элемент фазового объема). Величину σ естественно было бы считать полной энтропией системы. Однако нетрудно показать, пользуясь теоремой Лиувилля, что величина σ не зависит от времени. Аналогичная ситуация имеет место в квантовой теории. Поэтому естественно встает вопрос об определении энтропии (т. е. как определить энтропию, чтобы она могла возрастать). В работе П. и Т. Эренфестов⁹ и во многих других работах (см.^{1, 10}) была принята точка зрения, что, в то время как мелкоструктурная (fine-grained) энтропия сохраняется, крупноструктурная (coarse-grained) энтропия возрастает. Мы не можем согласиться с такой точкой зрения и ниже остановимся на этом вопросе (§ 6). (Определение энтропии, данное в § 2, относится к мелкоструктурной матрице плотности.) Отметим здесь же, что мы определяем всюду энтропию по Гиббсу, т. е. относим ее к ансамблю, а не к отдельному состоянию*). Это означает, что монотонное возрастание такой энтропии не противоречит возможности флуктуаций, так как само понятие энтропии по Гиббсу имеет вероятностный смысл. В § 2, помимо определения энтропии, приведены некоторые общие закономерности поведения замкнутой системы. Однако этих общих закономерностей оказывается недостаточно для исследования вопроса об области применимости принципа возрастания энтропии. Необходимо произвести анализ решений динамических уравнений (уравнения Неймана для матрицы плотности, уравнения Лиувилля) в том или ином приближении. Такие решения (или приближенные уравнения) и были получены для систем с бесконечно большим числом степеней свободы в цитированных выше работах²⁻⁸ и в других работах. В § 3—5 анализируются предположения и условия вывода необратимых уравнений, описывающих поведение соответствующих статистических ансамблей.

В § 6 на основе этого анализа выводятся границы применимости принципа возрастания энтропии. Если рассматриваемый статистический ансамбль находится в некоторый момент времени t_0 в неравновесном состоянии, то, используя уравнения § 3—5, мы, вообще говоря, в состоянии указать дальнейшее поведение ансамбля. Однако только для определенных классов начальных условий энтропия будет при этом возрастать. При макроскопическом уровне информации о состоянии системы можно, вообще говоря, сделать лишь априорные статистические высказывания о начальном состоянии. В § 6 как раз и рассмотрен вопрос о том, при каких статистических предположениях о начальных условиях будет происходить возрастание энтропии.

В § 7 производится обобщение уравнения баланса всей системы на случай, когда часть системы имеет дискретный спектр, а другая часть обладает непрерывным спектром. Первую часть системы мы называем динамической подсистемой, а вторую — диссипативной. Выведенное уравнение описывает поведение системы, состоящей из этих подсистем, взаимодействующих друг с другом, в присутствии внешнего поля, действующего на динамическую подсистему. В § 8—11 это уравнение применяется для исследования ряда процессов (в предположении, что изменением состояния диссипативной системы во времени можно пренебречь). В приложении приведены некоторые сведения об описании квантовых систем с помощью матрицы плотности.

*) С другой стороны, определение Больцмана относится к отдельному члену ансамбля, так что энтропия Больцмана является случайной величиной.

§ 2. ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ. ОБЩИЕ ТЕОРЕМЫ

В термодинамике обычно определяют энтропию равновесной системы при помощи равенства

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T},$$

где ΔS — приращение энтропии системы, если последняя имеет температуру T и получает количество тепла ΔQ . Термодинамическое определение энтропии можно связать со статистическим определением энтропии с помощью принципа Больцмана*)

$$S = k \ln \Delta \Gamma, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, $\Delta \Gamma$ — термодинамическая вероятность, или статистический вес макроскопического состояния системы^{82, 83}. Нам в дальнейшем будет интересоваться поведением неравновесных систем. Непосредственно применять написанные выше соотношения для неравновесных систем нельзя. Поэтому необходимо привести более общее определение энтропии, справедливое для любых систем. Таким общим определением энтропии пользуются, в частности, в теории информации⁸⁴.

Пусть задано распределение вероятностей, характеризующее некоторый статистический коллектив (ансамбль**). Энтропия ансамбля характеризует статистический разброс или хаотичность распределения вероятностей в ансамбле. По определению энтропия удовлетворяет следующим требованиям. Это функционал от функции распределения вероятностей, имеющий максимальное значение в наиболее «хаотичном» ансамбле, в котором все состояния (члены коллектива) встречаются с одинаковой вероятностью. Энтропия имеет минимальное значение (равное нулю), когда система с достоверностью находится в заданном состоянии. И, наконец, энтропия должна обладать свойством аддитивности: энтропия системы, состоящей из двух статистически независимых подсистем, равна сумме энтропий каждой из подсистем. Всем этим требованиям (с точностью до постоянного множителя) удовлетворяет величина

$$\mathcal{E} = - \sum_i p_i \ln p_i, \quad (1')$$

где p_i — вероятность, с которой представлен i -й член статистического коллектива ($\sum_i p_i = 1$). Индекс i означает совокупность индексов, характеризующих данное состояние. Индексы i , в частности, могут меняться непрерывно. В этом случае необходимо перейти от суммы к интегралу. В термодинамике и статистической физике пользуются также размерной энтропией

$$S = k\mathcal{E} = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (1'')$$

Из этой формулы следует принцип Больцмана (1) для равновесных распределений. В микроканоническом ансамбле все $\Delta \Gamma$ состояний в интервале энергий ΔE равновероятны и энтропия (1'') равна

$$S = -k \sum_{\Delta \Gamma} \frac{1}{\Delta \Gamma} \ln \frac{1}{\Delta \Gamma} = k \ln \Delta \Gamma.$$

*) Как известно⁸², сам Больцман не писал такой формулы. Термин «принцип Больцмана» был введен Эйнштейном, который также пользовался обращенной формой принципа Больцмана $\Delta \Gamma = \exp(S/k)$ для исследования флуктуаций.

**) См. приложение.

Для канонического ансамбля статистический вес $\Delta\Gamma$ можно определить как ⁸³

$$\Delta\Gamma p(\bar{E}) = 1,$$

где $p(E)$ — распределение вероятностей в каноническом ансамбле. Используя (1''), находим

$$S = -k \sum_E p(E) \ln p(E) = -k \overline{\ln p(E)} = k \ln \Delta\Gamma;$$

последнее равенство следует из того, что в каноническом распределении $\ln p(E)$ линейно зависит от энергии E .

Наряду с энтропией можно ввести величину, характеризующую «упорядоченность» данного распределения вероятностей. Эта величина называется информацией и равна ^{11*)}

$$I = \sum_i p_i \ln p_i = -\mathcal{E}. \quad (2)$$

Пусть система находится в квантовом состоянии (вообще говоря, смешанном), которое описывается матрицей плотности $\hat{\rho}$. Займемся вопросом о связи энтропии или информации с матрицей плотности системы. Этот вопрос, вообще говоря, не имеет однозначного ответа. Дело в том, что задание квантового состояния, описываемого матрицей плотности $\hat{\rho}$, не означает еще задания определенного статистического коллектива**). Для того чтобы задать коллектив, необходимо указать, какие именно измерения нужно произвести над системой, находящейся в состоянии $\hat{\rho}$. Пусть над системой производятся измерения величины, описываемой оператором $\hat{A}$, собственные значения которого нумеруются индексом n . Тогда распределение вероятностей в таком ансамбле задается диагональными элементами матрицы плотности $\rho_{nn}^{(A)}$, а энтропия ансамбля равна***)

$$\mathcal{E}_A = - \sum_n \rho_{nn}^{(A)} \ln \rho_{nn}^{(A)} \quad (3)$$

(здесь матричные элементы $\hat{\rho}$ взяты в представлении, в котором оператор $\hat{A}$ диагонален). Измерение другой величины $\hat{B}$, некоммутирующей с $\hat{A}$, приведет к другому ансамблю соответственно с другим значением энтропии

$$\mathcal{E}_B = - \sum_k \rho_{kk}^{(B)} \ln \rho_{kk}^{(B)} \neq \mathcal{E}_A, \quad (3')$$

где матричные элементы $\hat{\rho}$ взяты в представлении, в котором оператор $\hat{B}$ диагонален. Из всех ансамблей, соответствующих данному состоянию, выделены ансамбли, возникающие при измерении набора величин $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$, ..., которые характеризуются тем, что в представлении, диагональном по этим величинам, матрица плотности диагональна. Будем называть такие ансамбли «полными», а соответствующее измерение — полным

*) Здесь и дальше мы пользуемся определением информации по Винеру. Эта мера информации отлична от введенной Шэнноном. (Более подробно см. ¹².)

**) Квантовое состояние, матрица плотности и т. п. вопросы освещены в приложении.

***) Конечно, матрица плотности характеризуется, кроме индексов n , другими индексами. Очевидно, что необходимо произвести суммирование и по этим индексам, т. е.

$$\mathcal{E}_A = - \sum_{n,l} \rho_{nl}^{(A)} \ln \rho_{nl}^{(A)}.$$

измерением. Энтропия полного ансамбля равна

$$\mathcal{E} = - \sum_l q_{ll} \ln q_{ll} = - \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q}; \quad (4)$$

последнее равенство (где Sp означает операцию суммирования диагональных элементов) позволяет определить энтропию полного ансамбля, если задана матрица плотности в произвольном представлении. Равенство (4) позволяет характеризовать квантовые состояния, описываемые матрицей плотности $\hat{q}$, определенной энтропией или информацией

$$\mathcal{E}_m = - I_m = - \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q}. \quad (5)$$

Однако следует иметь в виду, что эта энтропия (информация) характеризует не все ансамбли, которые возникают при измерении в данном состоянии, а только полный ансамбль. Можно сделать следующее утверждение. Информация, определенная равенством (5), есть максимальная информация, которой обладает состояние $\hat{q}$, другими словами, информация $I_m = - \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q}$ больше, чем информация любого ансамбля, реализующегося при неполном измерении,

$$I_m > I_A \text{ или } I_B.$$

Это утверждение следует из того, что

$$\text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q} \geq \sum_n q_{nn} \ln q_{nn}, \quad (6)$$

где знак равенства имеет место, если недиагональные элементы $q_{nn} = 0$. Формула (6) составляет содержание так называемой леммы Клейна¹³. Доказательство этой леммы следует из свойств унитарного преобразования, которым связаны матричные элементы q_{nn} и матричные элементы $\hat{q}$ в произвольном представлении. Эльзассер¹⁴ назвал величину

$$I_m = \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q}$$

индексом смеси. Такое название связано с тем, что эта величина дает возможность определить, в каком состоянии находится система — в чистом или смешанном. В самом деле, в чистом состоянии в представлении, в котором матрица плотности диагональна, матрица плотности имеет, как нетрудно сообразить, всего один отличный от нуля матричный элемент, равный единице. Отсюда в чистом состоянии

$$I_m = \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q} = 0.$$

В любом смешанном состоянии $I_m < 0$. Мы далее будем называть величину I_m (соответственно $\mathcal{E}_m$) информацией состояния, в отличие от информации I (энтропии $\mathcal{E}$), характеризующей ансамбль. Индекс m означает, что I_m есть максимальная информация (реализующаяся при полном измерении)*).

Сейчас мы перейдем к исследованию эволюции замкнутых систем, причем в настоящем разделе мы будем рассматривать только точные следствия квантовой теории.

Из инвариантности шпура относительно унитарного преобразования (а эволюцию матрицы плотности во времени можно рассматривать как унитарное преобразование) следует, что энтропия состояния (информация

*) Следует подчеркнуть, что здесь речь идет о максимуме информации (или о минимуме энтропии) по отношению к другим ансамблям, возникающим при измерении в данном состоянии в определенный момент времени. Вопрос об изменении энтропии во времени будет рассмотрен ниже.

состояния) замкнутой динамической системы не зависит от времени:

$$I_m = -\mathcal{E}_m = \text{const.}$$

Это означает, что состояние системы меняется таким образом, что в ансамбле, возникающем при полном измерении, информация (или энтропия) не меняется. Так, если вся система первоначально находится в чистом состоянии, она продолжает все время оставаться в этом состоянии *).

Пусть в какой-то момент времени t_0 над системой произведено полное измерение, и пусть распределение вероятностей характеризуется диагонализированной матрицей плотности

$$\varrho_{mn}(t_0) = \varrho_{nn}(t_0) \delta_{mn}.$$

Энтропия этого ансамбля равна

$$\mathcal{E}(t_0) = - \sum_n \varrho_{nn}(t_0) \ln \varrho_{nn}(t_0) = - \text{Sp } \hat{\varrho}(t_0) \ln \hat{\varrho}(t_0).$$

Пусть в момент времени $t > t_0$ над системой произведено измерение тех же величин, что и в момент времени t_0 , т. е. мы рассматриваем эволюцию ансамбля во времени. Теперь этот ансамбль (первоначально полный), вообще говоря, не является полным, так как полное измерение реализует в каждый момент времени другой ансамбль — соответствующий измерению другого набора величин **). Энтропия первоначально выбранного ансамбля (в момент t_0 полного) в момент времени t равна

$$\mathcal{E}(t) = - \sum_n \varrho_{nn}(t) \ln \varrho_{nn}(t) \geq \mathcal{E}(t_0) = - \text{Sp } \hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}, \quad (7)$$

где знак неравенства следует из леммы Клейна, так как в момент времени t матрица ϱ_{nn} , вообще говоря, не является диагональной. Конечно, неравенство (7) не есть закон возрастания энтропии в его обычной термодинамической формулировке, так как из (7) не следует, что в момент времени $t_1 > t$ $\mathcal{E}(t_1) = - \sum_n \varrho_{nn}(t_1) \ln \varrho_{nn}(t_1)$ должно быть больше $\mathcal{E}(t_0)$, можно только утверждать, что $\mathcal{E}(t_1) \geq \mathcal{E}(t_0)$. Момент времени t_0 выделен тем, что в этот момент матрица плотности диагональна. Как мы увидим ниже (§ 6), в общем случае невозможно доказать закон монотонного возрастания энтропии. Вопрос о том, когда энтропия в действительности возрастает, может быть решен при исследовании конкретных решений уравнений замкнутой динамической системы (см. ниже).

Заметим, что все сказанное выше может быть легко переведено на классический язык. Роль полного ансамбля играет ансамбль измерений всех координат и импульсов системы. Этот ансамбль характеризуется распределением вероятностей $W(x_i, p_i)$. Энтропия этого ансамбля, как нетрудно показать с помощью теоремы Лиувилля, не зависит от времени. С другой стороны, энтропия любого неполного ансамбля, например ансамбля, характеризующегося распределением только импульсов при произвольном значении координат, может зависеть от времени. Вопрос о возраста-

*) Мы здесь всюду, как обычно, предполагаем, что у нас имеется совокупность идентичных систем, и если в какой-то момент времени произведено измерение над какими-то представителями ансамбля, то в дальнейшем мы их не учитываем, так как они в результате измерения переходят в другое состояние.

**) Полный ансамбль возникает при измерении набора величин $\hat{L}, \hat{M}, \hat{N}, \dots$, таких, что в представлении, диагональном по этим величинам, матрица плотности диагональна. Это свойство величин $\hat{L}, \hat{M}, \hat{N}, \dots$ (и ансамбля измерений этих величин), вообще говоря, не сохраняется во времени. В момент $t > t_0$ матрица плотности $\hat{\varrho}$ уже не диагональна в $\hat{L}, \hat{M}, \hat{N}, \dots$ -представлении.

нии такой энтропии можно решить на основании решения уравнений классической динамики для замкнутой системы (§ 6).

Сейчас мы продолжим общее исследование поведения замкнутых систем. Мы покажем (см. также ¹⁵), что если $\langle A(t) \rangle$ есть среднее значение некоторой величины A в момент времени t , то в конечной замкнутой динамической системе $\langle A(t) \rangle$ имеет предел при $t \rightarrow \infty$, только если $\langle A(t) \rangle$ не зависит от t . С другой стороны, в бесконечной замкнутой системе, уровни энергии которой образуют непрерывный спектр, $\langle A(t) \rangle$ стремится к пределу при $t \rightarrow \infty$ при достаточно общих предположениях. Среднее значение величины A в момент t равно

$$\langle A(t) \rangle = \text{Sp } (\hat{Q}(t) \hat{A}), \quad (8)$$

где $\hat{Q}$ подчиняется уравнению Неймана ¹⁶

$$i\hbar \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = \hat{H} \hat{Q} - \hat{Q} \hat{H}. \quad (9)$$

Учитывая, что общее решение (9) можно записать в виде

$$\hat{Q}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{Q}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar},$$

находим среднее значение $\langle A(t) \rangle$ в виде

$$\langle A(t) \rangle = \sum_{nm; u, u'} Q_{nu; mu'}(0) A_{mu'; nu} e^{-i\omega_{nm}t} = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (10)$$

где n, m — индексы, нумерующие уровни энергии; u, u' — другие квантовые числа; величина $g(\omega)$, как нетрудно убедиться, определяется равенством

$$g(\omega) = \sum_{uu'nm} Q_{nu; mu'}(0) A_{mu'; nu} \delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega\right). \quad (11)$$

Если система имеет дискретный спектр энергий, то $g(\omega)$ — разрывная функция, $\langle A(t) \rangle$ равно дискретной сумме гармонических функций и не имеет предела при $t \rightarrow \infty$. Через конечное время система подойдет как угодно близко к начальному состоянию ¹⁷. Для бесконечной системы с непрерывным спектром для существования предела $\langle A(t) \rangle$ при $t \rightarrow \infty$, достаточно, чтобы функция $g(\omega)$ имела вид

$$g(\omega) = G\delta(\omega) + h(\omega),$$

где $h(\omega)$ не имеет дельтообразных особенностей и абсолютно интегрируема в промежутке $[-\infty, +\infty]$. Тогда на основании теоремы Лебега — Римана

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \left\{ G + \int_{-\infty}^{\infty} h(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \right\} = G. \quad (12)$$

Используя далее равенства (10) и (11), находим, что асимптотическое значение $\langle A(\infty) \rangle$ имеет вид

$$\langle A(\infty) \rangle = \sum_{n, u, u'} Q_{nu; nu'}(0) A_{nu'; nu}. \quad (13)$$

Следует подчеркнуть, что приведенное здесь доказательство существенно базируется на предположении, что $g(\omega)$ не содержит δ -функций при $\omega \neq 0$. Как видно из (11), это предположение относится как к матрице плотности $\hat{Q}$, так и к интересующему нас оператору $\hat{A}$. В принципе

можно представить себе идеализированные ситуации, когда $g(\omega)$ содержит δ -функции при $\omega \neq 0$. Так, если матричные элементы $\hat{A}$ отличны от нуля только при $(E_n - E_m)/\hbar = \omega_0^*$, то, как нетрудно видеть из (11),

$$g(\omega) = h_1 \delta(\omega - \omega_0) + h_2 \delta(\omega + \omega_0)$$

и, следовательно,

$$\langle A \rangle = h_1 e^{-i\omega_0 t} + h_2 e^{i\omega_0 t}$$

не имеет предела при $t \rightarrow \infty$.

Заметим, что вывод о наличии определенного предела при $t \rightarrow \infty$ для средних величин никак не связан с усреднением матрицы плотности по координатам и по времени наблюдения. Это означает, что система может иметь необратимое поведение, одной из характеристик которого является наличие предела $\langle A(\infty) \rangle$, даже если мы имеем дело с так называемой мелкоструктурной матрицей плотности. Часто принимается другая точка зрения, согласно которой необратимое поведение связано как раз с усреднением и введением мелкоструктурной матрицы плотности^{1, 9, 10}. Ниже еще коснемся этого вопроса при обсуждении принципа возрастания энтропии (§ 6).

§ 3. КВАНТОВЫЕ УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА В Г-ПРОСТРАНСТВЕ

В этом и следующих двух параграфах мы проанализируем предположения, лежащие в основе вывода кинетических уравнений, описывающих изменение во времени соответствующих ансамблей. Мы начнем с вывода уравнений в Г-пространстве, т. е. в полном фазовом пространстве системы. Эти уравнения при определенных предположениях, которые мы уточним ниже, сводятся к уравнениям, описывающим переходы по схеме цепей Маркова. Как хорошо известно, цепи Маркова играют большую роль при рассмотрении ряда физических вопросов (см., например, работу¹⁸, а также¹⁹, где имеется подробная библиография).

Представление о том, что процессы, происходящие в газе, можно рассматривать как процессы, происходящие по схеме цепи Маркова, было впервые применено Эренфестами⁹. В работе Леонтовича²⁰ было показано, что фактическое содержание кинетической теории можно изложить с помощью статистической схемы цепей Маркова. Этому же вопросу посвящены более поздние работы Каца²¹. Марковский процесс описывается уравнением баланса

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_\beta (W_{\beta\alpha} P_\beta - W_{\alpha\beta} P_\alpha), \quad (14)$$

где P_α суть вероятности обнаружить систему в состояниях α , а $W_{\alpha\beta}$ — вероятность перехода в единицу времени из состояния α в состояние β . Уравнение (14) часто называют (в зарубежной литературе) «управляющим уравнением» (master equation). Это уравнение в Г-пространстве впервые вывел Паули²². Однако при выводе он пользовался предположением о молекулярном хаосе через каждый достаточно малый интервал времени Δt . При аналогичных предположениях вывели уравнение баланса Ландау¹³

*) Казалось бы, матричные элементы координаты (или импульса) гармонического осциллятора удовлетворяют этому условию. Однако не следует забывать, что гамильтониан $\hat{H}$ (в силу предположения о непрерывности спектра системы) отличается от гамильтониана гармонического осциллятора и, следовательно, матричные элементы координаты гармонического осциллятора в представлении, в котором диагонален $\hat{H}$, вообще говоря, не удовлетворяют вышеуказанному условию.

и Блох²⁴ для малой части большой замкнутой системы*) (см. также работу Вонсовского²⁵, где был рассмотрен вопрос о требованиях, которым должен удовлетворять квантовомеханический ансамбль, чтобы имело место уравнение баланса). Очевидно, что вывод уравнения баланса в работах²²⁻²⁴ не является удовлетворительным, так как предположение о молекулярном хаосе, которое необходимо делать в любой момент времени, является очень сильным статистическим предположением, не вытекающим из динамического уравнения Шрёдингера.

Вывод уравнений баланса из уравнения Шрёдингера для определенного класса начальных условий был впервые осуществлен в работах Ван-Хова^{2, 3, 7}. Мы сейчас подробнее остановимся на предположениях, положенных в основу вывода^{2, 3} (сам вывод мы здесь приводить не будем; в § 7 выведено уравнение, которое в частном случае переходит в уравнение (14)).

Уравнения баланса (14) в работах Ван-Хова выводятся для квантовомеханической системы, обладающей бесконечно большим числом степеней свободы. Такая система получается в результате предельного перехода из системы, обладающей конечным числом степеней свободы (конечным объемом) и соответственно дискретным спектром. При стремлении числа степеней свободы N и объема Ω к бесконечности (так что N/Ω остается конечным) спектр системы становится непрерывным. Гамильтониан системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (15)$$

где разделение на невозмущенный гамильтониан $\hat{H}_0$ и на гамильтониан взаимодействия $\lambda \hat{V}$ в значительной мере произвольно и определяется тем ансамблем, поведением которого во времени мы интересуемся. Пусть матрица плотности в представлении, в котором $\hat{H}_0$ диагонален, имеет вид $\rho_{\alpha\alpha'}$ (индексы α пробегают непрерывный ряд значений). Тогда $P_\alpha = \rho_{\alpha\alpha}$ определяет распределение вероятностей в интересующем нас ансамбле и P_α подчиняется уравнению баланса при выполнении ряда условий, к рассмотрению которых мы сейчас переходим.

1) Матричные элементы оператора $\hat{V}$, взятые с помощью собственных функций оператора $\hat{H}_0$, удовлетворяют условию диагональной сингулярности, которое заключается в том, что диагональные элементы матрицы $\langle \alpha | \hat{V} \hat{A} \hat{V} | \alpha' \rangle$ (где $\hat{A}$ — диагональная матрица) по крайней мере в N раз больше недиагональных элементов этой же матрицы. Это условие выполняется для всех известных энергий взаимодействия, которые приводят к диссипации. Пример для случая электромагнитного поля, взаимодействующего с веществом, приведен в § 7. Условие диагональной сингулярности по существу сводится к тому, что вероятность перехода в единицу времени отлична от нуля. Можно убедиться, что матричные элементы $\hat{V} \hat{A}_1 \hat{V} \hat{A}_2 \hat{V} \dots \hat{A}_n \hat{V}$ и $\hat{A}_1 \hat{V} \hat{A}_2 \dots \hat{V} \hat{A}_n$ (где $\hat{A}_i$ — диагональные матрицы) также обладают диагональной сингулярностью.

2) Второе условие касается малости энергии взаимодействия. Для того чтобы записать это условие, необходимо ввести время корреляции τ_c . Это время определяется следующим образом (см. также сноску на стр. 651):

$$\tau_c = \frac{\hbar}{\delta_0 E} = \frac{1}{\omega^*}, \quad (16)$$

где $\delta_0 E$ — разность энергий (собственных значений невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$), определяющая характерный энергетический масштаб матричных элементов операторов, являющихся функциями энергии взаимо-

*) Подробнее об этих уравнениях см. § 8.

действия $\hat{V}$. Это означает, что если $f(E)$ — такой матричный элемент, то при $\Delta E \ll \delta_0 E$ функция $f(E)$ не отличается от $f(E + \Delta E)$, а при $\Delta E > \delta_0 E$ $f(E)$ отличается от $f(E + \Delta E)$ существенно.

Пусть T_0 — характерное время релаксации, тогда условие малости энергии взаимодействия можно записать в неявном виде

$$T_0 \gg \tau_c.$$

При выполнении этого условия T_0 может быть представлено как $T_0 = \lambda^{-2} \Gamma$ (где Γ не зависит от λ)*. Таким образом, условие малости энергии взаимодействия запишется в виде

$$\lambda^2 \Gamma^{-1} \ll \omega^* = \frac{1}{\tau_c}. \quad (17)$$

3) Третье условие относится к выбору начальных условий. Будем характеризовать начальное состояние матрицей плотности $\rho_{\alpha\alpha'}(0)$. Такое описание позволяет единым образом рассматривать чистые состояния и смеси. Пусть

$$\hat{U} = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})t}$$

есть унитарный оператор, описывающий эволюцию системы во времени. Решение уравнения Неймана (9) можно записать в виде

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U} \hat{\rho}(0) \hat{U}^*.$$

Отсюда следует, что интересующая нас величина P_α — вероятность состояния $|\alpha\rangle$ — запишется в виде

$$P_\alpha = \rho_{\alpha\alpha}(t) = \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha''} U_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha''}(0) U_{\alpha''\alpha}^*. \quad (18)$$

Указанное выше условие диагональной сингулярности приводит к диагональной сингулярности $U A U^*$, а последнее означает, что $P_\alpha(t)$ можно разбить на две части:

$$P_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} U_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha'}(0) U_{\alpha'\alpha}^* + \sum_{\alpha' \neq \alpha''} \sum_{\alpha''} U_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha''}(0) U_{\alpha''\alpha}^*, \quad (19)$$

причем одинарная сумма имеет тот же порядок величины по N , что и двойная сумма. В работе ² в приближении 2) исследуется первая сумма в (19). Эта сумма разлагается в ряд по степеням $\lambda \hat{V}$ и остаются только члены порядка $\lambda^{2n} t^n$ (остальные члены имеют порядок $\lambda^{2n+k} t^n$ и при $k > 0$ полагаются равными нулю в силу условия (17)). Результатом такого исследования является то, что первая сумма в (19)

$$P_\alpha = \sum_{\alpha'} U_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha'}(0) U_{\alpha'\alpha}^* \quad (20)$$

удовлетворяет уравнению баланса (14). Таким образом, это уравнение оказывается применимым при таких начальных условиях, которые обращают в нуль выражение

$$\sum_{\alpha' \neq \alpha''} \sum_{\alpha''} U_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha'\alpha''}(0) U_{\alpha''\alpha}^*. \quad (21)$$

Это выражение обращается в нуль, во-первых, если система первоначально находится в смешанном состоянии с диагональной матрицей

*) То, что T_0 имеет вид $\lambda^{-2} \Gamma$, следует из уравнения баланса (14), в котором $W_{\alpha\beta}$ суть вероятности в единицу времени, вычисленные по теории возмущения; следовательно, $W_{\alpha\beta} \sim \lambda^2$, а $T_0 \sim W_{\alpha\beta}^{-1} \sim \lambda^{-2}$.

плотности

$$\rho_{\alpha'\alpha''}(0) = \rho_{\alpha'\alpha'}(0) \delta_{\alpha'\alpha''};$$

во-вторых, если система первоначально находится в состоянии с определенным α , т. е. $\psi(0) = |\alpha\rangle$, или в состоянии, которое за время релаксации $T_0 = \Gamma\lambda^{-2}$ было бы приближенно стационарно, если бы не действовало возмущение $\lambda\hat{V}$. Точнее говоря, если

$$\psi(0) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (22)$$

то интервал энергий δE , характеризующий этот волновой пакет, должен удовлетворять неравенству

$$\delta E \ll \frac{\hbar}{T_0}. \quad (23)$$

В-третьих, можно показать, что (21) при $\lambda \rightarrow 0$ ($\lambda^2 t$ конечном) стремится к нулю, если начальное состояние есть волновой пакет (22), а δE удовлетворяет неравенству *)

$$\delta E \gg \frac{\hbar}{T_0}. \quad (24)$$

Таким образом, уравнение баланса доказано для двух классов чистых начальных состояний, которые представляются пакетами (23) или (24) или для смешанных начальных состояний с диагональной матрицей плотности. В работе³ (см. также⁷) показано, что, если не пользоваться предположением о малости λ , уравнение баланса несправедливо. Нельзя, например, вычислять вероятности в единицу времени в высоких приближениях и пользоваться тем же уравнением баланса (14). Исследование, проведенное в³ методом резольвенты, приводит к интегро-дифференциальному уравнению для величины (20), которое описывает немарковский процесс. При малом λ это уравнение переходит в (14). В отличие от уравнения (14) уравнение работы³ с конечным λ справедливо только при начальных условиях (23) и для смешанных начальных состояний с диагональной матрицей плотности.

Вывод интегро-дифференциального уравнения Ван-Хова без предположения о малости λ , проведенный в работе³, является довольно сложным. Значительно проще это уравнение выводится в работе Цванцига²⁶. Приведем этот вывод. Чтобы не давать отдельного вывода для классического случая, запишем уравнение (9) в следующем виде:

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{L}\rho, \quad (25)$$

где

$$\hat{L}\rho = \begin{cases} -i \{ \mathcal{H}\rho \} = -i \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial q_{\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial \rho}{\partial p_{\alpha}} \right) & \text{в классической теории,} \\ \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \rho] = \frac{1}{\hbar} (\hat{\mathcal{H}}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}) & \text{в квантовой теории.} \end{cases}$$

В классическом случае (25) есть уравнение Лиувилля, а ρ означает функцию распределения всех координат и импульсов системы q_{α} и p_{α} . Формальное решение (25) имеет вид

$$\rho(t) = e^{-it\hat{L}}\rho(0).$$

) Заметим, что в этом случае характерная частота корреляции ω^ совпадает с $\delta E/\hbar$, если $\delta E < \delta_0 E$ (если же $\delta_0 E < \delta E$, то $\omega^* = \delta_0 E/\hbar$).

В квантовой теории это равенство эквивалентно

$$\varrho(t) = e^{-it\hat{\mathcal{H}}/\hbar} \varrho(0) e^{it\hat{\mathcal{H}}/\hbar}.$$

Дальше мы не будем различать квантовый и классический случаи. Обычно нас интересует поведение во времени определенного ансамбля, который характеризуется некоторой «проекцией» матрицы плотности (или функции распределения). Поэтому ϱ запишем в виде

$$\varrho = \hat{P}\varrho + (1 - \hat{P})\varrho \equiv \varrho_1 + \varrho_2, \quad (26)$$

где ϱ_1 — интересующая нас проекция матрицы плотности. Так, формула (18) выделяет диагональную часть матрицы плотности, и в этом случае (26) запишется в виде

$$\varrho_{\alpha\alpha'} = \varrho_{\alpha\alpha'} \delta_{\alpha\alpha'} + (1 - \delta_{\alpha\alpha'}) \varrho_{\alpha\alpha'}. \quad (26')$$

Другой пример разбиения (26) будет приведен ниже при выводе классического уравнения баланса. Далее будем предполагать, что $\hat{P}$ есть линейный и не зависящий от времени оператор, так что $\hat{P}$ и $\partial/\partial t$ коммутируют. Уравнение (25) можно в этом случае переписать в виде

$$i \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} = \hat{P} \hat{L} (\varrho_1 + \varrho_2), \quad (27a)$$

$$i \frac{\partial \varrho_2}{\partial t} = (1 - \hat{P}) \hat{L} (\varrho_1 + \varrho_2). \quad (27b)$$

Формальное решение уравнения (27b) запишется в виде

$$\varrho_2(t) = \exp[-it(1 - \hat{P})\hat{L}] \varrho_2(0) - i \int_0^t ds \exp[-is(1 - \hat{P})\hat{L}] (1 - \hat{P}) \hat{L} \varrho_1(t-s) \quad (28)$$

(в том, что это решение удовлетворяет (27b), можно убедиться непосредственной подстановкой). Далее подставляем (28) в (27a) и находим иско-
мое уравнение

$$i \frac{\partial \varrho_1}{\partial t} = \hat{P} \hat{L} \exp[-it(1 - \hat{P})\hat{L}] \varrho_2(0) + \\ + \hat{P} \hat{L} \varrho_1 - i \int_0^t ds \hat{P} \hat{L} \exp[-is(1 - \hat{P})\hat{L}] (1 - \hat{P}) \hat{L} \varrho_1(t-s). \quad (29)$$

Это уравнение является обобщением уравнений Ван-Хова и переходит в них после разделения гамильтониана, даваемого формулой (15), когда в представлении невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0$ оператор $\hat{P}$ выделяет только диагональные матричные элементы ϱ . Начальные условия, указанные выше, соответствуют

$$\hat{P}\varrho(0) = \varrho(0), \quad \varrho_2(0) = 0.$$

В этом случае уравнение (29) вообще не содержит ϱ_2 . Более подробно выбор начальных условий и необратимость уравнений (29) (с $\varrho_2(0) = 0$) будут обсуждены ниже, в § 6. Уравнение (29) переходит в уравнение баланса (14) при $\lambda \rightarrow 0$ ($\lambda^2 t$ конечно). Мы сейчас не будем производить вывода уравнения баланса, а перейдем к выводу ²⁰ его классического аналога.

§ 4. ВЫВОД КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ БАЛАНСА В Г-ПРОСТРАНСТВЕ

Классические уравнения баланса в Г-пространстве были выведены в работе Браута и Пригожина⁵. Различным обобщениям и приложениям этих уравнений посвящен ряд работ Пригожина с сотрудниками⁶. Вывод классических уравнений баланса, приведенный в работе⁵, полностью соответствует выводу Ван-Хова². Поэтому мы не будем останавливаться на предположениях, положенных в основу этого вывода. Отметим только, что условие типа диагональной сингулярности энергии возмущения здесь также используется. Только теперь это условие налагается не на матричные элементы V , а на соответствующие фурье-компоненты энергии возмущения. Известно²⁷, что матричные элементы в квазиклассическом приближении переходят в фурье-компоненты.

Сейчас мы перейдем к выводу²⁶ классических уравнений баланса. Рассмотрим классическую систему N частиц в объеме Ω . Функция Гамильтона такой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_j^N \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \lambda \sum_{j \neq k}^N \sum U(r_{jk}), \quad (30)$$

где j -я частица имеет импульс p_j , координату r_j и массу m ; $U(r_{jk})$ — энергия взаимодействия j -й и k -й частиц. Соответствующий оператор Лиувилля имеет вид*)

$$\hat{L} = \hat{L}_0 + \lambda \hat{L}_1, \\ \hat{L}_0 = -i \sum_{j=1}^N \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial r_j}, \quad (31)$$

$$\hat{L}_1 = -\frac{i}{2} \sum_{j \neq u}^N \sum F_{jk} \left[\left(\frac{\partial}{\partial p_j} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial p_k} \right) \right], \quad (32)$$

где $\lambda F_{jk} = -\lambda [\partial U(r_{jk}) / \partial r_j]$.

Уравнение Лиувилля (25) описывает эволюцию со временем функции распределения $q(r_j, p_j, t)$. Уравнение баланса, которое мы выводим, относится к функции распределения только импульсов; тогда

$$\hat{P} = (V^N)^{-1} \int d^{3N} r \quad (33)$$

и

$$\hat{P} q(r, p, t) = q_1(p, t). \quad (34)$$

Будем предполагать, что распределение в начальный момент является однородным, т. е. $q_2(0) = 0$. Нетрудно показать далее, что²⁶

$$\hat{P} \hat{L} q_1 = 0. \quad (35)$$

В этом случае уравнение (29) упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = - \int_0^t ds \hat{P} \hat{L} \exp[-is(1 - \hat{P}) \hat{L}] \hat{L} q_1(t-s). \quad (36)$$

Далее воспользуемся тем, что

$$\hat{L} q_1 = \lambda \hat{L}_1 q_1 \quad \text{и} \quad \hat{P} \hat{L} f = \lambda \hat{P} \hat{L}_1 f, \quad (37)$$

*) Напомним, что оператор Лиувилля в классической механике определяется равенством (25).

где первое равенство следует из того, что $\hat{L}_0 Q_1 = 0$, а второе следует из того, что оператор $\hat{P}$ уничтожает любую функцию $\hat{L}_0 f$.

Используя эти равенства, окончательно получаем

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = \lambda^2 \int_0^t ds \hat{k}(s; \lambda) Q_1(t-s), \quad (38)$$

где $\hat{k}(s; \lambda)$ — оператор в пространстве импульсов:

$$\hat{k}(s; \lambda) = -\hat{P} \hat{L}_1 \exp[-is(1-\hat{P})\hat{L}] \hat{L}_1. \quad (39)$$

Уравнение (38) является точным. Это уравнение описывает немарковский процесс приближения к состоянию равновесия. Оно может быть упрощено в случае малого λ . Введем в этом случае новую шкалу времени

$$\tau = \lambda^2 t. \quad (40)$$

Уравнение (38) запишется в виде

$$\frac{\partial \tilde{Q}_1(\tau)}{\partial \tau} = \int_0^{\tau/\lambda^2} ds \hat{k}(s; \lambda) \tilde{Q}_1(\tau - \lambda^2 s).$$

Предположим далее, что ядро $\hat{k}$ конечно в интервале $0 < s < \tau_c$:

$$\hat{k}(s; \lambda) \cong 0, \quad \text{если } s > \tau_c.$$

Здесь τ_c — характерное время корреляции; оно, в частности, равно времени столкновения (в то время, как время релаксации — порядка времени между соударениями; см. также § 3). Теперь перейдем к пределу $\lambda \rightarrow 0$ при фиксированных $\tau > 0$. В результате получаем

$$\frac{\partial Q_1(t)}{\partial t} = \lambda^2 \int_0^\infty ds \hat{k}(s; 0) Q_1(\tau) \quad (41)$$

— уравнение, описывающее марковский процесс. Используя (37), находим

$$\hat{k}(s; 0) = -\hat{P} \hat{L}_1 \exp(-is\hat{L}_0) \hat{L}_1. \quad (42)$$

Уравнения (41), (42) совпадают с уравнениями, выведенными Браутом и Пригожином⁵.

§ 5. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ В μ -ПРОСТРАНСТВЕ

До сих пор мы имели дело с уравнениями в Γ -пространстве. Для случая достаточно разреженных газов оказывается возможным написать замкнутые уравнения в μ -пространстве, т. е. в пространстве отдельной частицы. μ -пространство характеризуется, вообще говоря, координатами x, y и z и импульсами p_x, p_y, p_z отдельной частицы. Впервые кинетическое уравнение в μ -пространстве было написано Больцманом²⁸. Однако эти уравнения, по существу, не были выведены из динамических уравнений, поскольку в каждый момент времени t делалось статистическое предположение о молекулярном хаосе (Stoßzahlansatz).

Непосредственно из уравнений баланса можно получить следующие уравнения для чисел заполнения n_h в μ -пространстве (см., например,^{29, 30}):

$$\frac{d \langle n_h \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{ijl} [A_{ij}^{hl} \langle n_i n_j (1 + \theta n_l) (1 + \theta n_l) \rangle - A_{hl}^{ij} \langle n_h n_l (1 + \theta n_i) (1 + \theta n_j) \rangle], \quad (43)$$

где A_{ij}^{hi} — постоянные коэффициенты, характеризующие вероятности переходов в единицу времени, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с помощью функции распределения вероятностей $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, t)$ в Γ -пространстве. Так, например,

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_k} \dots \sum_{n_j} n_k P(n_1 \dots n_k \dots t).$$

$\theta = 0, 1$ и -1 соответственно для частиц, подчиняющихся классической, бозе-эйнштейновской и ферми-дираковской статистикам.

Уравнение (43) по существу не является уравнением в μ -пространстве и отличается от применяемого в кинетической теории газов уравнения Улинга — Уленбека ³¹ тем, что в уравнении (43) в правой части стоят средние произведений частиц $\langle n_i n_j \rangle$, $\langle n_i n_j n_k \rangle$ и т. п. вместо произведений средних. По существу необходимо сделать предположение, эквивалентное Stoßzahlansatz:

$$\langle n_i n_j (1 + \theta n_k) (1 + \theta n_l) \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle (1 + \theta \langle n_k \rangle) (1 + \theta \langle n_l \rangle), \quad (44)$$

для того чтобы прийти к обычным кинетическим уравнениям, применяемым в теории газов *).

Вопрос о выводе кинетических уравнений в μ -пространстве из уравнений баланса в Γ -пространстве рассматривался в работах ^{20, 21}. Серия работ также посвящена выводу кинетических уравнений в μ -пространстве непосредственно на основе уравнения Лиувилля или уравнения Шрёдингера для матрицы плотности. Это прежде всего работа Боголюбова ⁸. Остановимся коротко на предположении, положенном в основу вывода кинетического уравнения в этой работе.

Из уравнения Лиувилля (25), (30) можно вывести иерархию уравнений для s -частичных функций распределения

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s) = \Omega^s \int \dots \int \varrho(t, x_1, x_2, \dots, x_N) dx_{s+1} dx_{s+2} \dots dx_N, \quad (45)$$

где $x_i \equiv q_i, p_i$ — суть координаты и импульс i -й частицы, Ω — объем газа. При стремлении $\Omega \rightarrow \infty$ и $N \rightarrow \infty$, так что $v = \Omega/N$ останется конечным, система зацепляющихся уравнений для функций F_s имеет вид (см. также ^{32, 33})

$$-\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H_s; F_s\} + \frac{1}{v} \int \left\{ \sum_{1 \leq i \leq s} \lambda U(|q_i - q_{s+1}|); F_{s+1} \right\} dx_{s+1}, \quad (46)$$

где H_s — гамильтониан системы s частиц, а фигурными скобками обозначены скобки Пуассона. Это точная система уравнений, эквивалентная исходному уравнению Лиувилля. Для перехода к обычным кинетическим уравнениям (которые являются уравнениями для функции $F_1(x_1)$) делаются следующие предположения:

1. Для широкого класса начальных условий для функции ϱ через время, большое по сравнению с временем соударения (т. е. τ_c), F_s зависит от времени только через F_1 :

$$F_s(x_1 \dots x_s; t) \rightarrow F_s(x_1 \dots x_s | F_1).$$

2. Принимается условие ослабления корреляции в виде

$$[S_{-\tau}^{(s)} F_s(0, x_1 \dots x_s) - \prod_{1 \leq i \leq s} F_1(0, x_i)] \rightarrow 0 \text{ при } \tau \rightarrow \infty, \quad s = 2, 3, \dots,$$

*) Уравнение (43) и получающееся из него уравнение при условии (44) описывает процесс релаксации однородного газа в отсутствие внешних сил, т. е. правая часть (43) — (44) дает интеграл столкновений.

где $S_{-t}^{O(s)}$ обозначает оператор, соответствующий равномерному и прямолинейному движению системы s материальных частиц с импульсами p_s . Это условие выражает тот факт, что до «включения» взаимодействия частицы были статистически независимы. Если в условии ослабления корреляции t стремиться к $-\infty$ (это будет означать, что F_s при $t \rightarrow \infty$ будет выражаться в виде произведения функций F_1), то интеграл соударений в кинетическом уравнении будет иметь другой знак³⁴ и в этом случае оно не будет описывать процесс приближения к состоянию равновесия с возрастанием энтропии.

Используя указанные предположения и пользуясь разложением по степеням $1/v$, оказывается возможным получить замкнутое уравнение для F_1 . Мы сейчас не будем подробнее останавливаться на работе⁸ и других работах, посвященных выводу кинетического уравнения из уравнения Лиувилля. Подробный обзор и критический анализ этих работ можно найти в статьях^{35, 36} (см. также^{7, 30, 37-39}). Отметим только работу Боголюбова и Гурова⁴⁰, где проведено квантовое обобщение работы Боголюбова (на случай, когда потенциальную энергию можно считать малым возмущением). Метод Боголюбова использовался в ряде работ (подробную библиографию см. в⁴¹) для вывода кинетических уравнений в различных физических ситуациях.

§ 6. ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

В § 3—5 мы рассматривали вопрос о связи кинетических уравнений, определяющих изменение во времени статистических ансамблей, с динамическими уравнениями, определяющими изменение во времени состояния всей системы. Поскольку такая связь установлена, можно перейти к вопросу о статистическом обосновании принципа возрастания энтропии.

Приведем сейчас обычное доказательство принципа возрастания энтропии из уравнений баланса. Согласно формуле (4) энтропия ансамбля, характеризующегося диагональными элементами матрицы плотности ρ , равна

$$\mathcal{E} = - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha\alpha} \ln \rho_{\alpha\alpha} = - \sum P_{\alpha} \ln P_{\alpha}.$$

Дифференцируя это равенство и используя уравнения баланса (14), находим

$$\begin{aligned} \dot{\mathcal{E}} &= - \sum_{\alpha} (P_{\alpha} \ln \dot{P}_{\alpha} + \dot{P}_{\alpha}) = - \sum_{\alpha\beta} (W_{\beta\alpha} P_{\beta} - W_{\alpha\beta} P_{\alpha}) \ln P_{\alpha} = \\ &= - \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} (P_{\beta} - P_{\alpha}) \ln P_{\alpha}. \end{aligned} \quad (47)$$

При переходе от второго равенства к третьему мы воспользовались тем, что сумма $\sum_{\alpha} P_{\alpha}$ от времени не зависит, а при переходе к последнему равенству мы воспользовались свойством «микроскопической обратимости»

$$W_{\alpha\beta} = W_{\beta\alpha}, \quad (48)$$

которое следует из эрмитовости оператора энергии возмущения $\hat{V}$. Заменим в равенстве (47) индексы α и β (отчего сумма, конечно, не изменится) и полученное выражение сложим с (47). После деления на 2 получаем

$$\dot{\mathcal{E}} = - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} (P_{\beta} - P_{\alpha}) \ln \frac{P_{\alpha}}{P_{\beta}}. \quad (49)$$

Нетрудно видеть, что выражение в правой части (49) всегда положительно, т. е. энтропия возрастает, за исключением случая

$$P_\beta = P_\alpha, \quad (50)$$

когда правая часть (49) равна нулю. Этот случай отвечает состоянию равновесия. Если учесть то обстоятельство, что в уравнении баланса $W_{\alpha\beta}$ означает вероятность перехода между состояниями с одинаковой энергией, то состояние равновесия (50) описывается микроканоническим распределением, в котором все состояния с данной энергией встречаются с одинаковой вероятностью, равной

$$P_\beta = P_\alpha = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)}, \quad (50')$$

где $\Delta\Gamma(E)$ — число состояний с заданной энергией. Нетрудно видеть, что состояние (50') обладает максимальной энтропией.

Таким образом, из уравнения баланса следует принцип возрастания энтропии, причем максимальное значение энтропии реализуется для микроканонического ансамбля. Заметим, что в отличие от ²², ¹⁰ приведенный здесь вывод принципа возрастания энтропии не нуждается в разделении матрицы плотности на мелкоструктурную и крупноструктурную. С другой стороны, нельзя согласиться с утверждением ¹⁰, ¹ о том, что возрастание энтропии мелкоструктурного ансамбля, которое мы сейчас доказали, является чисто квантовым эффектом и связано с процессом измерения. Аналогичное утверждение делается в работе Давыдова ⁴². Остановимся несколько подробнее на этом вопросе. Обычный ход рассуждений, ведущий к необходимости введения крупноструктурной матрицы плотности, таков. Энтропия, определенная с помощью матрицы плотности (или функции распределения в классическом случае) всей системы в Γ -пространстве, не зависит от времени (см. § 2). Отсюда делается вывод, что если определить энтропию с помощью крупноструктурной матрицы плотности, то такая энтропия будет возрастать. Крупноструктурная матрица плотности вводится следующим образом ¹⁰, ¹. Стационарные состояния системы подразделяются на такие группы, что с помощью доступных методов измерения можно устанавливать отличия между различными группами, но не внутри них. Тогда крупноструктурная матрица плотности в выбранном представлении имеет вид

$$P_{kl} = \delta_{kl} \sum_j \frac{q_{jj}}{S_i},$$

где суммирование ведется по всем S_i -состояниям i -й группы и энергетический уровень E_k принадлежит i -й группе. Энтропия определяется с помощью этой матрицы плотности как

$$\Sigma = - \sum_k P_{kk} \ln P_{kk} = - \sum q_{kk} \ln P_{kk}.$$

Конечно, определенная так энтропия уже не должна оставаться постоянной, и обычно делается вывод (без доказательства), что Σ возрастает. С другой стороны, мелкоструктурная величина

$$\mathcal{E} = - \sum q_{kk} \ln q_{kk}$$

также не должна быть постоянной и обе эти величины в силу леммы Клейна должны быть больше

$$\mathcal{E}_m = - \text{Sp } \hat{q} \ln \hat{q}.$$

Толмен¹⁰ делает, таким образом, вывод, что имеются две причины увеличения Σ . Первая причина заключается в отличии крупноструктурной величины P и мелкоструктурной q ; вторая причина изменения Σ состоит в увеличении $\mathcal{E} = -\sum q_{kk} \ln q_{kk}$ (это увеличение также не доказывается). Вторая причина изменения Σ названа Толменом квантовомеханическим изменением мелкоструктурной вероятности и, согласно Толмену, не имеет классического аналога. С такой точкой зрения нельзя согласиться, и, как мы видели, принцип возрастания энтропии и процессы приближения к состоянию равновесия можно описывать, не прибегая к понятию крупноструктурной матрицы плотности.

Ситуацию можно охарактеризовать следующим образом. Энтропия состояния в Γ -пространстве $\mathcal{E}_m$ не зависит от времени. Для того чтобы проверить на эксперименте это утверждение, необходимо производить в каждый момент времени над системой полное измерение и выделять (в каждый момент времени, вообще говоря, другой) ансамбль, соответствующий этому полному измерению. Если же мы интересуемся поведением одного и того же ансамбля, заданного одними и теми же измерениями, то энтропия такого ансамбля, как было показано выше, монотонно возрастает. И это справедливо при тех же предположениях, при которых выведено уравнение баланса (14). Более общо можно сказать так: нас обычно интересует не вся матрица плотности $\hat{q}$, в которой заключена вся информация о системе, а часть матрицы плотности, ее проекция $\hat{q}_1 = \hat{P}\hat{q}$, для которой и устанавливается соответствующее кинетическое уравнение, из которого следует принцип возрастания энтропии. Так, в разобранном случае оператор $\hat{P}$ выделял диагональные элементы матрицы плотности всей системы по собственным функциям невозмущенного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0$ и тем самым определялся соответствующий ансамбль. В § 4 оператор $\hat{P}$ выделял классический ансамбль, соответствующий измерению всех импульсов системы:

$$q_1(p_1, p_2, \dots) = \hat{P}q(r_1, r_2, \dots, p_1, p_2, \dots).$$

В случае газов принцип возрастания энтропии можно установить для ансамбля, соответствующего измерению в μ -пространстве, т. е. в пространстве импульсов и скоростей одной частицы. В этом случае оператор $\hat{P}$ проектирует q на μ -пространство. Таким образом, мы видим, что ситуация здесь одинакова как в классическом, так и в квантовом случае и то, что Толмен называет квантовомеханическим изменением мелкоструктурной вероятности, есть не что иное, как изменение энтропии соответствующего ансамбля, который не совпадает с полным ансамблем и характеризуется заданием типа измерений*). Можно сказать еще так. Мы обычно интересуемся не всей информацией I_m , а частью ее, содержащейся в мат-

*) Может показаться несколько искусственным выделение соответствующего ансамбля в классическом случае типом производимых измерений. Однако кинетическое уравнение (как классическое, так и квантовое) определяет изменение во времени проекции $\hat{P}q$ полной функции распределения, причем эта проекция всегда дает распределение вероятностей только для определенного класса измерений над системой. С другой стороны, ансамбль и соответственно проекция $\hat{P}q$ естественным образом определяются классом физических величин, средними от которых мы интересуемся. Так, например, средние значения физических величин, зависящих только от импульсов p_i систем, определяются проекцией функции распределения

$$q_1(p_1 \dots p_N) = \hat{P}q(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N).$$

Аналогичным образом одночастичные физические величины (такие, как объем, давление газа) определяются функцией распределения в μ -пространстве.

рице плотности $\hat{P}_Q$. И для этой части мы получаем закон убывания информации (возрастания энтропии). Информация, содержащаяся в $\hat{P}_Q$, передается в остальную часть $(1 - \hat{P})\hat{Q}$, так что полная информация не меняется. Давыдов ⁴² фактически предполагал, что изменение энтропии $\mathcal{E} = - \sum P_\alpha \ln P_\alpha$ происходит за счет повторных измерений. Как очевидно из выше сказанного, изменение $\mathcal{E}$ следует из уравнения Шрёдингера, в котором не учитывается влияние измерения.

Принцип возрастания энтропии и микроканоническое распределение в состоянии равновесия были получены выше из уравнения баланса. Последние были выведены из уравнения Шрёдингера при помощи ряда предположений. Эти предположения, с одной стороны, касаются свойств энергии возмущения и являются необходимыми условиями существования диссипативного процесса. С другой стороны, эти условия не являются достаточными, так как требуется выполнение определенного класса начальных условий. Здесь как раз и должны содержаться статистические предположения. Если бы можно было доказать для любых начальных условий уравнения баланса (или соответствующие кинетические уравнения), то тем самым были бы в общем случае доказаны принцип возрастания энтропии в его статистической форме*) и эргодическая теорема. Однако такого доказательства провести нельзя, как это будет видно из примеров, приведенных ниже.

Обратимся теперь несколько подробнее к вопросу о начальных условиях. Как уже отмечалось в § 3, уравнения баланса можно вывести, если в начальный момент матрица плотности диагональна по индексам α , характеризующим состояния невозмущенного гамильтониана $\mathcal{H}_0$. (Помимо этого, уравнение баланса можно вывести, если в начальный момент система находилась в чистом состоянии, подчиняющемся условию (24).) Если матрица плотности в начальный момент диагональна (в выбранном представлении), то, не ограничиваясь малыми значениями параметра λ , можно показать ^{2, 3}, что при $t \rightarrow \infty$ система характеризуется микроканоническим распределением. (Однако для начального распределения, отвечающего условию (24), при конечных λ такое утверждение не доказано.) Возникает вопрос о представительности начального ансамбля (при $t = 0$) с диагональной матрицей плотности. Если бы удалось доказать представительность такого ансамбля в начальный момент (т. е. удалось бы доказать, что с помощью такого ансамбля можно получить правильно все средние значения физических величин), то тем самым был бы доказан принцип возрастания энтропии в его статистической форме. Разберем вопрос, в какой мере такой ансамбль можно считать представительным. В макроскопическом эксперименте начальное состояние характеризуется заданием ряда средних

$$\text{Sp } \hat{Q}(0) \hat{A}_1 = a_1, \quad \text{Sp } \hat{Q}(0) \hat{A}_2 = a_2, \dots, \quad \text{Sp } \hat{Q}(0) = 1. \quad (51)$$

Последнее равенство является условием нормировки (среднее значение единичного оператора всегда равно 1). Однако равенства (51) еще не определяют матрицу плотности. Для того чтобы определить матрицу плотности, выдвигается постулат о том, что состояние $\hat{Q}(0)$ является самым хаотическим из всех состояний, совместимых с условиями (51) ^{16, 14, 10} (см. также ^{44, 45, 1}). Аналитически это выражается условием максимума

*) Поскольку мы пользуемся гиббсовским определением энтропии (см. § 2), монотонное возрастание этой величины не противоречит существованию флуктуаций в равновесных ансамблях и тем самым возрастанию больцмановской энтропии (см., например, ⁴³).

энтропии состояния (или минимума информации)

$$\delta \mathcal{E}_m = -\delta \operatorname{Sp} \hat{q}(0) \ln \hat{q}(0) = 0 \quad (52)$$

при дополнительных условиях (51). В частности, требование определенности среднего значения энергии и единичного оператора приводит к каноническому распределению. Можно обобщить этот принцип, приняв, что задано распределение в начальном ансамбле, т. е. заданы диагональные элементы матрицы плотности

$$q_{\alpha\alpha} = P_\alpha, \quad \sum P_\alpha = 1, \quad (53)$$

а в остальном состояние является самым хаотическим, т. е. обладающим минимумом информации,

$$\delta \operatorname{Sp} \hat{q}(0) \ln \hat{q}(0) = 0 \quad (54)$$

при условии (53). Очевидно, что решение этой экстремальной задачи, согласно лемме Клейна, дается диагональной матрицей $q_{\alpha\alpha}(0)$ ($q_{\alpha\alpha'} = 0$ при $\alpha \neq \alpha'$). Таким образом, начальное состояние с диагональной матрицей плотности (для которого выводятся необратимые уравнения) является

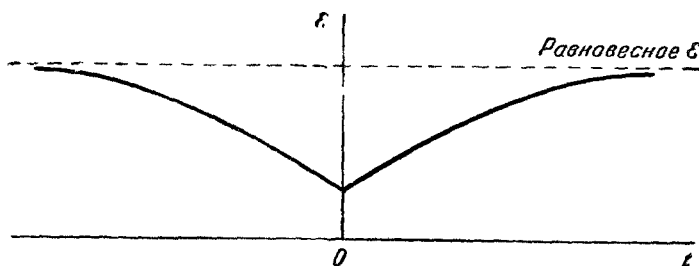


Рис. 1.

в определенном смысле наиболее вероятным из всех возможных начальных состояний, совместимых с заданным распределением вероятностей (53). Оно обладает максимальной энтропией (максимальной дезинформацией) при условии (53). Не следует, однако, думать, что рассмотренный сейчас экстремальный принцип является неперменным следствием квантовой теории. Хотя такое представление и может сложиться из цитированных выше работ (см. также ⁴⁶), однако это не так. Сейчас мы перейдем к рассмотрению случаев, когда этот принцип не выполняется. Из работы Вац-Хова ² (см. также ^{47, 48}) следует, что при отрицательных t справедливо аналогичное уравнение баланса, которое при $t \rightarrow -\infty$ приводит к микроканоническому распределению. Поведение энтропии схематически изображено на рис. 1. При $t = 0$ энтропия имеет наименьшее значение (при начальных условиях (53)—(54))*).

В момент времени $t \neq 0$ матрица плотности уже недиагональна, и если выбрать такой момент времени за начальный, то в зависимости от значения недиагональных матричных элементов $q_{\alpha\alpha'}$ энтропия будет возрастать или убывать (последнее будет реализоваться, если матричные элементы соответствуют моменту времени $t < 0$). Однако, как правило, при макроскопическом эксперименте мы не знаем всех деталей начального состояния и выбираем а priori наиболее вероятное, т. е. фактически состояние (53)—(54); а в этом случае получается уравнение баланса. Если же в ре-

*) Во избежание недоразумения отметим, что энтропия в начальный момент максимальна из всех возможных в этот же момент (при условиях (51)), но она имеет наименьшее значение по сравнению с энтропией при $|t| > 0$.

зультате эксперимента будет обнаружено поведение системы с убыванием энтропии, мы приписываем такое поведение маловероятной флуктуации.

Однако возможны случаи, когда мы можем предсказать, что на некотором интервале времени энтропия будет убывать. Такой случай имеет место в эксперименте со спиновым эхо⁴⁹ (см. также работу⁵⁰, в которой обсуждается статистический аспект этого эксперимента). Грубо схематически этот эксперимент можно описать следующим образом. Система спинов находится в неоднородном магнитном поле, и в начальный момент все спины выстроены вдоль оси x , перпендикулярной направлению магнитного поля (ось z). Спины в магнитном поле прецессируют с частотой

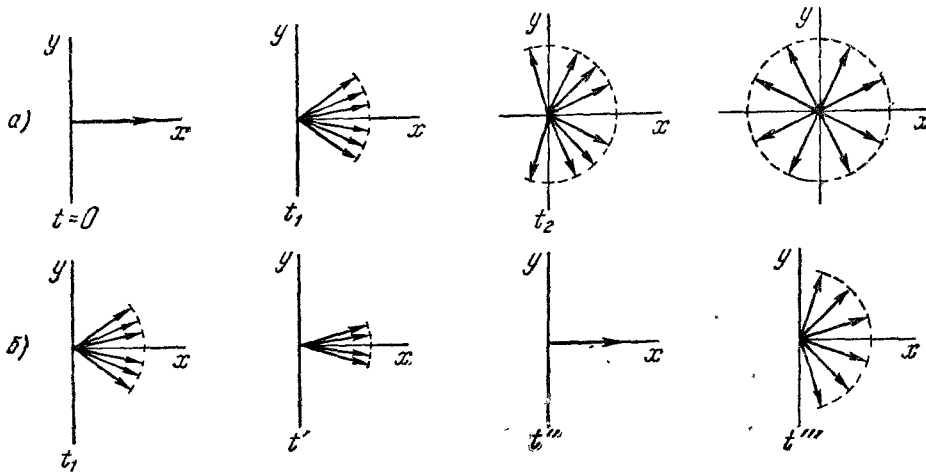


Рис. 2.

$\omega = \gamma H$, которая для каждого спина своя. Пусть частоты ω распределены симметрично относительно частоты $\omega_0 = \gamma H_0$. Перейдем в систему, вращающуюся с частотой ω_0 . Тогда, если $g(\omega)$ — функция распределения частот в этой системе — является δ -функцией:

$$g(\omega) = \delta(\omega),$$

то полный спин системы будет все время направлен вдоль оси x (во вращающейся системе координат). В общем случае, когда $g(\omega)$ не является δ -функцией, суммарный спин вдоль оси x пропорционален

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad 207$$

и, согласно теореме Лебега — Римана, при $t \rightarrow \infty$ (и при $t \rightarrow -\infty$) стремится к нулю. Поведение спинов в различные моменты времени схематически изображено на рис. 2, а, из которого видно, что энтропия распределения спинов монотонно возрастает (состояние t_1 является более хаотичным, чем $t = 0$). Однако, если в момент времени t_1 произвести инверсию магнитного поля, знаки частот изменятся ($g(\omega)$ не изменится) и процесс пойдет в обратном направлении (рис. 2, б). Здесь энтропия сначала убывает, достигает минимума в $t = t''$, и затем возрастает, и система приходит к состоянию равновесия.

Резюмируем содержание настоящего параграфа. Если задано начальное неравновесное состояние в макроскопическом эксперименте, когда мы не знаем всех деталей состояния, то а priori наиболее вероятным будет

состояние с диагональной матрицей плотности, и следовательно, при дальнейших измерениях в том же ансамбле будет наблюдаться возрастание энтропии. Однако возможны случаи с убыванием энтропии. Во всех разобранных примерах независимо от того, монотонно ведет себя энтропия или нет, система приходит в состояние равновесия, характеризуемое микроканоническим ансамблем. Это наводит на мысль, что можно доказать эргодическую теорему при гораздо более общем классе начальных условий, чем в работе Ван-Хова ⁴.

§ 7. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ

При исследовании процессов релаксации различных физических систем мы обычно имеем дело со следующей характерной ситуацией. Релаксация происходит в результате взаимодействия некоторой динамической системы с диссипативной системой. Динамической системой (или динамической подсистемой) мы называем ту часть системы, которая обладает конечным числом степеней свободы, дискретными энергетическими уровнями и в принципе описывается простыми динамическими уравнениями. Эта динамическая подсистема взаимодействует с диссипативной системой, которая обладает в пределе бесконечным числом степеней свободы и непрерывным спектром. Простым примером релаксационного процесса может служить спонтанное излучение атома в свободном пространстве. Здесь роль динамической системы играет атом, а диссипативной системой является поле излучения в свободном пространстве. Поле излучения в свободном пространстве обладает непрерывным спектром, а атом дискретным спектром. Вероятность спонтанного излучения при квантовом переходе из возбужденного состояния a в состояние b равна ⁵¹

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} |V_{a0; b1\lambda}|^2 \delta(E_{a0} - E_{b1\lambda}) t = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} V_{a0; b1\lambda} V_{b1\lambda; a0} \delta(E_{a0} - E_{b1\lambda}) t \equiv \omega_{ab} t. \end{aligned} \quad (55)$$

Интересующие нас особенности спонтанного излучения, вытекающие, в частности, из выражения (55), таковы:

1. Взаимодействие атома с полем излучения приводит к «накапливающему» эффекту — вероятность перехода пропорциональна времени.
2. Выражение (55) справедливо при выполнении условия

$$\tau_c \ll t \ll \tau_0 = \frac{1}{\omega_{ab}}, \quad (56)$$

где $\tau_c = 2\pi/\omega_0$ — период колебаний спонтанного излучения, а $1/\omega_{ab}$ — среднее время жизни возбужденного состояния ⁵¹. Таким образом, для того чтобы существовала вероятность перехода в единицу времени, необходимо, чтобы

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega_{ab}} \gg \tau_c = \frac{2\pi}{\omega_0}. \quad (57)$$

Нетрудно видеть, что последнее условие аналогично условию (17), с которым мы встречались при исследовании применимости уравнения баланса.

3. Из выражения (55) следует, что для того, чтобы существовала отличная от нуля вероятность перехода в единицу времени, необходимо выполнение условия диагональной сингулярности. В самом деле, матричные элементы энергии взаимодействия с полем излучения $\hat{V}$ обратно пропорциональны $\sqrt{L^3}$ (где L размер куба, в котором заключено поле

излучения). Для свободного пространства $L \rightarrow \infty$ и, следовательно, матричные элементы бесконечно малы. С другой стороны, выражение

$$\sum_{\lambda} V_{a0; b1_{\lambda}} V_{b1_{\lambda}; a0} = (\hat{V}^2)_{a0; a0} \quad (58)$$

оказывается конечным, так как необходимо перейти от суммирования к интегрированию, а плотность состояний пропорциональна L^3 . (В выражение (55) входит сумма

$$\sum_{\lambda} V_{a0; b1_{\lambda}} V_{b1_{\lambda}; a0},$$

взятая на поверхности постоянной энергии

$$E_{a0} = E_{b1_{\lambda}}.$$

Однако нетрудно видеть, что и эта сумма также конечна, она соответствует диагональной сингулярности матрицы $\hat{V}\hat{A}\hat{V}$.)

Перечисленные особенности спонтанного излучения присущи также и другим процессам релаксации. Учет этих особенностей дает возможность провести вывод уравнения баланса (см. § 3). Уравнение баланса (14), выведенное Ван-Ховом², по существу характеризует релаксацию диссипативной системы (динамическая система вообще не введена). Для того чтобы иметь возможность определять различные средние, относящиеся к динамической подсистеме, необходимо вывести кинетическое уравнение для матрицы плотности диагональной по индексам α диссипативной подсистемы и, вообще говоря, недиагональной по дискретным индексам m, n динамической подсистемы. В самом деле, среднее значение некоторого оператора $\hat{A}$, относящегося к динамической подсистеме, равно

$$\langle A \rangle = \text{Sp } \hat{\rho} \hat{A} = \sum_{nm\alpha\alpha'} \rho_{n\alpha'; m\alpha} A_{m\alpha; n\alpha'} = \sum_{m, n, \alpha} \rho_{n\alpha; m\alpha} A_{mn}. \quad (59)$$

Последнее равенство следует из того, что в представлении, в котором диагонален оператор Гамильтона системы, состоящей из невзаимодействующих динамической и диссипативной подсистем, матрица A диагональна по индексам α .

Сейчас мы перейдем к выводу уравнения для матрицы $\rho_{m\alpha; n\alpha}$ ⁵².

Гамильтониан системы, состоящей из динамической и диссипативной подсистем, взаимодействующих друг с другом, имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hbar \hat{V}, \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \hbar \hat{F} + \hbar \hat{E}, \quad (60)$$

где $\hbar \hat{F}$ — оператор Гамильтона диссипативной подсистемы, $\hbar \hat{E}$ — оператор Гамильтона динамической подсистемы, $\hbar \hat{V}$ — энергия взаимодействия. Для того чтобы учесть внешние силы, действующие на динамическую подсистему, будем считать, что $\hat{E}$ может произвольным образом явно зависеть от времени. Уравнение (9) для матрицы плотности принимает вид

$$i \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{F} + \hat{E} + \hat{V}, \hat{\rho}]. \quad (61)$$

Произведем переход к представлению взаимодействия. Для этого нужно произвести унитарное преобразование над всеми операторами

$$\hat{A} \rightarrow e^{i\hat{F}t} \hat{S} \hat{A} \hat{S}^{-1} e^{-i\hat{F}t}, \quad (62)$$

где матрица $\hat{S}$ удовлетворяет уравнениям

$$\frac{d\hat{S}}{dt} = i\hat{S}\hat{E}, \quad \frac{d\hat{S}^{-1}}{dt} = -i\hat{E}\hat{S}^{-1}, \quad \hat{S}^{\pm 1}(0) = 1. \quad (63)$$

В этом представлении уравнение (61) примет вид

$$i \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = [\hat{V} \hat{Q}]. \quad (64)$$

Здесь $\hat{V}$ и $\hat{Q}$ — операторы в представлении взаимодействия. Наша задача будет заключаться в том, чтобы, исходя из этого уравнения и пользуясь рассмотренными выше предположениями о малости v (v характеризует порядок величины оператора $\hat{V}$) и условием диагональности по индексу α , вывести кинетическое уравнение для матрицы плотности $\rho_{m\alpha; n\alpha}$. Мы будем интересоваться поведением матрицы плотности $\hat{Q}$, используя в качестве масштаба времени время порядка времени релаксации $\tau_0 = \frac{1}{v^2} \Gamma$, (где Γ не зависит от v). Это означает,

что когда мы дальше будем говорить об изменении матрицы плотности за бесконечно малое время, мы будем иметь в виду изменение за время, много меньшее τ_0 . Но, с другой стороны, это малое время должно быть очень велико по сравнению с другим масштабом времени, порядка $\tau_c = \hbar/\delta_0 E$, где $\delta_0 E$ — уже введенная выше (см. § 3, формулу (16)) разность энергий, характеризующая диссипативную подсистему. Приращение матрицы плотности *) за время τ , удовлетворяющее условию

$$\tau_c \ll \tau \ll \tau_0, \quad (65)$$

может быть, как мы убедимся ниже, приведено к виду

$$\hat{Q}(t + \tau) - \hat{Q}(t) = \hat{A}(t) v^2 \tau + \hat{B}(t) v + \hat{C}(t) v^2. \quad (66)$$

Обозначим через $\tilde{t}$ время в масштабе v^{-2} $\tilde{t} = v^2 t$. Уравнение (66) примет вид

$$\hat{Q}(\tilde{t} + \tilde{\tau}) - \hat{Q}(\tilde{t}) = \hat{A}(\tilde{t}) \tilde{\tau} + \hat{B}(\tilde{t}) v + \hat{C}(\tilde{t}) v^2. \quad (66')$$

Устремляя здесь $v \rightarrow 0$ и $\tilde{\tau} \rightarrow 0$ (последнее означает малость только в масштабе v^{-2}), мы приходим к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial \tilde{t}} = \hat{A}$$

или, переходя к старому масштабу времени t , получим

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = v^2 \hat{A}. \quad (67)$$

Это и будет искомое дифференциальное уравнение. Заметим, что только в представлении взаимодействия можно считать, что матрица плотности медленно меняется, и пренебрегать ее изменениями за время порядка τ_c . Дело в том, что переход к представлению взаимодействия как раз означает избавление от высокочастотной зависимости. Матрица плотности $\hat{Q}$ в представлении взаимодействия, грубо говоря, представляет амплитуду матрицы плотности в шрёдингеровском представлении. Основное изменение этой «амплитуды» со временем связано с процессами релаксации и в силу малости v^2 есть относительно медленное изменение. Заметим также, что приближение, заключающееся в переходе от (66) к (67), соответствует приближению, принятому Ван-Ховом² ($\lambda \rightarrow 0$, $\lambda^2 t$ конечно). Для того чтобы найти $v^2 \hat{A}$ в (67), воспользуемся уравнением (64). Из этого уравнения с точностью до членов порядка v^2

*) Здесь всюду имеется в виду матрица с элементами $\rho_{m\alpha; n\alpha}$.

получаем

$$\hat{Q}(t+\tau) - \hat{Q}(t) = -i \int_0^\tau [\hat{V}(t+\tau'), \hat{Q}(t)] d\tau' - \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' [\hat{V}(t+\tau'), [\hat{V}(t+\tau''), \hat{Q}(t)]] \quad (68)$$

Нетрудно видеть, что без нарушения общности можно произвести разложение произвольного оператора $\hat{A}$ в представлении взаимодействия в виде суммы гармонических функций времени:

$$\hat{A} = \sum_r \hat{A}^r(t) e^{i\omega_r t}, \quad \hat{A}^r(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{A}^r e^{-i\hat{H}t}, \quad (69)$$

где не зависящие от времени операторы $\hat{A}^r$ и частоты ω_r определяются преобразованием $\hat{S}(t)$

$$\hat{S} \hat{A} \hat{S}^{-1} = \sum_r \hat{A}^r e^{i\omega_r t}. \quad (70)$$

Пользуясь равенствами (69) и (70), первый член в (68) можно записать в виде

$$\Delta_1 \hat{Q}_{\alpha\alpha} = \sum_{r\alpha'} [\zeta_\tau(\omega_r + \omega_{\alpha\alpha'}) \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r(t) \hat{Q}_{\alpha'\alpha} - \zeta_\tau(\omega_r + \omega_{\alpha'\alpha}) \hat{Q}_{\alpha\alpha'} \hat{V}_{\alpha'\alpha}^r(t)] \exp(i\omega_r t), \quad (71)$$

где $\hat{Q}_{\alpha\alpha'}$ — операторная матрица, действующая на переменные динамической подсистемы, в представлении $|m\alpha\rangle$ ее матричные элементы равны

$Q_{m\alpha; n\alpha'}$; функция $\zeta_\tau(x) = -i \int_0^\tau \exp(ix\tau') d\tau'$ при $\tau \gg \hbar/\delta_0 E$ переходит

в сингулярную функцию⁵¹ $\zeta(x) = \frac{P}{x} - i\delta(x)$. Так как α' меняется, по предположению, непрерывно, от суммирования по α' в (71) необходимо перейти к интегрированию. Этот интеграл при условии (65) не зависит от времени τ и имеет порядок v , т. е. имеет структуру $\hat{B}(t)v$. Такие члены мы отбрасываем. Заметим, что зависимость от времени τ могла бы появиться, если бы матрица $\hat{V}_{\alpha\alpha'}$ имела сингулярность, т. е. был бы отличен от нуля вклад в сумму, даваемый отдельным членом суммы. Отдельный член суммы может дать пропорциональность τ . Однако мы будем предполагать дальше, что матрица $\hat{V}_{\alpha\alpha'}$ не сингулярна. Это значит, что при стремлении числа степеней свободы $N \rightarrow \infty$ матричный элемент $\hat{V}_{\alpha\alpha'}$ стремится к нулю.

Перейдем теперь к рассмотрению второго члена в правой части (68). Его можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta_2 \hat{Q}_{\alpha\alpha} &= - \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' [\hat{V}(t+\tau'), [\hat{V}(t+\tau''), \hat{Q}]]_{\alpha\alpha} = \\ &= - \sum_{rs} \sum_{\alpha'\alpha''} \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' \{ \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r(t) \hat{V}_{\alpha'\alpha''}^s(t) \hat{Q}_{\alpha''\alpha} e^{i(\omega_r + \omega_{\alpha\alpha'})\tau' + i(\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha''})\tau''} - \\ &\quad - \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r(t) \hat{Q}_{\alpha'\alpha''} \hat{V}_{\alpha''\alpha}^s(t) e^{i(\omega_r + \omega_{\alpha\alpha'})\tau' + i(\omega_s + \omega_{\alpha''\alpha})\tau''} - \\ &\quad - \hat{V}_{\alpha\alpha'}^s(t) \hat{Q}_{\alpha'\alpha''} \hat{V}_{\alpha''\alpha}^r(t) e^{i(\omega_r + \omega_{\alpha''\alpha})\tau' + i(\omega_s + \omega_{\alpha\alpha'})\tau''} + \\ &\quad + \hat{Q}_{\alpha\alpha'} \hat{V}_{\alpha'\alpha''}^s(t) \hat{V}_{\alpha''\alpha}^r(t) e^{i(\omega_r + \omega_{\alpha''\alpha})\tau' + i(\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha''})\tau''} \} e^{i(\omega_r + \omega_s)t}. \end{aligned} \quad (72)$$

Так же как и в случае $\Delta_1 \hat{Q}_{\alpha\alpha}$, двойная сумма (двойной интеграл) по α и α' при τ , удовлетворяющем условию (65), не зависит от времени и имеет структуру $c(t)v^2$; мы такими членами пренебрегаем. Однако теперь имеется условие диагональной сингулярности, которое из двойной суммы выделяет сумму только по α' . Прежде чем вычислить эту одинарную сумму, проведем следующий вспомогательный расчет. Сумма, аналогичная той, которая получается из (72) после оставления диагонально-сингулярных членов, при фиксированных r и s имеет вид

$$I = \sum_{\substack{u, v \\ u+v=\text{const}}} \int_0^\tau d\tau' \int_0^{\tau'} d\tau'' e^{i u \tau' + i v \tau''} f(u, v). \quad (73)$$

Производя замену переменных интегрирования, находим

$$I = \int_0^\tau d\tau_1 \left\{ \frac{e^{i(u+v)\tau} - e^{i(u+v)\tau_1}}{i(u+v)\tau} \right\} \tau F(\tau_1), \quad (73')$$

где функция

$$F(\tau_1) = \sum_{\substack{u, v \\ u+v=\text{const}}} e^{-i v \tau_1} f(u, v)$$

существенно отлична от нуля при $\tau_1 \leq \tau_c$, а τ_c определяется интервалом δv изменения $f(\text{const} - v, v)$; $\tau_c = 1/\delta v$. Пусть $\tau \gg \tau_c$, тогда при $(u+v)\tau \gg 1$ фигурная скобка в (73') мала, а при $(u+v)\tau \leq 1$ $e^{i(u+v)\tau_1}$ можно заменить на единицу. Таким образом, отбрасывая малые члены с $(u+v)\tau \gg 1$, получаем

$$I = \sum_{\substack{u, v \\ u+v=\text{const} \ll \frac{1}{\tau_c}}} \int_0^\tau d\tau' e^{i(u+v)\tau'} \int_0^\infty d\tau_1 e^{-i v \tau_1} f(u, v) \quad (73'')$$

(мы произвели также замену предела интегрирования в (73') на ∞ в силу свойств $F(\tau_1)$). Теперь, используя равенства (73), условие диагональной сингулярности и переходя в указанном выше смысле к пределу $\tau \rightarrow 0$, мы получаем искомое кинетическое уравнение в виде

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = - \sum_{r, s} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} [\hat{V}^r [\hat{V}^s \hat{Q}]] \Delta(\omega_r + \omega_s), \quad (74)$$

где $\hat{Q}$ — диагональная по индексам α часть матрицы $\hat{Q}$,

$$\hat{V}^s = \int_0^\infty e^{-i \hat{H} t'} \hat{V}^s e^{-i \omega_s t'} e^{i \hat{H} t'} dt'$$

и

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\alpha\alpha'}^s &= \int_0^\infty e^{-i(\omega_s + \omega_{\alpha\alpha'})t'} dt' \hat{V}_{\alpha\alpha'}^s = \\ &= -i \hat{V}_{\alpha\alpha'}^s \zeta^*(\omega_s + \omega_{\alpha\alpha'}) \equiv i \hat{V}_{\alpha\alpha'}^s \left[\frac{P}{\omega_s + \omega_{\alpha\alpha'}} + i\pi\delta(\omega_s + \omega_{\alpha\alpha'}) \right], \end{aligned} \quad (75)$$

через $\Delta(x)$ обозначена функция

$$\Delta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x \ll \omega^* = \frac{1}{\tau_c}, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Уравнение (74) можно переписать в несколько ином виде, более удобном для приложений. Если раскрыть коммутаторы в (74), воспользоваться соотношениями (75) и тем, что $\omega_r + \omega_s \ll \omega^*$, можно получить кинетическое уравнение (74) в виде (см. прим. 1 при корр. на стр. 688)

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = -i [\hat{N}, \hat{Q}] + \hat{R}(\hat{Q}), \quad (76)$$

где

$$\hat{N}_{\alpha\alpha} = - \sum_{r,s,\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \frac{\hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s}{\omega_s + \omega_{\alpha'a}} \Delta(\omega_r + \omega_s), \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \hat{R}_{\alpha\alpha}(\hat{Q}) = \pi \sum_{rs\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \delta(\omega_s + \omega_{\alpha'a}) \{ 2 \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{Q}_{\alpha'a'} \hat{V}_{\alpha'a}^s - \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s \hat{Q}_{\alpha\alpha} - \\ - \hat{Q}_{\alpha\alpha} \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s \} \Delta(\omega_r + \omega_s). \end{aligned} \quad (78)$$

Произведем теперь переход к другому представлению:

$$\hat{Q} \rightarrow \hat{S}^{-1} \hat{Q} \hat{S}, \quad \hat{V}^r = \hat{S}^{-1} \hat{V}^r \hat{S}. \quad (79)$$

Нетрудно видеть, что в этом представлении уравнения (76)–(78) приобретут вид

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + i [\hat{E} + \hat{N}, \hat{Q}] = \hat{R}(\hat{Q}), \quad (76')$$

где

$$\begin{aligned} \hat{N}_{\alpha\alpha} = \hat{S}^{-1} \hat{N}_{\alpha\alpha} \hat{S} = - \sum_{r,s\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \frac{\hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s}{\omega_s + \omega_{\alpha'a}} \Delta(\omega_s + \omega_r), \\ \hat{R}_{\alpha\alpha} = \pi \sum_{r,s\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \delta(\omega_s + \omega_{\alpha'a}) \{ 2 \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{Q}_{\alpha'a'} \hat{V}_{\alpha'a}^s - \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s \hat{Q}_{\alpha\alpha} - \\ - \hat{Q}_{\alpha\alpha} \hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s \} \Delta(\omega_r + \omega_s). \end{aligned} \quad (78')$$

Рассмотрим частный случай, когда гамильтониан динамической подсистемы состоит из большой постоянной части $\hbar \hat{E}_0$ и малой добавки $\hbar \hat{W}(t)$:

$$\hat{E} = \hat{E}_0 + \hat{W}(t). \quad (80)$$

Малость $\hat{W}$ означает, что матричные элементы W_{nm} много меньше $\delta_1 E$ — разности термов динамической подсистемы — и много меньше ω^* :

$$W_{nm} \ll (\delta_1 E, \omega^*). \quad (81)$$

В этом случае можно приближенно положить

$$\hat{S}^{\pm 1} \approx e^{\pm i \hat{E}_0 t}, \quad \hat{V}_{n\alpha; m\alpha'}^r = V_{n\alpha; m\alpha'} \delta_{\omega_r; \omega_{nm}} e^{-i \omega_{nm} t}, \quad (82)$$

и уравнения (76')–(78') примут вид

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + i [\hat{E}_0 + \hat{W} + \hat{N}, \hat{Q}] = \hat{R}(\hat{Q}), \quad (76'')$$

где

$$\tilde{N}_{m\alpha; n\alpha} = - \sum_{k\alpha'} \frac{V_{m\alpha; k\alpha'} V_{k\alpha'; n\alpha}}{E_k - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}} \Delta(\omega_{nm}), \quad (77'')$$

$$\begin{aligned} \tilde{R}_{m\alpha; n\alpha} = \pi \sum_{k l \alpha'} \{ & 2V_{m\alpha; k\alpha'} V_{l\alpha'; n\alpha} Q_{k\alpha'; l\alpha'} \delta(E_l - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \times \\ & \times \Delta(\omega_{ln} + \omega_{mk}) - V_{m\alpha; k\alpha'} V_{k\alpha'; l\alpha} Q_{l\alpha; n\alpha} \delta(E_k - E_l + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{ml}) - \\ & - V_{k\alpha; l\alpha'} V_{l\alpha'; n\alpha} Q_{m\alpha; k\alpha} \delta(E_l - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{nk}) \}. \quad (78'') \end{aligned}$$

Рассмотрим сейчас вопрос, при каких условиях из уравнений (76)–(78) получается уравнение баланса (14). Для этого положим $\hat{W} = 0$ и возьмем диагональную часть от уравнения (76):

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_{n\alpha; n\alpha}}{\partial t} + i \sum_k (\tilde{N}_{n\alpha; k\alpha} Q_{k\alpha; n\alpha} - Q_{n\alpha; k\alpha} \tilde{N}_{k\alpha; n\alpha}) = \\ = \pi \sum_{kl} \{ 2V_{n\alpha; k\alpha'} V_{l\alpha'; n\alpha} Q_{k\alpha'; l\alpha'} \delta(E_l - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{lk}) - \\ - V_{n\alpha; k\alpha'} V_{k\alpha'; l\alpha} Q_{l\alpha; n\alpha} \delta(E_k - E_l + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{nl}) - \\ - V_{k\alpha; l\alpha'} V_{l\alpha'; n\alpha} Q_{n\alpha; k\alpha} \delta(E_l - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{nk}) \}. \end{aligned}$$

Как видно из этого уравнения, в общем случае диагональная по всем индексам часть матрицы $\hat{Q}$ связана с недиагональными элементами $\hat{Q}$. Это означает, что для получения уравнений баланса нужно ввести еще дополнительные условия, а именно необходимо, во-первых, чтобы не существовало разностей термов ω_{nm} , отличных от нуля и много меньших ω^* , и, во-вторых, чтобы уровни динамической подсистемы были невырождены. Тогда, как нетрудно видеть, уравнение (76) приобретает вид

$$\frac{\partial Q_{n\alpha; n\alpha}}{\partial t} = \sum_{k\alpha'} 2\pi |V_{n\alpha; k\alpha'}|^2 \delta(E_n - E_k + F_{\alpha} - F_{\alpha'}) [Q_{k\alpha'; k\alpha'} - Q_{n\alpha; n\alpha}], \quad (83)$$

что совпадает с уравнением баланса, а

$$2\pi |V_{n\alpha; k\alpha'}|^2 \delta(E_n - E_k + F_{\alpha} - F_{\alpha'})$$

суть вероятности перехода в единицу времени. Уравнения, выведенные Ван-Ховом ², получаются из уравнений (83), если убрать индекс n , т. е. в случае отсутствия динамической подсистемы. Тогда эти уравнения описывают релаксацию диссипативной подсистемы. Заметим, что член, содержащий $\tilde{N}$, выпал при переходе к уравнениям баланса. Дело в том, что этот член, как это видно из его структуры, дает поправку к энергетическим уровням невозмущенной системы и сам по себе не ведет к релаксации.

Релаксация всей системы — диссипативной + динамической — в нашем приближении имеет марковский характер (речь идет о случае, когда справедливы уравнения баланса). Этого нельзя сказать, вообще говоря, о релаксации самой динамической подсистемы. Матрица плотности только динамической части системы σ_{mn} не подчиняется в общем случае уравнению первого порядка, и соответственно σ_{nn} не подчиняется уравнению баланса.

В самом деле, так как

$$\sigma_{mn} = \sum_a Q_{ma; na},$$

из (76) следует

$$\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial t} + i[\hat{E}, \hat{\sigma}]_{mn} + i \sum_a (\tilde{N}_{ma; ka} Q_{ka; na} - Q_{ma; ka} \tilde{N}_{ka; na}) = \sum_a \tilde{R}_{ma; na}. \quad (84)$$

Очевидно, что сумма в левой части и правая часть этого уравнения, вообще говоря, не сводятся к функциям только σ . Однако такое сведение возможно в предположении, что диссипативная система много больше динамической и все время находится в заданном состоянии, так что влиянием на нее динамической подсистемы можно пренебречь. Другими словами, это предположение означает, что все средние величины, относящиеся к диссипативной подсистеме, не зависят от времени (или очень медленно меняются). Рассмотрим в этом приближении, например, первую сумму в левой части (84):

$$\sum_a \tilde{N}_{ma; ka} Q_{ka; na} = \tilde{N}_{m\bar{a}; k\bar{a}} \sum_a Q_{ka; na} = \tilde{N}_{m\bar{a}; k\bar{a}} \sigma_{kn}(t),$$

где $\tilde{N}_{m\bar{a}; k\bar{a}}$ — некоторое среднее значение $\tilde{N}_{ma; ka}$. По предположению, это среднее не должно зависеть от времени. Поэтому мы можем его вычислить в момент времени $t = t_0$ включения взаимодействия между динамической и диссипативной подсистемами, предполагая, что в этот момент времени матрицу плотности всей системы можно представить в виде

$$Q_{ma; na}(t_0) = \sigma_{mn}(t_0) P_a(t_0).$$

Таким образом,

$$\tilde{N}_{m\bar{a}; k\bar{a}} \equiv \frac{\sum_a \tilde{N}_{ma; ka} Q_{ka; na}}{\sum_a Q_{ka; na}} \approx \frac{\sum_a \tilde{N}_{ma; ka} P_a(t_0) \sigma_{kn}(t_0)}{\sigma_{kn}(t_0)} = \sum_a \tilde{N}_{ma; ka} P_a.$$

Далее мы будем опускать аргумент t_0 в функции P_a , так как, по предположению, изменением состояния диссипативной системы можно пренебречь. В принятом приближении кинетическое уравнение, определяющее поведение динамической подсистемы, приобретает вид

$$\frac{\partial \sigma_{mn}}{\partial t} + i[\hat{E} + \hat{\Gamma}, \sigma]_{mn} = \sum_{kl} (2\Gamma_{mkl n} \sigma_{kl} - \Gamma_{klm n} \sigma_{ln} - \Gamma_{lnkl} \sigma_{mk}), \quad (85)$$

где

$$\hat{\Gamma} = - \sum_{r, s, \alpha \alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} P_\alpha \frac{\hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'\alpha}^s}{\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha}} \Delta(\omega_r + \omega_s),$$

$$\Gamma_{mk} = \sum_a \tilde{N}_{ma; ka} P_a = - \sum_{l, r, s, \alpha \alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} P_\alpha \frac{\tilde{V}_{\alpha\alpha'}^r \tilde{V}_{\alpha'\alpha}^s}{\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha}} \Delta(\omega_r + \omega_s), \quad (86)$$

$$\Gamma_{mkl n} = \pi \sum_{\alpha \alpha' r s} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \delta(\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha}) \tilde{V}_{ma; ka'}^r P_{\alpha'} \tilde{V}_{la'; na}^s \Delta(\omega_r + \omega_s). \quad (87)$$

В частном случае, когда можно пользоваться равенствами (82) (внешняя сила мала), коэффициенты Γ не зависят от времени и принимают вид

$$\hat{\Gamma} = - \sum_{r,s} \frac{\hat{V}_{\alpha\alpha'}^r \hat{V}_{\alpha'a}^s P_{\alpha}}{\omega_s + \omega_{\alpha'a}} \Delta(\omega_r + \omega_s),$$

$$\Gamma_{mk} = - \sum_{lrs\alpha\alpha'} \frac{V_{m\alpha;l\alpha'}^r V_{l\alpha';k\alpha}^s P_{\alpha}}{\omega_s + \omega_{\alpha'a}} \Delta(\omega_r + \omega_s) =$$

$$= - \sum_{l\alpha\alpha'} P_{\alpha} \frac{V_{m\alpha;l\alpha'} V_{l\alpha';k\alpha}}{E_l - E_k + F_{\alpha'} - F_{\alpha}} \Delta(\omega_{mk}), \quad (86')$$

$$\Gamma_{mkl n} = \pi \sum_{\alpha\alpha'rs} \Delta(\omega_r + \omega_s) V_{m\alpha;k\alpha'}^r P_{\alpha'} V_{l\alpha';n\alpha}^s \delta(\omega_s + \omega_{\alpha'a}) =$$

$$= \pi \sum_{\alpha\alpha'} V_{m\alpha;k\alpha'} P_{\alpha'} V_{l\alpha';n\alpha} \delta(E_l - E_n + F_{\alpha'} - F_{\alpha}) \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}). \quad (87')$$

Если диссипативная подсистема находится в состоянии термодинамического равновесия, характеризующегося температурой T , то между различными коэффициентами Γ существует связь. Для того чтобы вывести эту связь, необходимо от суммирования перейти к интегрированию по энергиям:

$$\sum_{\alpha} \rightarrow \sum_u \int dF_{\alpha} \eta_u(F_{\alpha}),$$

где $\eta_u(F_{\alpha})$ — плотность числа состояний с заданным квантовым числом u в интервале энергий dF_{α} . Далее необходимо учесть, что если диссипативная система находится в состоянии равновесия, то

$$P_{\alpha} = P(F_{\alpha}) = \frac{e^{-\hbar F_{\alpha}/kT}}{\sum_{\alpha'} e^{-\hbar F_{\alpha'}/kT}}.$$

В результате находим

$$\Gamma_{lnmk} = \pi \sum_{uu'rs} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \Delta(\omega_r + \omega_s) \int dF_{\alpha} \eta_u(F_{\alpha}) \eta(F_{\alpha} + \omega_s) \langle m, F_{\alpha} +$$

$$+ \omega_s, u' | \tilde{V}^r | k, F_{\alpha}, u \rangle P(F_{\alpha}) \langle l, F_{\alpha}, u | \tilde{V}^s | n, F_{\alpha} + \omega_s, u' \rangle e^{-\hbar \omega_s/kT} =$$

$$= \Gamma_{mkl n} e^{-\hbar \omega_s/kT} \approx \Gamma_{mkl n}^{\hbar \omega_r/kT}. \quad (88)$$

В случае, когда можно пользоваться формулами (87'), связь (88) принимает вид (см. прим. 2 при корр. на стр. 688)

$$\Gamma_{mkl n} = \Gamma_{lnmk} e^{\hbar(E_l - E_n)/kT} \approx \Gamma_{lnmk} e^{-\hbar(E_m - E_k)/kT}. \quad (88')$$

Из последних формул следует, что в отсутствие внешних сил уравнение (85) имеет своим стационарным решением

$$\sigma_{kl}^0 = \delta_{kl} \frac{e^{-\hbar E_k/kT}}{\sum_s e^{-\hbar E_s/kT}},$$

т. е. динамическая подсистема приходит в равновесие с диссипативной подсистемой. Из уравнения (85) в отсутствие внешних сил для невырожденных уровней динамической системы при условии, что Δ переходит в символ Кронекера (т. е. не существует отличных от нуля $\omega_{nk} \ll \omega^*$),

можно получить уравнение баланса

$$\dot{\sigma}_{mm} = \sum_k (\omega_{mk} \sigma_{kk} - \omega_{km} \sigma_{mm}), \quad (89)$$

где вероятности в единицу времени равны

$$\omega_{km} = 2\Gamma_{mkkm},$$

и если диссипативная система находится в состоянии равновесия, то из (88') следует, что

$$\omega_{km} = \omega_{mk} e^{-\hbar(E_m - E_k)/kT}. \quad (90)$$

Поправки к собственным значениям энергии динамической подсистемы можно найти из формулы (86')

$$\Delta E_m = \Gamma_{mm} = - \sum_{\alpha, \alpha', k} \frac{|V_{m\alpha; k\alpha'}|^2 P_\alpha}{E_k - E_m + F_{\alpha'} - F_\alpha}. \quad (91)$$

Иногда оказывается удобным пользоваться не кинетическим уравнением (85), а следующими из него уравнениями для средних значений операторов, относящихся к динамической системе. Для получения таких уравнений представим оператор $\hat{V}^r$ в виде суммы произведений операторов, действующих соответственно на переменные динамической подсистемы $\hat{v}_i^r$ и диссипативной системы $\hat{W}_i^r$:

$$\hat{V}^r = \sum_i \hat{W}_i^r \hat{v}_i^r. \quad (92)$$

В этом случае коэффициенты (86), (87) можно переписать в виде

$$\left. \begin{aligned} \hat{\Gamma} &= \sum_{r, s, i, i'} \Phi_{ii'}^{rs} \hat{v}_i^s \hat{v}_{i'}^r, \\ \Gamma_{mkl n} &= \sum_{r, s, i, i'} \Phi_{ii'}^{rs} \langle m | \hat{v}_i^r | k \rangle \langle l | \hat{v}_{i'}^s | n \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ii'}^{rs} &= - \sum_{\alpha\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \frac{\langle \alpha | W_i^r | \alpha' \rangle \langle \alpha' | W_{i'}^s | \alpha \rangle}{\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha}} P_\alpha \Delta(\omega_r + \omega_s), \\ \Phi_{ii'}^{rs} &= \pi \sum_{\alpha\alpha'} e^{i(\omega_r + \omega_s)t} \delta(\omega_s + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | W_i^r | \alpha' \rangle \langle \alpha' | W_{i'}^s | \alpha \rangle P_\alpha \Delta(\omega_r + \omega_s). \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

Между коэффициентами Φ можно установить связь, аналогичную (88) (если диссипативная система находится в состоянии равновесия):

$$\Phi_{ii'}^{rs} = \Phi_{i'i}^{sr} e^{\hbar\omega_s/kT}. \quad (95)$$

Теперь мы в состоянии найти уравнения для среднего значения некоторого оператора $\hat{Q}$

$$\langle Q \rangle = \text{Sp } \hat{\sigma} \hat{Q}.$$

Несложные преобразования приводят к формулам

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = i \langle [\hat{E} + \hat{\Gamma}, \hat{Q}] \rangle + \sum_{r, s, i, i'} \Phi_{ii'}^{rs} \langle \hat{v}_i^s [\hat{Q}, \hat{v}_i^r] + [\hat{v}_{i'}^s, \hat{Q}] \hat{v}_{i'}^r \rangle. \quad (96)$$

Ниже будут приведены различные приложения полученных здесь формул.

Сейчас мы рассмотрим вопрос о связи изложенных здесь результатов с другими работами. Как уже отмечалось, в работе Ван-Хова² было получено уравнение (83) без дискретных индексов (см. также⁵³). Это

уравнение называют управляющим (master equation), поскольку оно относится к поведению всей системы. Общее кинетическое уравнение (74), (76) по существу является обобщением управляющего уравнения на случай присутствия внешних сил, действующих на динамическую подсистему. Другим отличием от обычного управляющего уравнения является то, что матрица плотности, вообще говоря, недиагональна по индексам динамической подсистемы. Уравнение (76) (при наличии слабого внешнего поля и без учета $\tilde{N}$) было выведено в работе ⁵³. Это же уравнение (без внешней силы) было выведено в работе ⁵⁴ методом Ван-Хова. Уравнения (85) и следующие далее уравнения для случая, когда диссипативная подсистема находится в состоянии равновесия, были в основном получены в работах Блоха и Вангснеса ⁵⁵⁻⁵⁷ (см. также работу ⁵⁸).

§ 8. РЕЛАКСАЦИЯ ИЗ-ЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОЛЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

Как мы уже упоминали, поле излучения в свободном пространстве обладает непрерывным спектром и может играть роль диссипативной системы. Оператор Гамильтона полной системы, состоящей из заряженных частиц (играющих роль динамической подсистемы), взаимодействующих с полем излучения, можно записать в виде (60)

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar \hat{E} + \hbar \hat{F} + \hbar \hat{V},$$

где $\hat{E}$ — гамильтониан динамической подсистемы,

$$\hat{F} = \frac{1}{2\hbar} \sum (\hat{P}_v^2 + \omega_v^2 \hat{Q}_v^2)$$

— гамильтониан поля излучения и

$$\hat{V} = \sum \hat{B}_v \hat{Q}_v, \quad \hat{B}_v = - \sum_{s=1}^n \frac{e_s}{\hbar m_s c} (\hat{\mathbf{P}}_s \mathbf{A}_v(s)) \quad (97)$$

— гамильтониан взаимодействия с полем излучения *), e_s , m_s , $\hat{\mathbf{P}}_s$ — заряд, масса и импульс s -й частицы динамической подсистемы, $\mathbf{A}_v(s)$ — вектор-потенциал v -го собственного колебания свободного пространства в месте нахождения s -й частицы.

Полный вектор-потенциал равен

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum \mathbf{A}_v(\mathbf{r}) \hat{Q}_v.$$

Нетрудно видеть, что отличные от нуля матричные элементы $\hat{V}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \langle m; n_1 n_2 \dots n_v, n_{v+1} \dots | V | k; n_1 n_2 \dots n_v \pm 1, n_{v+1} \dots \rangle = \\ = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} B_{vmk} \left\{ \sqrt{\frac{n_v+1}{n_v}} \right\}. \quad (98) \end{aligned}$$

Перейдем теперь к вычислению релаксационных коэффициентов. Для простоты будем пользоваться формулами (86'), (87'), справедливыми при достаточно слабом внешнем поле $\hat{W}$:

$$\begin{aligned} \Gamma_{mkln} = \pi \sum_{\{n_v\} \{n'_v\}} V_{m\{n_v\}; k\{n'_v\}} P(\{n'_v\}) V_{l\{n'_v\}; n\{n_v\}} \times \\ \times \delta(E_l - E_n + F_{\{n'_v\}} - F_{\{n_v\}}) \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}), \end{aligned}$$

*) Здесь мы приняли, как это обычно делается, что можно пренебречь опущенным членом в энергии взаимодействия, пропорциональным квадрату заряда.

где через $\{n_v\}$ обозначена совокупность квантовых чисел $n_1 n_2 \dots n_v \dots$. Используя формулу (98) и то, что $P(\{n_v\})$ есть распределение вероятностей $\{n_v\}$, мы получаем

$$\Gamma_{mkln} = \pi \sum_v B_{vmk} B_{vln} \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}) \times \\ \times \frac{\hbar}{2\omega_v} [(\bar{n}_v + 1) \delta(E_m - E_k + \omega_v) + \bar{n}_v \delta(E_m - E_k - \omega_v)]. \quad (99)$$

Аналогично найдем

$$\Gamma_{mk} = \\ = - \sum_{lv} \Delta(\omega_{mk}) \frac{B_{vml} B_{vlk}}{E_l - E_k + \omega_v} \frac{(\bar{n}_v + 1) \hbar}{2\omega_v} - \sum_{lv} \Delta(\omega_{mk}) \frac{B_{vml} B_{vlk}}{E_l - E_k - \omega_v} \frac{\bar{n}_v \hbar}{2\omega_v}. \quad (100)$$

В этих формулах $\bar{n}_v$ означает среднее значение числа фотонов в состоянии, характеризуемом индексом v . В частности, если поле излучения находится в состоянии равновесия, то

$$n_v = \frac{1}{e^{\hbar\omega_v/kT} - 1}.$$

Уравнения (85), (99) и (100) описывают релаксацию динамической системы из-за взаимодействия с полем излучения. Сейчас мы рассмотрим некоторые частные случаи этих уравнений. Если выполнены условия перехода к уравнениям баланса (89), то вероятности в единицу времени имеют вид

$$w_{mk} = \begin{cases} 2\pi \sum_v |B_{vmk}|^2 \frac{(\bar{n}_v + 1) \hbar}{2\omega_v} \delta(E_m - E_k + \omega_v), & E_k > E_m, \\ 2\pi \sum_v |B_{vmk}|^2 \frac{\bar{n}_v \hbar}{2\omega_v} \delta(E_m - E_k - \omega_v), & E_m > E_k. \end{cases} \quad (101)$$

Нетрудно видеть, что эти выражения совпадают с теми, которые получаются при использовании коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения и индуцированного испускания ($E_k > E_m$) и поглощения ($E_k < E_m$).

Для того чтобы связать (101) с коэффициентами Эйнштейна, необходимо перейти от суммирования по v к интегрированию по частотам и направлениям распространения. В результате получаем

$$w_{km} = \begin{cases} \sum_{s=1}^2 \int d\Omega (a_{ms}^k + \varrho_s(\omega_{km}, \Omega) b_{ms}^k), & E_k > E_m, \\ \sum_{s=1}^2 \int d\Omega \varrho_s(\omega_{km}, \Omega) b_{ks}^m, & E_k < E_m, \end{cases} \quad (101')$$

где $a_{ms}^k, b_{ms}^k = b_{ks}^m$ — коэффициенты Эйнштейна для спонтанного излучения, индуцированного испускания и поглощения,

$$\varrho_s(\omega_v, \Omega) d\omega_v d\Omega = \bar{n}_v \hbar \omega_v \frac{\omega_v^2 d\omega_v d\Omega}{(2\pi c)^3}$$

— плотность излучения в интервале частот $d\omega$, и в интервале телесных углов $d\Omega$ с поляризацией s . В частности, для дипольного излучения одной частицы (вообще говоря, связанной) получаем обычные выражения

$$a_n^m = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |d_{mn}|^2 \cos^2 \theta_s, \quad b_{ns}^m = \frac{4\pi}{\hbar^2} |d_{mn}|^2 \cos^2 \theta_s = b_{ms}^n,$$

где d_{mn} — матричный элемент дипольного момента, θ_s — угол между направлением дипольного момента и направлением вектора поляризации e_s .

Заметим, что для нахождения различных средних, относящихся к динамической подсистеме, необходимо знать не только диагональные элементы матрицы плотности σ_{nn} , входящие в уравнение баланса, но и недиагональные элементы матрицы плотности σ_{nm} . Уравнения для этих величин — суть уравнения (85), (99) и (100).

Из выражений (97), (99) и (100) видно, что релаксация отдельных частей динамической подсистемы, вообще говоря, не происходит независимо. Дело в том, что всегда имеется связь через поле излучения (хотя, если отвлечься от взаимодействия через поле излучения, отдельные части системы могут вести себя совершенно независимо). Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Пусть динамическая система представляет совокупность не взаимодействующих между собой объектов (для определенности будем говорить — молекул). Если уровни молекул неэквидистантны, то в ряде задач, связанных с излучением, оказывается возможным учитывать только два энергетических уровня (которые мы далее будем считать невырожденными). Поэтому удобно ввести идеализацию молекулы с двумя уровнями *). Все операторы, относящиеся к двухуровневой молекуле, представляются двухрядными и двухстрочными матрицами. Такие матрицы, если на них еще наложить условие эрмитовости, могут быть представлены в виде линейной комбинации спиновых операторов $\hat{r}_i$ и единичного оператора

$$\hat{Q} = a\hat{I} + b\hat{r}_1 + c\hat{r}_2 + d\hat{r}_3,$$

где a, b, c, d — постоянные коэффициенты, $\hat{r}_i$ в представлении, в котором $\hat{r}_3$ диагонально, имеют вид

$$\hat{r}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{r}_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{r}_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Следует подчеркнуть, что $\hat{r}_i$, вообще говоря, не совпадает с обычным спином $\frac{1}{2}$, представляющим момент количества движения. В работе ⁵⁹ этот спин назван в отличие от обычного энергетическим. В частности, можно показать ⁵⁹, что энергия взаимодействия одной молекулы с полем излучения в дипольном приближении имеет вид

$$\hat{V}_j = -\hat{A}(j)(e_1 \hat{r}_{1j} + e_2 \hat{r}_{2j}) = \hat{r}_j^\dagger \hat{F}_j + \hat{r}_j \hat{F}_j^\dagger,$$

где константы $e^\pm = e_1 \pm ie_2 = \left\{ \begin{matrix} 2i\omega_0 d_{21}/\hbar c, \\ -2i\omega_0 d_{12}/\hbar c, \end{matrix} \right\}$, d_{12} — матричный элемент дипольного момента молекулы, $\hat{r}_j^\pm = \hat{r}_{1j} \pm i\hat{r}_{2j}$ и $F_j^\pm = -\frac{1}{2} A(j) e^\pm$.

*) Следует иметь в виду, что возможность введения такой идеализации, вообще говоря, связана с квантовыми свойствами системы. В самом деле, квазиклассические системы обладают квазиэквидистантным спектром (см., например, ²⁷).

Нетрудно видеть, что энергия j -й молекулы может быть выражена как

$$\hbar \hat{E}_j = \hbar \omega_0 \hat{r}_{3j}.$$

Мы далее будем считать, что все молекулы имеют одинаковую разность энергетических уровней, равную $\hbar \omega_0$. Гамильтониан динамической подсистемы, состоящей из невзаимодействующих между собой молекул, можно записать в виде

$$\hbar \hat{E} = \hbar \omega_0 \sum_j \hat{r}_{3j} \equiv \hbar \omega_0 \hat{R}_3.$$

Энергия взаимодействия системы двухуровневых молекул с полем излучения имеет вид

$$\hat{V} = \sum_j \hat{V}_j = \sum_j \hat{r}_j^+ \hat{F}_j^- + \hat{r}_j^- \hat{F}_j^+.$$

Перейдем теперь к отысканию уравнений для средних $\langle r_j^\pm \rangle$ и $\langle r_{3j} \rangle$. Для этого воспользуемся формулами (96), где роль операторов $\hat{v}_j^\pm$ играют операторы $\hat{r}_j^\pm$. В результате получаем для производной от среднего значения некоторого оператора $\hat{Q}$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle Q \rangle}{dt} = i\langle [\hat{E} + \hat{V}, Q] \rangle + \sum_{i, i'} \Phi_{ii'}^{+-} \langle \hat{r}_i^- [Q, r_i^+] + [\hat{r}_i^-, \hat{Q}] \hat{r}_i^+ \rangle + \\ + \sum_{ii'} \Phi_{ii'}^{-+} \langle \hat{r}_i^+ [\hat{Q}, \hat{r}_i^-] + [\hat{r}_i^+, \hat{Q}] \hat{r}_i^- \rangle, \end{aligned} \quad (102)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ii'}^{+-} &= \frac{\pi}{8} \sum_v (A_v(i) e^-) (A_v(i') e^+) \frac{\bar{n}_v \hbar}{\omega_0} \delta(\omega_0 - \omega_v), \\ \Phi_{ii'}^{-+} &= \frac{\pi}{8} \sum_v (A_v(i') e^+) (A_v(i) e^-) \frac{(\bar{n}_v + 1) \hbar}{\omega_0} \delta(\omega_0 - \omega_v), \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

$$\hat{V} = \sum_{i, i'} \Phi_{ii'}^{+-} \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- + \Phi_{ii'}^{-+} \hat{r}_i^- \hat{r}_{i'}^+.$$

Если поле излучения находится в состоянии термодинамического равновесия, то

$$\Phi_{ii'}^{+-} = e^{-\hbar \omega_0 / kT} \Phi_{ii'}^{-+}.$$

Коэффициенты Φ характеризуют релаксацию динамической подсистемы. Произведем расчет этих коэффициентов. Будем считать, что молекулы имеют линейно поляризованные дипольные моменты, которые перпендикулярны линии, соединяющей их центры тяжести. Средние числа заполнения $\bar{n}_v$ примем зависимыми только от частоты $\omega_v = \omega_0$ (как это имеет место, в частности, в случае термодинамического равновесия).

Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_{ii'}^{+-} &= \bar{n}_v \frac{\gamma_{ii'}}{2}, \quad \Phi_{ii'}^{-+} = (\bar{n}_v + 1) \frac{\gamma_{i'i}}{2}, \\ \gamma_{ii'} &= \gamma_{i'i} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_0}{\hbar^2 c^2} \sum_v (A_v(i') d_{12}) (A_v(i) d_{21}) \delta(\omega_0 - \omega_v) = \\ &= \frac{\omega_0^3 d^2}{\pi c^3 \hbar} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta \cos(ka \sin \theta \cos \varphi). \end{aligned} \quad (104)$$

*) Коэффициенты Φ мы здесь не выписываем. Их вычисление аналогично вычислению коэффициентов Φ .

Окончательно получаем

$$\gamma_{ii'} = \gamma_0 \frac{3}{2} \left\{ \frac{\sin ka}{ka} + \frac{\cos ka}{(ka)^2} - \frac{\sin ka}{(ka)^3} \right\}. \quad (105)$$

Здесь $k = \omega_0/c$; a — расстояние между i -й и i' -й молекулами, d — величина матричного элемента дипольного момента молекулы ($|d_{12}|$), γ_0 — естественная ширина линии изолированной молекулы⁵¹

$$\gamma_0 = \frac{4}{3} \omega_0^3 \frac{d^2}{c^3 \hbar}.$$

Из уравнений (102), (104) находим *)

$$\begin{aligned} \frac{d \langle r_{3i} \rangle}{dt} &= -2\bar{n}_v \gamma_0 \langle r_{3i} \rangle - \sum_{i'} \frac{1}{2} \gamma_{ii'} \langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- + \hat{r}_i^- \hat{r}_{i'}^+ \rangle = \\ &= -\gamma_0 (2\bar{n}_v + 1) (\langle r_{3i} \rangle + \frac{1}{2} \frac{1}{2\bar{n}_v + 1}) - \sum_{i'(\neq i)} \frac{\gamma_{ii'}}{2} \langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- + \hat{r}_i^- \hat{r}_{i'}^+ \rangle, \end{aligned} \quad (106)$$

$$\frac{d}{dt} \langle r_i^+ \rangle = i\omega_0 \langle r_i^+ \rangle - \left(\bar{n}_v + \frac{1}{2} \right) \gamma_0 \langle r_i^+ \rangle + \sum_{i'(\neq i)} \gamma_{ii'} \langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- \rangle, \quad (107)$$

$$\frac{d}{dt} \langle r_i^- \rangle = -i\omega_0 \langle r_i^- \rangle - \left(\bar{n}_v + \frac{1}{2} \right) \gamma_0 \langle r_i^- \rangle + \sum_{i'(\neq i)} \gamma_{ii'} \langle \hat{r}_i^- \hat{r}_{i'}^+ \rangle. \quad (108)$$

(Здесь мы воспользовались перестановочными соотношениями для энергетического спина, совпадающими с коммутаторами для обычного спина, $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{r}} = i\mathbf{r}$; кроме того, мы использовали соотношения, справедливые для спина $\frac{1}{2}$: $\hat{r}_2 \hat{r}_3 = \frac{i}{2} \hat{r}_1$, $\hat{r}_3 \hat{r}_1 = \frac{i}{2} \hat{r}_2$, $\hat{r}_1 \hat{r}_2 + \hat{r}_2 \hat{r}_1 = 0$, $\hat{r}_i^2 = \frac{1}{4}$ и т. д.) Из уравнений (106)–(108) видно, что релаксация i -й молекулы (которая описывается операторами $\hat{r}_i^\pm$, $\hat{r}_{3i}$) связана с релаксациями других молекул. Эта связь возникает вследствие того, что каждая молекула находится в поле излучения остальных молекул.

Рассмотрим некоторые следствия уравнений (106)–(108). Пусть в некоторый момент времени состояния молекул являются статистически независимыми и средние значения $\langle \hat{r}_i^\pm \rangle = 0$ **). Интенсивность спонтанного излучения i -й молекулы в этот момент времени равна

$$-\frac{d \langle \hat{r}_{3i} \rangle}{dt} \hbar \omega_0 = \gamma_0 \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \langle \hat{r}_3 \rangle \right) = n_+ \gamma \hbar \omega_0 = n_+ I_0$$

*) Чтобы не усложнять изложение, мы не учитываем сдвига частоты ω_0 , который возникает из-за наличия оператора $\hat{\mathbf{r}}$ в правой части уравнения (102).

**) Напомним смысл компонент энергетического спина $\hat{\mathbf{r}}$ (см., например, ⁵⁹). Через $\hat{r}^+$ и $\hat{r}^-$ выражается дипольный момент молекулы как функция времени:

$$\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \mathbf{d} = e^+ \hat{\mathbf{r}}^- + e^- \hat{\mathbf{r}}^+.$$

Среднее значение компоненты r_3 связано с разностью населенностей верхнего и нижнего уровней молекулы n_+ и n_- :

$$\langle \hat{r}_3 \rangle = \frac{1}{2} (n_+ - n_-), \quad n_+ + n_- = 1, \quad \frac{1}{2} + \langle \hat{r}_3 \rangle = n_+.$$

Среднее значение $\langle r_i^\pm \rangle = 0$, в частности, для состояния, в котором энергия молекулы имеет определенное значение (или матрица плотности молекулы диагональна в энергетическом представлении).

и не зависит от спонтанного излучения остальных молекул. Полная интенсивность спонтанного излучения всей системы в этом случае равна сумме интенсивностей излучения изолированных молекул. С течением времени корреляции $\langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_i^- + \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- \rangle$ ($i' \neq i$) оказываются отличными от нуля и интенсивность спонтанного излучения уже не равна сумме интенсивностей изолированных молекул. Ширина и форма линии спонтанного излучения всегда отлична от ширины и формы линии отдельной изолированной молекулы. Дело в том, что ширина и форма линии излучения являются характеристиками процесса излучения не в отдельный момент, а за достаточно большое время. Поэтому, даже если молекулы в начальный момент статистически независимы, с течением времени между ними возникает связь (которую характеризует величина корреляций $\langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_i^- + \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- \rangle$, $\langle \hat{r}_3, \hat{r}_{i'} \rangle$, $\langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_{3i} \rangle$ при $i' \neq i$).

Проиллюстрируем эти соображения на примере спонтанного излучения системы молекул, размеры которой много меньше длины волны^{60-64, 59}. В этом случае ($ka \rightarrow 0$) $\gamma_{ii'} = \gamma_0$ для любой пары молекул i и i' . Полная интенсивность спонтанного излучения равна *)

$$\begin{aligned} -\hbar\omega_0 \sum_i \frac{d}{dt} \langle \hat{r}_{3i} \rangle &= \hbar\omega_0 \gamma_0 \sum_{i, i'} \frac{1}{2} \langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_i^- + \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- \rangle = \\ &= \hbar\omega_0 \gamma_0 \langle \hat{R}^+ \hat{R}^- \rangle = I_0 \langle \hat{R}_1^2 + \hat{R}_2^2 + \hat{R}_3^2 \rangle = I_0 \langle \hat{R}^2 - \hat{R}_3^2 + \hat{R}_3^2 \rangle \end{aligned} \quad (109)$$

и, вообще говоря, не равна сумме интенсивностей отдельных молекул. Сумму корреляций можно выразить через $\hat{R}$ в виде

$$\sum_{i \neq i'} \frac{1}{2} \langle \hat{r}_i^+ \hat{r}_i^- + \hat{r}_i^+ \hat{r}_{i'}^- \rangle = \langle \hat{R}_1^2 + \hat{R}_2^2 \rangle - \frac{n}{2} = \langle \hat{R}^2 - \hat{R}_3^2 \rangle - \frac{n}{2}, \quad (110)$$

где n — полное число молекул. Процесс спонтанного излучения в рассматриваемом случае идет с сохранением $\hat{R}^2$ и с уменьшением R_3 (т. е. уменьшается энергия динамической системы). Следовательно, если корреляция (110) в начальный момент равна нулю (интенсивность излучения при этом равна $n\gamma_0$), то в дальнейшем она увеличивается, как видно из (110). Это приводит к тому, что ширина линии излучения всей системы оказывается порядка $n\gamma_0$ **) (вместо γ_0 для изолированной молекулы), а форма линии оказывается отличной от лоренцевской^{60, 62}. Наряду с уширением линии происходит сдвиг центра линии излучения (аналогичный лэмбовскому сдвигу). Этот сдвиг также определяется для всей системы молекул⁶⁴. Система уравнений (106)—(108) является нелинейной. Она не является полной, так как в ней средние $\hat{r}_i$ выражаются через корреляции. Уравнения для последних можно получить из (102). Таким образом, можно получить систему зацепляющихся друг за друга уравнений. Однако для слабозбужденных относительно положения равновесия состояний систему (107)—(108) можно линеаризовать. Рассмотрим случай $n_\gamma = 0$ (спонтанное излучение). В состоянии равновесия $r_{3i} = -1/2$; подставляя это значение в правые части (107)—(108), получаем

$$\frac{d}{dt} \langle r_i^\pm \rangle = \pm i\omega_0 \langle r_i^\pm \rangle - \sum_{i'} \frac{1}{2} \gamma_{ii'} \langle r_{i'}^\pm \rangle. \quad (111)$$

*) Здесь $\hat{R} = \sum_i \hat{r}_i$.

**) Или, точнее, порядка $R\gamma_0$ (где $R = \sqrt{\langle \hat{R}^2 \rangle}$).

Заметим, что в точности такая же система уравнений получается для средних значений операторов уничтожения и рождения $\langle a_i \rangle$ и $\langle a_i^\dagger \rangle$ системы осцилляторов. В то же время уравнения для средних значений координат гармонических осцилляторов совпадают (теорема Эренфэста) с классическими уравнениями. Таким образом, система (111), по существу, является классической системой уравнений. Рассмотрим случай двух молекул

$$\left. \begin{aligned} \dot{\hat{r}}_1^\pm &= \pm i\omega_0 \langle r_1^\pm \rangle - \frac{1}{2} \gamma_0 \langle r_1^\pm \rangle - \frac{1}{2} \gamma_{12} \langle r_2^\pm \rangle, \\ \dot{\hat{r}}_2^\pm &= \pm i\omega_0 \langle r_2^\pm \rangle - \frac{1}{2} \gamma_0 \langle r_2^\pm \rangle - \frac{1}{2} \gamma_{12} \langle r_1^\pm \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (111')$$

Решение этой системы имеет вид

$$\langle r_{1,2}^\pm \rangle = A_{1,2}^\pm e^{\pm i\omega_0 t - \frac{1}{2} \gamma_1 t} + B_{1,2}^\pm e^{\pm i\omega_0 t - \frac{1}{2} \gamma_2 t}, \quad (112)$$

где

$$\gamma_{1,2} = \gamma_0 \pm \gamma_{12} = \gamma_0 \left\{ 1 \pm \frac{3}{2} \frac{\sin ka}{ka} \pm \frac{3}{2} \frac{\cos ka}{(ka)^2} \mp \frac{3}{2} \frac{\sin ka}{(ka)^3} \right\}.$$

Задача об излучении возбужденного классического осциллятора в присутствии таких же невозбужденных осцилляторов решалась в работах ^{65, 66} в предположении $ka \gg 1^*$). Формулы (112) переходят при этом в соответствующие формулы работы ⁶⁵ (для случая двух осцилляторов в ⁶⁵ учтено также изменение частот излучения). Из (112) видно, что процесс релаксации происходит неэкспоненциально (сумма экспонент), что приводит к нелоренцевской форме линии.

В заключение этого параграфа отметим, что задача о релаксации из-за взаимодействия с полем излучения приобретает особое значение (в оптическом диапазоне) в связи с изобретением лазеров. При этом представляет интерес как спонтанное излучение ($\bar{n}_\nu = 0$), так и индуцированное ($\bar{n}_\nu \neq 0$). Индуцированное излучение здесь связано с двумя причинами. Во-первых, при $T \neq 0$ имеются отличные от нуля средние числа фотонов $\bar{n}_\nu(T)$ и, во-вторых, $\bar{n}_\nu \neq 0$ из-за поля накачки, которое, так же как и тепловое излучение, имеет непрерывный спектр. Результаты настоящего параграфа дают возможность решить задачу об учете релаксации из-за взаимодействия с излучением в системах типа лазера.

§ 9. РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯ В РЕАЛЬНЫХ РЕЗОНАТОРАХ

В результате взаимодействия электромагнитного поля с электронами стенок резонатора происходит релаксация поля к равновесному состоянию. Атомы и электроны стенок резонатора играют роль диссипативной подсистемы, поле в резонаторе играет теперь роль динамической подсистемы. В резонаторе конечных размеров поле обладает дискретным спектром (в отличие от поля в свободном пространстве). Вопросы квантовой теории затухания поля в резонаторе рассматривались в ряде работ ^{59, 67, 68}. Здесь мы применим результаты квантовой теории релаксации (§ 7) для исследования вопроса о затухании поля в резонаторе.

Гамильтониан системы «поле в резонаторе + электроны стенок резонатора» можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu} (\hat{P}_{\nu}^2 + \omega_{\nu}^2 \hat{Q}_{\nu}^2) + \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e_i e_k}{r_{ik}} - \sum_{\nu} \hat{Q}_{\nu} \sum_k \frac{e_k}{m_k c} (\mathbf{P}_k \mathbf{A}(k)).$$

*) В этих работах система осцилляторов является моделью системы ядер, излучающих γ -кванты в условиях, когда имеет место эффект Мессбауэра и взаимодействие через поле излучения можно в принципе наблюдать, несмотря на малость этого взаимодействия.

Здесь первая сумма представляет энергию поля излучения, вторая и третья суммы представляют нерелятивистскую энергию частиц, составляющих резонатор, последняя сумма есть энергия взаимодействия поля с частицами стенок резонатора. Вводя операторы уничтожения и рождения $\hat{a}_v$ и $\hat{a}_v^+$, мы можем гамильтониан взаимодействия переписать в виде

$$\hat{V} = - \sum_v (\hat{a}_v + \hat{a}_v^+) \hat{F}_v, \quad \hat{F}_v = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_v}} \sum_k \frac{e_k}{\hbar m_k c} (\mathbf{P}_k \mathbf{A}(k)). \quad (113)$$

Теперь мы можем воспользоваться формулами (93)–(96), где роль $\hat{v}_r$ играют $\hat{a}_v (\omega_r = -\omega_v)$ и $\hat{a}_v^+ (\omega_r = \omega_v)$, так как в представлении взаимодействия $a_v \sim e^{-i\omega_v t}$ и $a_v^+ \sim e^{i\omega_v t}$. Из (96) получаем для производной от среднего значения некоторого оператора $\hat{Q}$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{Q} \rangle = i \langle [\hat{E} + \hat{V}, \hat{Q}] \rangle + \sum_{vv'} \Phi_{vv'}^+ \langle \hat{a}_{v'} [\hat{Q}, \hat{a}_v^+] + [\hat{a}_{v'}, \hat{Q}] \hat{a}_v^+ + \\ + \sum_{vv'} \Phi_{vv'}^- \langle \hat{a}_v^+ [\hat{Q}, \hat{a}_{v'}] + [\hat{a}_v^+, \hat{Q}] \hat{a}_{v'} \rangle, \end{aligned} \quad (114)$$

где

$$\Phi_{vv'}^\pm = \pi \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\mp \omega_v + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | F_v | \alpha' \rangle \langle \alpha' | F_{v'} | \alpha \rangle P_{\alpha'} \Delta(\omega_v - \omega_{v'}), \quad (115)$$

и если стенки резонатора находятся в состоянии термодинамического равновесия, то согласно (95)

$$\Phi_{vv'}^+ = \Phi_{v'v}^- e^{-\hbar\omega_v/kT}. \quad (116)$$

Из выражений (114) можно, в частности, найти уравнения для самих величин $\langle a_v \rangle$ и $\langle a_v^+ \rangle^*$ (в отсутствие внешних сил)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle a_v \rangle &= -i\omega_v \langle a_v \rangle - \sum_{v'} \gamma_{vv'} \langle a_{v'} \rangle, \\ \frac{d}{dt} \langle a_v^+ \rangle &= i\omega_v \langle a_v^+ \rangle - \sum_{v'} \gamma_{vv'} \langle a_{v'}^+ \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

где

$$\gamma_{vv'} = \Phi_{vv'}^- - \Phi_{v'v}^+ = \Phi_{vv'}^- (1 - e^{-\hbar\omega_v/kT}). \quad (118)$$

В уравнениях (117) предположено, что частоты ω_v достаточно велики и поэтому не учтен сдвиг частот, связанный с оператором $\hat{V}$. Однако следует иметь в виду, что такой сдвиг, вообще говоря, имеет место. Таким образом, учет взаимодействия с диссипативной системой приводит не только к релаксации, но и к сдвигу собственных частот системы. Из уравнений (117) видно, что учет диссипации приводит к тому, что несвязанные между собой в отсутствие затухания осцилляторы поля оказываются связанными из-за наличия затухания. Однако эта связь имеет место только

*) Напомним, что $\hat{Q}_v = \sqrt{\hbar/2\omega_v} (\hat{a}_v + \hat{a}_v^+)$, $\hat{P}_v = \hat{Q}_v = i \sqrt{\hbar\omega_v/2} (\hat{a}_v^+ - \hat{a}_v)$; энергия v -го собственного колебания равна $\hat{H}_v = \frac{1}{2} \hbar\omega_v (\hat{a}_v^+ \hat{a}_v + \hat{a}_v \hat{a}_v^+)$ и отличны от нуля перестановки $[\hat{a}_v, \hat{a}_v^+] = 1$.

для достаточно близких частот. Это видно из формул (115). Здесь $\Phi_{vv'}^\pm$ существенно отличны от нуля, если

$$\omega_v - \omega_{v'} \ll \frac{1}{\tau_c} = \omega^*, \quad (119)$$

где τ_c — время корреляции системы частиц, составляющих стенки резонатора. Неравенство (119) имеет место, в частности, для вырожденных частот резонатора. В теории резонаторов коэффициент γ_{vv} обычно обозначают через $\frac{1}{2} \omega_v / Q$, где Q называется добротностью резонатора для заданного типа колебаний. Как видно из проведенного анализа, затухание колебаний в резонаторе, вообще говоря, определяется не только добротностью, но и коэффициентами $\gamma_{vv'}$ ($v \neq v'$)*. С аналогичной, по существу, ситуацией мы встретились в предыдущем параграфе. Там было показано, что затухание системы молекул происходит взаимозависимо и, вообще говоря, не пропорционально числу частиц.

Используя уравнения (114), мы можем определить затухание энергии v -го осциллятора

$$\langle H_v \rangle = \hbar \omega_v \left(\langle n_v \rangle + \frac{1}{2} \right),$$

где

$$\hat{n}_v = \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v.$$

Из уравнений (114) находим

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v \rangle = - \sum_{v'} \gamma_{vv'} \left(\langle \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_{v'} \rangle - \frac{\delta_{vv'}}{e^{\hbar \omega_v / kT} - 1} \right) - \sum_{v'} \gamma_{vv'} \left(\langle \hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v \rangle - \frac{\delta_{vv'}}{e^{\hbar \omega_v / kT} - 1} \right).$$

Как видно из этого выражения, для чисел заполнения, вообще говоря, не получается замкнутой системы уравнений (это соответствует тому обстоятельству, что при наличии вырождения несправедливо уравнение баланса). В том же случае, когда имеет место

$$\gamma_{vv'} = \gamma_{vv} \delta_{vv'},$$

получаем

$$\frac{d \langle n_v \rangle}{dt} = -2\gamma_{vv} (\langle n_v \rangle - n_v^0),$$

где

$$n_v^0 = \frac{1}{e^{\hbar \omega_v / kT} - 1}$$

— равновесное значение $\langle \hat{n}_v \rangle$, соответствующее температуре диссипативной системы. Таким образом, энергия собственного колебания затухает по закону

$$\langle H_v \rangle = \hbar \omega_v \left(\langle n_v \rangle + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega_v \left(n_v^0 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_v (\langle n_v(0) \rangle - n_v^0) e^{-2\gamma_{vv} t},$$

где $\langle \hat{n}_v(0) \rangle$ — среднее значение $\langle \hat{n}_v \rangle$ в момент $t = 0$.

В заключение этого параграфа отметим, что проведенное выше рассмотрение затухания системы осцилляторов является достаточно общим и применимо не только к полям в резонаторах, но и к любой системе осцилляторов, энергия взаимодействия которых с диссипативной подсистемой имеет вид (113).

*) Последние связаны с взаимным сопротивлением резонатора (см., например, ⁶⁹).

§ 10. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

Результаты общей теории, изложенной в § 7, могут быть применены для рассмотрения релаксации спинов ядер, взаимодействующих с кристаллической решеткой (или, вообще говоря, с молекулами вещества). Такое рассмотрение было проведено в работе ⁵⁵, в которой обосновывались ранее выведенные феноменологически уравнения Блоха ⁷⁰.

Решетка (или молекулярное окружение) является диссипативной подсистемой, а ядерные спины — динамической подсистемой. Такая релаксация спинов носит название спин-решеточной, в отличие от спин-спиновой, при которой происходит обмен энергией между спинами (а не между спинами и решеткой). Мы сейчас не будем повторять полностью рассмотрение ⁵⁵, а приведем вывод уравнений Блоха для случая системы спинов $1/2$, взаимодействующих с решеткой. Из этого вывода будет ясен характер предположений, сделанных в ⁵⁵.

Гамильтониан системы ядер, взаимодействующих с решеткой, имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma \hbar \mathbf{H} \sum_i \hat{\mathbf{I}}_i + \hbar \hat{F} - \gamma \hbar \sum_i (h_z(i) \hat{I}_{zi} + h^-(i) \hat{I}_i^+ + h^+(i) \hat{I}_i^-), \quad (120)$$

где внешнее магнитное поле

$$\mathbf{H} = kH_0 + \mathbf{H}_1(t) \quad (H_1(t) \ll H_0),$$

$\hat{\mathbf{I}}_i$ — оператор спина i -го ядра, $\hat{I}^\pm = I_{iz} \pm iI_{iy}$, $\hbar \hat{F}$ — энергия решетки; последний член в (120) представляет энергию взаимодействия ядер с решеткой, $\mathbf{h}(i)$ — магнитное поле решетки в месте нахождения i -го ядра ($h^\pm = h_x \pm ih_y$), γ — гиромагнитное отношение. Заметим, что для спинов $1/2$ энергия взаимодействия (120) является наиболее общим выражением. Как мы уже отметили в § 8, любой линейный эрмитовский оператор может быть разложен по операторам спина $1/2$; энергия взаимодействия (120) как раз и представляет такое разложение (где $\mathbf{h}(i)$ — некоторое эффективное магнитное поле). Операторы $\hat{I}_{zi}$, $\hat{I}_i^\pm$ можно отождествить с введенными в § 7 операторами $\hat{v}_i^r$ (см. (92)), оператору $\hat{I}_{zi}$ соответствует частота $\omega_r = 0$, а операторам $\hat{I}_i^\pm$ — частоты $\pm \omega_0 = \mp \gamma H_0$. Из формул (93)–(96) получаем уравнения движения для среднего значения спинного оператора $\langle \hat{Q} \rangle^*$

$$\frac{d\langle \hat{Q} \rangle}{dt} = -i\gamma \sum_i \langle [\mathbf{H}_i, \hat{Q}] \rangle + \sum_{r,s,i,i'} \Phi_{ii'}^{rs} \langle \hat{I}_{ii'}^s [\hat{Q}, \hat{I}_i^r] + [\hat{I}_i^s, \hat{Q}] \hat{I}_i^r \rangle; \quad (121)$$

здесь r, s принимают значения $+$, $-$ и 0 ($\hat{I}_z \equiv \hat{I}^0$),

$$\Phi_{ii'}^{\pm} = \pi\gamma^2 \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\omega_0 + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | h^-(i) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | h^+(i') | \alpha \rangle P_{\alpha'} = \Phi_{i'i}^{\mp} e^{h\omega_0/\hbar T}, \quad (122)$$

$$\Phi_{ii'}^{00} = \pi\gamma^2 \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | h_z(i) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | h_z(i') | \alpha \rangle P_{\alpha'}, \quad (123)$$

$$\Phi_{ii'}^{\pm\pm} = \pi\gamma^2 \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\pm\omega_0 + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | h^\pm(i) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | h^\pm(i') | \alpha \rangle P_{\alpha'} \Delta(2\omega_0), \quad (124)$$

$$\Phi_{ii'}^{0\pm} = \pi\gamma^2 \sum_{\alpha\alpha'} \delta(\pm\omega_0 + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | h_z(i) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | h^\pm(i') | \alpha \rangle P_{\alpha'} \Delta(\omega_0) = \Phi_{i'i}^{\pm 0} e^{\pm \frac{\hbar\omega_0}{\hbar T}}. \quad (125)$$

*) Мы для простоты не рассматриваем сдвиги уровней, связанные с Γ в (96).

Если вместо $\hat{Q}$ в уравнение (121) подставить операторы $\hat{I}_i^r$, то нетрудно видеть, что получающиеся уравнения связывают спин i -го ядра со спинами других ядер (с индексом i'). Таким образом, релаксация отдельных спинов не происходит, вообще говоря, независимым образом—имеет место некоторая когерентность. Как видно из формул (122)—(125), эта когерентность связана с корреляциями между эффективными полями решетки в разных точках i и i' . Если пренебречь этими корреляциями, что, очевидно, можно сделать для достаточно разреженного газа, то получится замкнутая система уравнений для спина i -го ядра. Если сделать еще предположение о том, что не выполнено неравенство

$$\omega_0 \ll \omega^*, \quad (126)$$

то коэффициентами (124) и (125) можно пренебречь. В этом приближении нетрудно получить уравнения Блоха

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{I} \rangle = \gamma \langle \mathbf{I} \times \mathbf{H} \rangle - \mathbf{i} \frac{I_x}{T_2} - \mathbf{j} \frac{I_y}{T_2} - \mathbf{k} \frac{I_z - I_0}{T_1}, \quad (127)$$

где

$$\left. \begin{aligned} T_1^{-1} &= 2(\Phi_{ii}^{+-} + \Phi_{ii}^{+}) = \Phi_{ii}^{+-}(1 + e^{\hbar\omega_0/kT}), \\ T_2^{-1} &= \frac{1}{2} T_1^{-1} + \Phi_{ii}^{00}; \quad I_0 = \frac{1}{2} \text{th} \frac{\hbar\omega_0}{2kT}. \end{aligned} \right\} \quad (128)$$

Уравнения Блоха (127), как видно из вывода их, справедливы для не очень сильных внешних переменных полей

$$H_1(t) \ll H_0 \quad \text{и} \quad \gamma_1 H_1(t) \ll \omega^*.$$

При достаточно сильных внешних полях нужно учитывать зависимость релаксационных коэффициентов Γ_{mkl_n} (и, следовательно, T_1 и T_2) от амплитуды поля H_1 . Такая зависимость следует из общих формул § 7. Рассмотрение возникающих при этом нелинейных эффектов проводится в работах ^{71-73, 57, 58}.

§ 11. РЕЛАКСАЦИЯ В ФЕРРО- И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

В опытах по ферромагнитному резонансу обычно интересуются релаксацией однородной прецессии намагниченности, или, вообще говоря, поведением однородной прецессии в присутствии внешнего переменного поля. Релаксация однородной прецессии может происходить по многим причинам. Одним из механизмов релаксации является взаимодействие однородной прецессии намагниченности (спиновая волна с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$) со спиновыми волнами с $\mathbf{k} \neq 0$ (см. обзор ⁷⁴). Другим возможным механизмом является взаимодействие с фононами ⁷⁴. Мы для определенности рассмотрим сейчас релаксацию, связанную с взаимодействием спиновых волн. Такое взаимодействие имеет место вследствие того, что только при бесконечно малых амплитудах спиновых волн последние являются нормальными координатами системы. Учет конечности амплитуды спиновых волн приводит к их взаимодействию. Гамильтониан системы взаимодействующих спиновых волн, находящихся в переменном поперечном магнитном поле H_x, H_y (и в постоянном магнитном поле H_0 , направлен-

) Это следует из зависимости от F_α величины $P(E_\alpha)$ в состоянии термодинамического равновесия. Вообще же можно утверждать, что $kT/\hbar \gg \omega^$ (см. также ⁵⁸).

ном вдоль оси z), можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar \omega_0 a_0^+ a_0 - \frac{1}{2} (\hbar^{-} \hat{a}_0^+ + \hbar^+ \hat{a}_0) + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} [\Phi_{12,3} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_3 \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} + \text{сопр.}] + \\ & + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} [\Phi_{12,34} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_3^+ \hat{a}_4 \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} + \Phi_{1,234} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_3^+ \hat{a}_4 \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} + \text{сопр.}], \end{aligned} \quad (129)$$

где $\omega(\mathbf{k})$ — частота спиновой волны с волновым вектором $\mathbf{k}$, $\hbar^\pm = (H_x \pm iH_y) \sqrt{2\mu M_0 V}$, μ — магнетон Бора, $M_0 V$ — магнитный момент насыщения, $\hat{a}$, $\hat{a}^+$ — операторы уничтожения и рождения магнонов; коэффициенты Φ приведены в ⁷⁴. Операторы уничтожения и рождения магнонов с $\mathbf{k} = 0$, связаны с поперечными компонентами полного магнитного момента соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_x + i\hat{M}_y &= \sqrt{2\mu M_0 V} \hat{a}^+, \\ \hat{M}_x - i\hat{M}_y &= \sqrt{2\mu M_0 V} \hat{a}. \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

Далее будем считать, что все спиновые волны ($\mathbf{k} \neq 0$) находятся в состоянии равновесия и представляют собой диссипативную подсистему, роль динамической подсистемы играет однородная прецессия. Первые два члена в (129) представляют гамильтониан динамической подсистемы, третий член — гамильтониан диссипативной подсистемы. Энергия взаимодействия динамической подсистемы с диссипативной получается из гамильтониана взаимодействия в (129) выделением членов, пропорциональных $\hat{a}_0$ и $\hat{a}_0^+$:

$$V = \hat{a}_0 \sum_s \hat{F}_s^+ + \hat{a}_0^+ \sum_s \hat{F}_s^-. \quad (131)$$

Мы не будем приводить здесь все операторы $\hat{F}_s^\pm$, укажем только на примере способ их получения. Так из первой суммы члены, пропорциональные $\hat{a}_0$, имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{F}_1^+ &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \Phi_{12,0} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \delta_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_2}, \\ \tilde{F}_2^+ &= \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \Phi_{02,3}^* \hat{a}_2 \hat{a}_3^+ \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}, \\ \tilde{F}_3^+ &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \Phi_{10,3}^* \hat{a}_1 \hat{a}_3^+ \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}. \end{aligned} \right\} \quad (132)$$

Последние два члена можно объединить в

$$F_2^+ = \sum_{\mathbf{k}} (\Phi_{0\mathbf{k}, \mathbf{k}}^* + \Phi_{\mathbf{k}0, \mathbf{k}}) \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+.$$

Аналогично находим остальные $F_s^\pm$. Помимо членов (131), в энергии взаимодействия имеются члены, описывающие взаимодействие спиновых волн с $\mathbf{k} \neq 0$. Мы такие члены учитывать не будем, так как считаем, что спиновые волны ($\mathbf{k} \neq 0$) находятся в состоянии равновесия. Из гамильтониана (129), (131), используя (93) — (96), находим уравнения

движения для средних $\langle a_0^+ \rangle$, $\langle a_0 \rangle \equiv \langle a_0^- \rangle$

$$\frac{d\langle a^\pm \rangle}{dt} = \pm i\omega_0 \langle a^\pm \rangle \mp \frac{i}{2\hbar} \hbar^\pm - \frac{1}{T} \langle a^\pm \rangle, \quad (133)$$

где

$$T^{-1} = \Phi^{-+} (1 - e^{-\hbar\omega_0/kT})$$

и

$$\Phi^{-+} = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\alpha\alpha's} \delta(\omega_0 + \omega_{\alpha'\alpha}) \langle \alpha | F_s^+ | \alpha' \rangle \langle \alpha' | F_s^- | \alpha \rangle P_{\alpha'}. \quad (134)$$

Вычисление коэффициентов Φ^{-+} производится аналогично вычислению релаксационных коэффициентов в случае взаимодействия с полем излучения (§ 8). Запишем, например, в явном виде вклад в Φ^{-+} , связанный с $F_1^\pm$ (132):

$$\begin{aligned} \Phi_{(1)}^{-+} = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega_0 - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{-\mathbf{k}}) \langle \bar{n}_{\mathbf{k}} \bar{n}_{-\mathbf{k}} | \Phi_{12,0} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{-\mathbf{k}}^+ | \bar{n}_{\mathbf{k}} - 1; \bar{n}_{-\mathbf{k}} + 1 \rangle \times \\ \times \langle \bar{n}_{\mathbf{k}} - 1; \bar{n}_{-\mathbf{k}} + 1 | \Phi_{12,0}^* \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{-\mathbf{k}} | \bar{n}_{\mathbf{k}}; \bar{n}_{-\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned}$$

где $\bar{n}_{\mathbf{k}}$ — средние значения чисел заполнения в состоянии равновесия

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{k})/kT} - 1}.$$

Явный расчет релаксационных коэффициентов был проведен в ⁷⁴. Уравнения (133) представляют собой искомые уравнения движения для однородной прецессии или согласно (130) для поперечного магнитного момента M_x , M_y в присутствии поперечного магнитного поля. Следует отметить, что такими уравнениями можно пользоваться при достаточно малых значениях M_x , M_y и соответственно при не очень сильных полях $H_{x,y}$. При некотором критическом значении поля $H_{x,y}$ начинается экспоненциальный рост чисел заполнения $n_{\mathbf{k}}$ спиновых волн, что приводит к нарушению равновесия в системе спиновых волн ⁷⁵⁻⁷⁷.

Рассмотрение релаксации в антиферромагнетике проводится аналогичным образом ^{78,79}. Только теперь наличие двух подрешеток приводит к необходимости включить в динамическую подсистему два сорта операторов уничтожения и рождения спиновых волн. В частности, энергия взаимодействия принимает вид

$$\hat{V} = \sum_{i=1,2} \hat{a}_i \sum_s \hat{F}_{si}^+ + \sum_{i=1,2} \hat{a}_i \sum_s \hat{F}_{si}^-.$$

Учет взаимодействия спиновых волн, аналогичного рассмотренному выше, приводит к независимой релаксации $\langle a_1^\pm \rangle$, $\langle a_2^\pm \rangle$. Связь между релаксациями $\langle a_{1,2}^\pm \rangle$ появляется, если учесть «линейный» механизм взаимодействия спиновых волн — взаимодействие спиновых волн из-за наличия случайных неоднородностей в кристаллической структуре антиферромагнетика ⁷⁹. Учет такого взаимодействия для случая ферродиэлектрика был проведен в работе ⁸⁰.

ПРИЛОЖЕНИЕ

МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ И ОПИСАНИЕ КВАНТОВОГО СОСТОЯНИЯ

Квантовая теория является принципиально статистической теорией. Высказывания квантовой теории обычно носят вероятностный характер. Но вероятность и статистика имеют определенный смысл, если выделена та совокупность элементов, к которой эта статистика относится. Это обстоятельство особенно четко подчеркивалось Ман-

дельштамом⁸¹. Принимая его терминологию, будем называть совокупность элементов, над которой проводится статистическая обработка, статистическим коллективом, или ансамблем.

Важный вопрос состоит в том, как в квантовой теории выделяется соответствующий статистический коллектив. Статистический коллектив в квантовой теории есть совокупность одинаковых опытов (измерений), проведенных над объектом, находящимся в заданном квантовом состоянии. Измерение или опыт, вообще говоря, изменяет состояние объекта. Поэтому необходимо (для того чтобы не выходить из рамок данного ансамбля) после каждого измерения возвращать объект в исходное квантовое состояние или иметь дело с совокупностью объектов, находящихся в одном и том же квантовом состоянии. Измерение при этом производится один раз над каждым объектом. В возникающем таким образом ансамбле можно ввести распределение вероятностей того или иного результата измерения. Итак, для того чтобы в квантовой теории выделить ансамбль, нужно, во-первых, задать тип измерения, которое должно быть проведено над объектом, и, во-вторых, задать состояние объекта.

Состояния в квантовой теории подразделяют на «чистые» и «смешанные», или «смеси». Чистое состояние определяется волновой функцией. Распределение вероятностей некоторой величины q в ансамбле, возникающем при измерении этой величины, задается квадратом модуля волновой функции $\Psi(q)$ в q -представлении. Так, например, распределение вероятностей координаты электрона, находящегося в состоянии с волновой функцией $\Psi(x)$ (в ансамбле, возникающем при измерении координаты x), задается $|\Psi(x)|^2$. Для того чтобы получить распределение импульсов (в ансамбле, возникающем при измерении импульса электрона, находящегося в том же состоянии), нужно перейти в p -представление, что достигается разложением $\Psi(x)$ в ряд по собственным функциям оператора импульса $\hat{p}$

$$\Psi(x) = \sum_p \Phi(p) \Psi_p(x).$$

Совокупность коэффициентов $\Phi(p)$ и есть волновая функция в p -представлении, а $|\Phi(p)|^2$ дает распределение вероятностей импульсов. Следует иметь в виду, что при отдельном акте измерения электрон переходит из состояния $\Psi(x)$ в состояние с определенным значением координаты — $\delta(x-x_0)$ (или с определенным значением импульса $\Psi_p(x)$). (Поэтому, для того чтобы исследовать ансамбли данного состояния приходится производить измерения над серией идентичных объектов, находящихся в одном и том же состоянии, или каким-либо образом возвращать систему после каждого измерения в исходное состояние.) В общем случае переход из одного представления в другое осуществляется при помощи соответствующего унитарного преобразования

$$\Psi(q) = \hat{U} \Phi(Q). \quad (I)$$

Таким образом, наличие определенной волновой функции приводит к тому, что распределения вероятностей в разных ансамблях, возникающих при разных измерениях в данном чистом состоянии, связаны через унитарное преобразование

$$|\Psi(q)|^2 = |\hat{U} \Phi(Q)|^2, \quad |\Phi(Q)|^2 = |\hat{U}^{-1} \Psi(q)|^2.$$

Такая связь не имеет места для смешанных состояний, которые не описываются волновой функцией. Тот факт, что состояние не всегда может быть описано при помощи волновой функции, можно понять, если рассмотреть подсистему A некоторой системы $A + B$. Пусть система $A + B$ описывается волновой функцией

$$\Psi = \Psi(x_A, x_B),$$

где x_A и x_B — соответственно координаты подсистем A и B . Эта функция, вообще говоря, не разбивается на произведение волновых функций Ψ_A и Ψ_B

$$\Psi = \Psi_A \Psi_B \quad (II)$$

даже в том случае, когда системы A и B не взаимодействуют*). Это означает, что ни A , ни B не описываются волновыми функциями. (Более подробно см.⁸¹.)

Как описывается состояние квантовой системы в том случае, когда нет волновой функции? Такое описание нашел Нейман¹⁶. Смешанные состояния (так же как и чистые) можно единым образом описывать матрицей плотности. Введем матрицу плотности сначала для чистого состояния. Пусть волновая функция этого состояния $\Psi(q, t)$. Тогда,

*) Нетрудно показать, например, что волновая функция системы $A + B$ может отличаться от (II), если между этими системами имело место взаимодействие (столкновение), даже если в настоящий момент времени t они не взаимодействуют.

как известно, среднее значение некоторой величины, описываемой оператором $\hat{F}$, равно *)

$$\bar{F} = \int \Psi^*(q, t) \hat{F} \Psi(q, t) dq. \quad (\text{III})$$

Перейдем к другому представлению, характеризующемуся для определенности дискретным индексом n :

$$\Psi(q, t) = \sum_n a_n \Psi_n(q); \quad (\text{IV})$$

здесь $\Psi_n(q)$ — собственные функции некоторого эрмитовского оператора $\hat{A}$, описывающего некоторую физическую величину; a_n есть волновая функция в представлении этого оператора. Подставив (IV) в (III), находим выражение для среднего значения $\bar{F}$ в A -представлении

$$\bar{F} = \sum_{n'n} \sigma_{n'n} F_{nn'} = \text{Sp}(\hat{\sigma} \hat{F}) = \text{Sp}(\hat{F} \hat{\sigma}), \quad (\text{V})$$

где $\sigma_{n'n} = a_n^* a_{n'}$, выражение Sp означает сумму диагональных элементов матрицы («шпур»):

$$(\sigma F)_{n'n''} = \sum_n \sigma_{n'n} F_{nn''},$$

через $F_{nn'}$ обозначены матричные элементы оператора $\hat{F}$

$$F_{nn'} = \int \Psi_n^* \hat{F} \Psi_{n'} dq.$$

Матрица $\hat{\sigma}$ называется матрицей плотности (density matrix). Очевидно, что с помощью матрицы плотности можно получить ту же информацию что и с помощью волновой функции (когда последняя существует). По формуле (V) можно находить различные средние, а диагональные элементы матрицы плотности, как нетрудно видеть, дают распределение вероятностей величины $\hat{A}$. Отсюда, в частности, следует условие нормировки

$$\sum_n \sigma_{nn} = \text{Sp} \hat{\sigma} = 1.$$

С помощью матрицы плотности можно описывать и смеси. Пусть $\hat{F}$ — оператор, относящийся к подсистеме A системы $A+B$. Тогда матричные элементы $\hat{F}$, взятые с помощью собственных функций $\Psi_{nu} = \Psi_n(x_A) \Psi_u(x_B)$, имеют вид

$$F_{nu; n'u'} = F_{nn'} \delta_{uu'}, \quad (\text{VI})$$

где $\Psi_n(x_A)$ — собственные функции оператора $\hat{A}$, относящегося к подсистеме A , $\Psi_u(x_B)$ — собственные функции оператора $\hat{B}$ подсистемы B . Заметим, что использование собственных функций Ψ_{nu} в виде произведений собственных функций отнюдь не означает статистической независимости подсистем A и B . В самом деле, произвольную волновую функцию можно разложить в ряд по Ψ_{nu} , а последний, вообще говоря, не может быть представлен в виде произведения $\Psi_A \Psi_B$. Подставляя (VI) в (V) (это можно сделать, так как вся система $A+B$ находится в чистом состоянии), получаем

$$\bar{F} = \sum_{nn'u} \sigma_{n'u; nu} F_{nn'} = \sum_{nn'} \varrho_{n'n} F_{nn'} = \text{Sp}(\hat{\varrho} \hat{F}), \quad (\text{V}')$$

где $\varrho_{n'n} = \sum_u \sigma_{n'u; nu}$ есть по определению матрица плотности подсистемы A . Нетрудно видеть, что с помощью этой матрицы плотности можно находить все средние

*) Может возникнуть вопрос, в каком ансамбле берется среднее значение величины $\hat{F}$, которая может, в частности, быть функцией некоммутирующих операторов $\hat{q}$ и $\hat{p}$. Очевидно, что это не может быть ансамблем измерения p (или q). На самом деле этот ансамбль определяется измерениями величины F или, точнее, собственных значений этого оператора f , т. е.

$$\bar{F} = \sum w(f) f,$$

где $w(f)$ — вероятность того, что система в результате отдельного акта измерения перейдет в состояние с определенным значением f .

и распределения вероятностей в подсистеме A . Таким образом, смешанные состояния можно описывать матрицей плотности $\varrho_{nn'}$. Матрица плотности обладает следующими свойствами (см., например, ⁴⁵):

а) матрица плотности эрмитовская:

$$\varrho_{n'n} = \varrho_{nn'}^*$$

б) нормирована на единицу:

$$\text{Sp } \hat{\varrho} = 1;$$

в) диагональные элементы матрицы плотности, имеющие смысл вероятностей состояний $|n\rangle$,

$$\varrho_{nn} \geq 0;$$

г) $\text{Sp } \hat{\varrho}^2 \leq 1$,

где знак равенства имеет место для чистого состояния. Нетрудно также показать, что в чистом состоянии $\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}$. Из инвариантности величины (V')

$$\bar{F} = \text{Sp } \hat{\varrho} \hat{F}$$

для произвольного оператора $\hat{F}$ относительно унитарного преобразования $\hat{U}$ следует, что при таком преобразовании

$$\hat{\varrho} \rightarrow \hat{U} \hat{\varrho} \hat{U}^{-1} \quad (\text{VII})$$

(в то время как $\hat{F} \rightarrow \hat{U} \hat{F} \hat{U}^{-1}$).

Если пользоваться тензорной терминологией, то $\hat{\varrho}$ и $\hat{F}$ можно называть тензорами второго ранга, а волновую функцию вектором. (Роль различных систем координат играют различные представления.) Средние значения величины суть инварианты преобразования, или скаляры. Отсюда ясно, что в общем случае состояние должно представляться тензором второго ранга $\hat{\varrho}$, так как операторы $\hat{F}$ суть тензоры второго ранга и, следовательно, инварианты можно получать свертыванием этих тензоров с тензорами такой же размерности. Только в частных случаях $\hat{\varrho}$ может быть представлено в виде произведения двух векторов ($\varrho_{n'n} = a_{n'} a_n^*$).

Из выражения (VII) следует, что распределения вероятностей в различных ансамблях, возникающих при измерении различных величин, связаны соотношениями

$$\varrho'_{kk} = \sum_{n'} U_{kn} \varrho_{nn'} (U^{-1})_{n'h}, \quad \varrho_{nn} = \sum_{h, h'} (U^{-1})_{nh} \varrho_{hh'} U_{h'n}, \quad (\text{VIII})$$

которые заменяют соотношения (I), справедливые только для чистых состояний.

Если система находится в чистом состоянии, то измерение полного набора величин, характеризующего волновую функцию состояния, с достоверностью приводит к исходному состоянию, т. е. распределение вероятностей в таком ансамбле состоит из двух членов: 0 и 1. В смешанном состоянии аналогично полному набору величин можно ввести коммутирующие операторы $\hat{L}$, $\hat{M}$, $\hat{N}$ которые характеризуются тем, что в представлении, диагональном по этим величинам, матрица плотности диагональна. Измерение этих величин приводит к ансамблю, распределение вероятностей в котором полностью определяет матрицу плотности (так как недиагональных элементов нет*). Такое измерение будем называть полным измерением и соответствующий ансамбль — полным ансамблем. Как нетрудно видеть, полное измерение в частном случае чистого состояния переходит в измерение полного набора величин (В этом случае $\varrho'_{nn} = \varrho_{nn}$, так как $\hat{\varrho}^2 = \hat{\varrho}$.) Можно сказать, что чистое состояние отличается от смешанного тем, что в чистом состоянии всегда имеется ансамбль, распределение вероятностей в котором состоит из двух членов: 0 и 1.

Рассмотрим теперь изменение матрицы плотности во времени. Если замкнутая система находилась в какой-то момент времени в чистом состоянии, то она все время будет находиться в чистом состоянии, а изменение во времени волновой функции описывается уравнением Шредингера. Нетрудно убедиться, что матрица плотности такого чистого состояния подчиняется уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \hat{\mathcal{H}} \equiv [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\varrho}],$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ — гамильтониан системы.

Покажем, что в замкнутой системе матрица плотности смешанного состояния также подчиняется этому уравнению. Для этого достаточно предположить, что имеется

*) В общем случае распределение вероятностей в одном ансамбле не дает возможности определить матрицу плотности (так же как и волновую функцию)

более общая система $A+B$, включающая данную подсистему A как часть (подсистемы A и B не взаимодействуют) и эта система $A+B$ находится в чистом состоянии. Тогда

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{A+B}}{\partial t} = [\hat{\mathcal{H}}_A + \hat{\mathcal{H}}_B, \hat{\rho}_{A+B}].$$

Взяв шпур по индексам B от правой и левой частей уравнения, без труда получаем

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}], \quad (\text{IX})$$

где $\hat{\rho} = \text{Sp}_B \hat{\rho}_{A+B}$ — матрица плотности системы A и опущен индекс A в $\hat{\mathcal{H}}_A$. Уравнение (IX) мы будем называть уравнением Неймана (см. ¹⁶).

При описании изменения квантового состояния с помощью уравнения (IX) предполагается, что операторы физических величин от времени не зависят, а вся зависимость от времени содержится в матрице плотности. Такое описание или представление называется шрёдингеровским. Зависимость от времени матрицы плотности в этом представлении можно записать в виде

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}(0) e^{i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}t}. \quad (\text{X})$$

Обе записи (IX) и (X) эквивалентны. Другое возможное представление — гейзенберговское. В этом представлении вся зависимость от времени переносится на операторы:

$$\hat{F}(t) = e^{i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}t} \hat{F}(0) e^{-i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}t}, \quad (\text{XI})$$

а матрица плотности от времени не зависит. Существует представление, «промежуточное» между шрёдингеровским и гейзенберговским, — представление взаимодействия. Пусть гамильтониан системы $\hat{\mathcal{H}}$ можно разбить на две части *)

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}.$$

В представлении взаимодействия операторы зависят от времени как гейзенберговские операторы с гамильтонианом $\hat{\mathcal{H}}_0$

$$\hat{F}_{\text{вз}} = e^{i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}_0 t} \hat{F}(0) e^{-i\hbar^{-1}\hat{\mathcal{H}}_0 t},$$

а матрица плотности зависит от времени, как в шрёдингеровском представлении с гамильтонианом $\hat{V}_{\text{вз}}$:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{\text{вз}}}{\partial t} = [\hat{V}_{\text{вз}}, \hat{\rho}_{\text{вз}}]. \quad (\text{XII})$$

Конечно, вопрос о том, каким представлением пользоваться в каждом конкретном случае, решается исключительно соображениями удобства и простоты. В остальных все три представления совершенно равноправны.

Примечания при корректуре. 1. Здесь предполагается, что имеет место случай, описываемый формулой (24), когда $\frac{\delta E}{\hbar} \gg \omega^*$ (δE характеризует энергетический масштаб неоднородности матрицы плотности).

2. Формулы (88) и (88') справедливы при условии $\omega_r + \omega_s \ll kT/\hbar$. Это условие следует из условия $\omega_r + \omega_s \ll \omega^*$ только при выполнении неравенства (24) (где роль δE играет kT). При этом, если $kT < \delta_0 E$, то играет роль ω^* ; если же $\delta_0 E > kT$, то $\frac{kT}{\hbar} > \omega^*$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. ter Haar, Rev. Mod. Phys. 27, 289 (1955) (см. перевод: УФН 59, 619 (1956)).
2. L. Van Hove, Physica 21, 517 (1955).
3. L. Van Hove, Physica 23, 441 (1957).
4. L. Van Hove, Physica 25, 268 (1959).

*) Конечно, такое разбиение произвольно и каждый раз определяется характером задачи.

5. R. Brout, I. Prigogine, *Physica* 22, 621 (1956).
6. I. Prigogine, R. Balescu, *Physica* 25, 281 (1959); I. Prigogine, S. Ono, *Physica* 25, 171 (1959); I. Prigogine E. Henin, *J. Math. Phys.* 1, 349 (1960); E. Henin, P. Resibois, F. Andrews, *J. Math. Phys.* 2, 68 (1961).
7. Proceedings of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics (Held in Brussels, August 27—31, 1956), Interscience Publishers, New York, 1958.
8. Н. Н. Боголюбов, *ЖЭТФ* 16, 691 (1946).
9. P. und T. Ehrenfest, *Phys. Zs.* 8, 311 (1907); см. также *Encyclopädie d. math. Wiss.*, Bd. 4.
10. R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1938.
11. Н. Винер, *Кибернетика*, М., Изд. «Сов. радио», 1958.
12. У. Росс Эшби, *Введение в кибернетику*, М., ИЛ., 1959.
13. O. Klein, *Zs. Phys.* 72, 767 (1931).
14. W. M. Elsasser, *Phys. Rev.* 52, 387 (1937).
15. S. Golden, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* 33, 1479 (1960).
16. J. von Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, 1932.
17. H. Poincaré, *Acta Math.* 13, 67 (1890).
18. С. Чандрасекар, *Стохастические проблемы в физике и астрономии*, М., ИЛ, 1947.
19. M. Lax, *Rev. Mod. Phys.* 32, 25 (1960).
20. М. А. Леонтович, *ЖЭТФ* 5, 211 (1935).
21. M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, Interscience Publishers, London, 1958.
22. W. Pauli, *Festschrift zum 60. Geburtstag A. Sommerfelds*, Hirzel, Leipzig, 1928, стр. 30.
23. L. Landau, *Zs. Phys.* 45, 430 (1927).
24. F. Bloch, *Phys. Zs.* 29, 58 (1928).
25. С. В. Вонсовский, *ЖТФ* 16, 908 (1946).
26. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 33, 1338 (1960).
27. Л. Ландау и Е. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.—Л., Гостехиздат, 1948.
28. Л. Больцман, *Лекции по теории газов*, М., Гостехиздат 1953.
29. P. M. Mathews, I. I. Shapiro, D. L. Falkoff, *Phys. Rev.* 120, 1 (1960).
30. N. Dresden, *Rev. Mod. Phys.* 33, 265 (1961).
31. E. A. Uehling, G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* 43, 552 (1933).
32. M. Born, H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. A* 188, 10 (1946); 189, 103, 190, 455 (1947).
33. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 14, 180 (1946); 15, 72 (1946).
34. E. G. D. Cohen, T. H. Berlin, *Physica* 26, 717 (1960).
35. H. Grad, *Hand. d. Phys.*, Bd. 12, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
36. H. B. Hollinger, C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 33, 1386 (1960).
37. P. L. Auer, S. Tamor, *J. Chem. Phys.* 33, 1426 (1960).
38. С. Чепмен и Т. Каулинг, *Математическая теория неоднородных газов*, М., ИЛ, 1960.
39. И. Э. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, М., Физматгиз, 1961.
40. Н. Н. Боголюбов, К. П. Гуров, *ЖЭТФ* 17, 614 (1947).
41. В. П. Силин, А. А. Рухадзе, *Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред*, М., Госатомиздат, 1961.
42. Б. Давыдов, *ЖЭТФ* 16, 105 (1946).
43. M. I. Klein, *Physica* 22, 569 (1956).
44. Р. Л. Стратонович, *ЖЭТФ* 28, 547 (1955).
45. U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* 29, 74 (1957).
46. Ta-You Wu and Dominique Rivier, *Helv. Phys. Acta* 34, 661 (1961).
47. W. Kohn, J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* 108, 590 (1957); 109, 1892 (1958).
48. E. N. Adams, *Phys. Rev.* 120, 675 (1960).
49. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80, 580 (1950).
50. J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 34, 1207 (1961).
51. В. Гайтлер, *Квантовая теория излучения*, 2-е изд; М., ИЛ, 1956.
52. В. М. Файн, *ЖЭТФ* 42, 1075 (1962).
53. A. Sher, H. Primakoff, *Phys. Rev.* 119, 178 (1960).
54. В. Н. Генкин, *физ. тв. тела* 4, 3381 (1962).
55. R. K. Wangsness, F. Bloch, *Phys. Rev.* 89, 728 (1952).
56. F. Bloch, *Phys. Rev.* 102, 104 (1955).
57. F. Bloch, *Phys. Rev.* 105, 1206 (1957).
58. P. S. Hubbard, *Rev. Mod. Phys.* 33, 249 (1961).
59. В. М. Файн, *Изв. вузов (Радиофизика)* 2, 167 (1959).

60. R. H. Dicke, Phys. Rev. **93**, 99 (1954).
61. В. В. Файн, ЖЭТФ **32**, 607 (1957).
62. В. М. Файн, УФН **64**, 273 (1958).
63. М. А. Иткина, В. М. Файн, Изв. вузов (Радиофизика) **1** (3), 30 (1958).
64. В. М. Файн, ЖЭТФ **36**, 798 (1959).
65. М. И. Подгорецкий, И. И. Ройзен, ЖЭТФ **39**, 1473 (1960); Препринт, ОИЯИ, Р-546 (1960).
66. Ч. Музикарж, ЖЭТФ **41**, 1168 (1961).
67. J. Weber, Phys. Rev. **90**, 977 (1953); **94**, 211; 215 (1954).
68. I. R. Senitzky, Phys. Rev. **115**, 227 (1959), **119**, 670 (1960).
69. В. Б. Штейншлейгер, Явления взаимодействия волн в электромагнитных резонаторах, М., Оборонгиз, 1955.
70. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
71. A. G. Redfield, Phys. Rev. **98**, 178 (1955).
72. К. Томита, Progr. Theor. Phys. **19**, 541 (1958).
73. Б. Н. Провоторов, ЖЭТФ **41**, 1582 (1961).
74. А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов, УФН **71**, 534; **72**, 1 (1960).
75. H. Suhl, J. Appl. Phys. **29**, 416 (1958).
76. Ферриты в нелинейных сверхвысокочастотных устройствах, М., ИЛ, 1961.
77. Л. Н. Булаевский, В. М. Файн, Г. И. Фрейдман, ЖЭТФ **39**, 516 (1960); Л. Н. Булаевский, Изв. вузов (Радиофизика) **4**, 639 (1961).
78. В. Н. Генкин, В. М. Файн, ЖТФ **41**, 1522 (1961).
79. В. Н. Генкин, В. М. Файн, Изв. вузов (Радиофизика) **5**, 1115 (1962).
80. A. M. Clogston, H. Suhl, L. R. Walker, P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **4**, 129 (1956).
81. Л. И. Мандельштам, Полн. собр. трудов, т. 5, М., Изд.-во АН СССР, 1950, стр. 347.
82. А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, М., ИЛ, 1955.
83. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1951.
84. Л. Бриллюэн, Наука и теория информации. М., Физматгиз, 1960.