

Ю. М. Белоусов

МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ
Применение для спиновых систем

МФТИ - 2017

Оглавление

Глава 1. Матрица плотности	5
1.1. Определение матрицы плотности	5
1.2. Свойства матрицы плотности	11
1.3. Эволюция во времени. Уравнение Лиувилля	13
1.4. Уравнение для матрицы плотности в координатном представлении	15
1.5. Равновесная матрица плотности	17
Глава 2. Примеры применения матрицы плотности	21
2.1. Матрица плотности частицы со спином $1/2$	21
2.2. Прецессия поляризации спина	22
2.3. Эффективный (спиновый) гамильтониан	24
Глава 3. Функция Вигнера	28
3.1. Функция Вигнера	28
3.2. Некоторые свойства преобразования Фурье	31
3.3. Уравнение Мойала для функции Вигнера	34
Глава 4. Смешанные и запутанные состояния	36
4.1. Принцип суперпозиции и матрица плотности	36
4.2. Сепарабельные и запутанные состояния (entangled states)	38
4.3. Критерий сепарабельности	41
4.4. Состояние Вернера	42
Глава 5. Неприводимые тензорные операторы	45
5.1. Оператор момента импульса, собственные состояния	45
5.2. Углы Эйлера и матрица поворота	48
5.3. Сложение моментов. Коэффициенты Клебша–Гордана	50
5.4. Понятие неприводимого тензорного оператора	57
5.5. Операции с неприводимыми тензорными операторами	61
5.6. Теорема Вигнера–Эккарта	63

5.7. Мультиполи состояния	69
5.8. Эквивалентные операторы и эффективный гамильтониан	70
Глава 6. Релаксационные уравнения для матрицы плотности	76
6.1. Разложение по ортогональным операторам	76
6.2. Представление взаимодействия для матрицы плотности	79
6.3. Приведенная матрица плотности	81
6.4. Релаксационные уравнения для матрицы плотности. Необратимость во вр	
6.5. Обобщенное кинетическое уравнение. (Generalized Master Equation)	88
6.6. Основное кинетическое уравнение и уравнения Блоха	96
6.7. Уравнение Горини-Коссаковского - Линдблада-Сударшана (GKLS)	101
Глава 7. Уравнения Вангснесса-Блоха	105
7.1. Спиновое обменное взаимодействие и обменный гамильтониан	105
7.2. Релаксационные уравнения в случае спин-обменного рассеяния	108
Глава 8. Метод моментов	115
8.1. Спектральная форма сигнала	115
8.2. Моменты основных линий	118
8.3. Секулярные взаимодействия. Метод семиинвариантов (кумулянтов)	120
8.4. Тензор релаксации при наличии диффузии	123
Глава 9. Эффекты резонанса в спиновых системах	129
9.1. Сведение задачи к двухуровневой. Представление взаимодействия	129
9.2. Операторы эффективного спина $\hat{\tau}_z(t)$ и $\hat{\tau}_\pm(t)$. . .	132
9.3. Поведение поляризации спина в условиях резонанса	134
Глава 10. ALC резонанс в спиновых системах	138
10.1. Пересечение уровней энергии сверхтонкой структуры в парамагнитной с	
10.2. Элементы теории возмущений для двух близких уровней энергии	142
10.3. Поведение поляризации спина при пересечении уровней	145

Глава 1

Матрица плотности

1.1. Определение матрицы плотности

Пусть система находится в некотором состоянии $|\Psi\rangle$, которое можно представить в виде суперпозиции состояний, составляющих дискретный базис $|n\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad (1.1)$$

полагая, что можно выбрать какой-либо дискретный базис $|n\rangle$:

$$\bar{f} = \sum_{n,n'} \langle n' | c_n^* \hat{f} c_n | n \rangle = \sum_{n,n'} c_n^* c_n \langle n' | \hat{f} | n \rangle = \sum_{n,n'} f_{n'n} c_n^* c_n. \quad (1.2)$$

В формуле (1.2) произведение коэффициентов разложения (параметров, определяющих состояние в данном базисе) можно рассматривать как матрицу. Обозначим ее так:

$$\rho_{nn'} = c_n c_{n'}^*, \quad (1.3)$$

тогда определение (1.2) переписется в виде следа произведения матрицы оператора и новой матрицы (1.3):

$$\bar{f} = \sum_{n,n'} f_{n'n} \rho_{nn'} \equiv \sum_{n,n'} \rho_{nn'} f_{n'n} = \text{Tr} \hat{f} \hat{\rho}_c, \quad (1.4)$$

где введен новый оператор:

$$\hat{\rho}_c : \quad \rho_{nn'} = \langle n | \hat{\rho}_c | n' \rangle. \quad (1.5)$$

Учтем, что произведение векторов состояния в “обратном” порядке (вектор *кет* слева от вектора *бра*) представляет собой оператор, и перепишем определение оператора $\hat{\rho}_c$ в другом виде:

$$\hat{\rho}_c = \sum_{n,n'} c_n c_{n'}^* |n\rangle \langle n'| = \sum_n c_n |n\rangle \sum_{n'} c_{n'}^* \langle n'| = |\Psi\rangle \langle \Psi|. \quad (1.6)$$

Действительно, для введенного таким образом оператора получаем

$$\langle n | \hat{\rho}_c | n' \rangle = \sum_{k,k'} c_k c_{k'}^* \langle n' | k \rangle \langle k' | n \rangle = \sum_{k,k'} c_k c_{k'}^* \delta_{n',k} \delta_{k',n} = c_n c_{n'}^*.$$

Заметим, что выполняется условие нормировки состояния:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Введенная нами матрица $\hat{\rho}_c$ эрмитова, действительно:

$$\hat{\rho}_c^\dagger = \sum_{n,n'} (c_n c_{n'}^*)^* (|n\rangle \langle n'|)^\dagger = \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} |n'\rangle \langle n| = \hat{\rho}_c. \quad (1.7)$$

Видно, что след матрицы оператора $\hat{\rho}_c$ равен единице:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \hat{\rho}_c &= \sum_{n,n',n''} \langle n'' | c_n c_{n'}^* | n \rangle \langle n' | n'' \rangle = \sum_{n,n',n''} c_n c_{n'}^* \delta_{n'',n} \delta_{n',n''} = \\ &= \sum_{n,n'} c_n c_{n'}^* \delta_{n,n'} = \sum_n |c_n|^2 = 1, \end{aligned} \quad (1.8)$$

соответственно диагональные матричные элементы определяют *вероятности* обнаружения системы в данном собственном состоянии.

Если квантовая система может быть описана вектором состояния $|\Psi\rangle$, говорят, что она *находится в чистом состоянии*. Для замкнутых систем такая ситуация имеет место всегда *по определению*. Введенная выше матрица (1.3) называется *матрицей плотности* чистого состояния, а оператор (1.5) – соответственно *оператором плотности* или *статистическим оператором*, который удовлетворяет условию чистого состояния:

$$\hat{\rho}_c^2 = (|\Psi\rangle \langle \Psi|)^2 = |\Psi\rangle (\langle \Psi | \Psi \rangle) \langle \Psi| = |\Psi\rangle \langle \Psi| = \hat{\rho}_c. \quad (1.9)$$

Вообще говоря, для чистого состояния введение матрицы плотности совершенно не обязательно, поскольку приводит к переписыванию привычных выражений в другом виде. Однако ситуация радикально изменяется, если мы рассматриваем *незамкнутую систему* или *статистический ансамбль* одинаковых систем. В этом случае систему (ансамбль) уже нельзя описать вектором состояния. Представим себе ансамбль *совершенно одинаковых* замкнутых систем. Мы понимаем, что состояние *каждой* системы задается вектором состояния $|\Psi\rangle$. В собственных состояниях этой системы определен полный набор квантовых чисел, однако само состояние может быть и несобственным, а некоторой суперпозицией (1.1), где n обозначает полный набор величин, определяющих собственное состояние системы. Иными словами, в данном состоянии $|\Psi\rangle$ значения физических величин, вообще говоря, не определены, а получаются в результате измерений с *определенными* вероятностями $|c_n|^2$.

Соответственно каждая система в рассматриваемом ансамбле *одинаковых* систем тоже может находиться в своем состоянии:

$$|\Psi^{(a)}\rangle = \sum_n c_n^a |n\rangle, \quad \sum_n |c_n^a|^2 = 1 \quad (1.10)$$

с некоторой вероятностью w_a , уже не имеющей отношения к чисто квантовым свойствам системы, а определяемой *способом создания* (приготовления) данной системы в ансамбле. Если мы теперь зададимся вопросом: чему равно среднее значение данной физической величины *по ансамблю*?, то должны будем усреднить выражение (1.2) по всему ансамблю, т.е. просуммировать средние значения данной величины в *каждой системе* ансамбля

$$\overline{f}_a = \langle \Psi^{(a)} | \hat{f} | \Psi^{(a)} \rangle \quad (1.11)$$

с вероятностью w_a существования системы в данном состоянии в ансамбле:

$$\overline{f}_{\text{ans}} = \sum_a w_a \overline{f}_a = \sum_a w_a \langle \Psi^{(a)} | \hat{f} | \Psi^{(a)} \rangle, \quad \sum_a w_a = 1. \quad (1.12)$$

Подставим в определение (1.12) разложение вектора $|\Psi^{(a)}\rangle$ по

собственным состояниям (1.10):

$$\bar{f}_{\text{ans}} = \sum_a w_a \sum_{n,n'} c_{n'}^{a*} c_n^a \langle n' | \hat{f} | n \rangle. \quad (1.13)$$

Поскольку все системы ансамбля *совершенно одинаковы*, это означает, что матричный элемент оператора $\langle n' | \hat{f} | n \rangle = f_{n'n}$ не зависит от индекса суммирования по системам ансамбля, но зависит только от состояния, в котором находится данная система, и его можно вынести из-под знака суммирования по ансамблю:

$$\bar{f}_{\text{ans}} = \sum_{n,n'} \langle n' | \hat{f} | n \rangle \sum_a w_a c_{n'}^{a*} c_n^a = \sum_{n',n} f_{n'n} \rho_{nn'} = \text{Tr}(\hat{f} \hat{\rho}).$$

Здесь введено обозначение для матрицы плотности ансамбля систем (подсистем):

$$\rho_{nn'} = \sum_a w_a c_{n'}^{a*} c_n^a, \quad (1.14)$$

Соответственно

$$\hat{\rho} = \sum_{n,n'} \sum_a w_a c_{n'}^{a*} c_n^a |n\rangle \langle n'|.$$

Вычислим, как и в случае чистого состояния, след матрицы (1.14):

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} = \sum_a w_a \sum_n |c_n^a|^2 = \sum_a w_a = 1. \quad (1.15)$$

Здесь мы учли условие нормировки состояния каждой системы в ансамбле и вновь получили условие (1.8). Заметим, что *все диагональные* матричные элементы матрицы неотрицательны: $\rho_{nn} \geq 0$.

Вычислим теперь квадрат матрицы (1.14):

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{a,a'} \sum_{n,n'} \sum_{m,m'} w_a w_{a'} c_{n'}^{a*} c_n^a c_m^{a'*} c_m^{a'} |n\rangle \langle n'| |m\rangle \langle m'|.$$

Поскольку состояния в *различных системах ансамбля* ортого-

нальны $\langle n' | m \rangle = \delta_{n'm}$, получаем

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^2 &= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m,m'} c_m^{a*} c_n^a c_{m'}^{a*} c_m^a |n\rangle \langle m'| = \\ &= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m'} c_n^a c_{m'}^{a*} |n\rangle \langle m'| \sum_m |c_m^a|^2 = \\ &= \sum_a w_a^2 \sum_{n,m'} c_{m'}^{a*} c_n^a |n\rangle \langle m'| \neq \rho.\end{aligned}$$

Возьмем след от квадрата матрицы плотности:

$$\text{Tr} \rho^2 = \sum_a w_a^2 \sum_n |c_n^a|^2 = \sum_a w_a^2 \leq 1. \quad (1.16)$$

Равенство выполняется в единственном случае, только когда для одной какой-то подсистемы $w_{a_0} = 1$, а для всех остальных $w_{a \neq a_0} = 0$.

Как видим, при определении различных физических величин ансамбль систем можно теперь рассматривать как одну систему, находящуюся в некотором состоянии, которое, однако, нельзя выразить в виде суперпозиции (1.1), и поэтому оно не может быть определено в виде некоторого вектора. Действительно, при исследовании системы мы получаем не просто собственные значения с определенными *квантовыми вероятностями*, но еще с вероятностями *статистическими*, определяющими вклад данной системы в ансамбль. Такие состояния называют *смешанными*, их следует описывать матрицей плотности, которую *всегда* можно представить в виде

$$\hat{\rho} = \sum_a w_a |\chi_a\rangle \langle \chi_a|, \quad (1.17)$$

где $|\chi_a\rangle$ – собственные состояния подсистем – суперпозиции (1.10). Если все $w_a = 0$ за исключением одного, приходим к представлению матрицы плотности для чистого состояния (1.6).

Смешанные состояния возникают и при рассмотрении незамкнутых систем, т.е. подсистем некоторых систем. Естественно, в общем случае рассматриваемая подсистема взаимодействует со всей системой, однако вектор состояния *полной* системы

можно всегда представить в виде суперпозиции состояний *двух не взаимодействующих* систем: интересующей нас подсистемы и остальной части полной системы. Обозначим состояния подсистемы латинскими буквами $|n\rangle$, а состояния остальной части системы – греческими $|\alpha\rangle$, тогда состояние *всей* системы можно записать в виде

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha} |n\rangle |\alpha\rangle. \quad (1.18)$$

Пусть теперь нам нужно определить значение какой-либо величины f , описывающей подсистему, тогда этой величине соответствует оператор, действующий *только на состояния подсистемы*. Однако среднее значение данного оператора мы должны взять *по состояниям всей системы*:

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle = \sum_{n',\alpha',n,\alpha} c_{n'\alpha'}^* c_{n\alpha} \langle \alpha' | \langle n' | \hat{f} | n \rangle | \alpha \rangle = \\ &= \sum_{n',n} \langle n' | \hat{f} | n \rangle \sum_{\alpha',\alpha} c_{n'\alpha'}^* c_{n\alpha} \langle \alpha' | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Во второй сумме формулы (1.19) стоит скалярное произведение ортогональных векторов, поэтому ее можно рассматривать как усреднение коэффициентов суперпозиции (1.18) по состояниям части системы *внешней*, по отношению к подсистеме. В результате такого усреднения остается матрица, зависящая только от состояний подсистемы:

$$\rho_{n,n'} = \sum_{\alpha} c_{n'\alpha}^* c_{n\alpha}, \quad (1.20)$$

которую теперь можно также рассматривать как матрицу оператора $\hat{\rho}$ по состояниям подсистемы:

$$\rho_{n,n'} = \langle n | \hat{\rho} | n' \rangle.$$

Соответственно перепишем выражение (1.19) с помощью так введенной *матрицы плотности подсистемы*:

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \langle \hat{f} \rangle = \sum_{n',n} \langle n | \hat{f} | n' \rangle \langle n' | \hat{\rho} | n \rangle = \\ &= \sum_n \langle n | \hat{f} \left(\sum_{n'} |n'\rangle \langle n'| \right) \hat{\rho} | n \rangle \equiv \text{Tr}(\hat{f} \hat{\rho}). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Здесь мы воспользовались свойством полноты системы состояний:

$$\sum_{n'} |n'\rangle \langle n'| = \hat{I}.$$

Как из формулы (1.20), так и из определения (1.21) легко получить, что

$$\text{Tr} \rho = \sum_{n, \alpha} |c_{n\alpha}|^2 = 1, \quad (1.22)$$

и для $\hat{f} = 1$:

$$\langle 1 \rangle = 1 = \text{Tr} \rho \hat{1} = \text{Tr} \rho.$$

1.2. Свойства матрицы плотности

Сформулируем полученные результаты в виде общей сводки свойств матрицы плотности.

1. Матрица плотности эрмитова:

$$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}, \quad \text{т.е.} \quad \rho_{n'n} = \rho_{nn}^*. \quad (1.23)$$

Из эрмитовости матрицы плотности следует действительность диагональных матричных элементов ρ_{nn} .

2. След матрицы плотности равен единице:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} = 1. \quad (1.24)$$

3. Эрмитова матрица плотности всегда может быть приведена к диагональному виду с помощью некоторого унитарного преобразования \hat{S} :

$$\rho_n \delta_{nn'} \equiv w_n \delta_{nn'} = \sum_{kk'} S_{kn} \rho_{kk'} S_{k'n'}^+. \quad (1.25)$$

Следовательно, оператор $\hat{\rho}$ *всегда* можно представить в диагональной форме:

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu} \rho_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu|. \quad (1.26)$$

4. Матрица плотности положительно определена. Это следует из требования неотрицательности среднего значения оператора с неотрицательными собственными значениями. Действительно, рассмотрим среднее значение оператора $\hat{\rho}$ в произвольном состоянии системы $|\chi\rangle$. В силу эрмитовости матрицы плотности ее среднее значение должно быть действительной величиной. Выбрав диагональное представление (1.26), получаем:

$$\langle\chi|\hat{\rho}|\chi\rangle = \sum_{\nu} \rho_{\nu} \langle\chi|\nu\rangle \langle\nu|\chi\rangle = \sum_{\nu} \rho_{\nu} |\langle\nu|\chi\rangle|^2 \geq 0. \quad (1.27)$$

Из этого свойства следует физический смысл диагональных матричных элементов. Поскольку рассмотренный оператор выделяет определенное состояние системы (подсистемы), его среднее значение имеет смысл вероятности обнаружения системы в данном состоянии, следовательно, диагональные матричные элементы матрицы плотности имеют смысл *вероятности* нахождения системы в чистом состоянии $|k\rangle$, т.е.

$$\rho_{kk} = w_k. \quad (1.28)$$

Соответственно $\text{Tr}\rho = \sum_k w_k = 1$ есть полная вероятность нахождения системы в каком-либо из всех возможных ортогональных состояний.

5. Свойство 3) с учетом свойств 2) и 4) приводит к важному следствию:

$$\begin{aligned} \sum_n \rho_{nn}^2 &= \sum_n w_n^2 \leq \left(\sum_n w_n \right)^2 = \\ &= \left(\sum_n \rho_{nn} \right)^2 = (\text{Tr}\rho)^2 = 1. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Понимая, что левую часть соотношения (1.29) можно записать в представлении, когда матрица плотности недиагональна, получаем обобщение:

$$\text{Tr}(\hat{\rho})^2 = \sum_{nn'} |\rho_{nn'}|^2 \leq 1. \quad (1.30)$$

Равенство выполняется только в единственном случае, когда система находится в *чистом состоянии*.

6. Среднее значение любой физической величины, которой соответствует оператор \hat{f} , определяется следом этого оператора и матрицы плотности системы:

$$\bar{f} = \text{Tr } \hat{f} \hat{\rho} \equiv \text{Tr } \hat{\rho} \hat{f}. \quad (1.19 a)$$

Величина (1.30), таким образом, имеет очень важное значение для характеристики системы, поэтому имеет свое обозначение:

$$\text{Tr}(\hat{\rho})^2 = \mu \quad - \quad \text{параметр чистоты}. \quad (1.31)$$

В квантовой механике большую роль играют амплитуды перехода между различными состояниями. Например, пусть система находится в состоянии $|\psi\rangle$, тогда амплитуда перехода в состояние $|\varphi\rangle$ есть скалярное произведение этих двух состояний, соответственно вероятность перехода из исходного состояния в другое есть квадрат модуля амплитуды перехода:

$$w_{\psi \rightarrow \varphi} = |\langle \psi | \varphi \rangle|^2.$$

Как помним, матрица плотности чистого состояния определяется простой формулой (1.6), поэтому для вероятности перехода можно записать:

$$\begin{aligned} w_{\psi \rightarrow \varphi} &= \langle \psi | \varphi \rangle (\langle \psi | \varphi \rangle)^* = \langle \psi | (|\varphi\rangle\langle\varphi|) | \psi \rangle = \\ &= \text{Tr} |\varphi\rangle\langle\varphi| |\psi\rangle\langle\psi| = \text{Tr} \left(\rho_{\varphi} \rho_{\psi}^+ \right). \end{aligned} \quad (1.32)$$

Для определения вероятности перехода (1.32) есть свой термин *fidelity*.

1.3. Эволюция во времени. Уравнение Лиувилля

Уравнение, определяющее временную эволюцию матрицы плотности, получим, выбрав для *определенности* для нее вид в ансамбле подсистем (некогерентной смеси) (1.14), указав явную

зависимость состояний от времени:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_a w_a |\psi_a(t)\rangle \langle \psi_a(t)|. \quad (1.33)$$

Вспомним, что изменение состояния во времени определяется оператором эволюции, и перепишем выражение (1.33) в виде

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \sum_a w_a U(t) |\psi_a(t_0)\rangle \langle \psi_a(t_0)| U^\dagger(t) = \\ &= U(t) \left(\sum_a w_a |\psi_a(t_0)\rangle \langle \psi_a(t_0)| \right) U^\dagger(t) = U(t) \hat{\rho}(t_0) U^\dagger(t). \end{aligned} \quad (1.34)$$

Продифференцируем уравнение (1.34) по времени, подставим определение производных по времени для оператора эволюции и получим

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]. \quad (1.35)$$

Уравнение (1.35) называется *уравнением Лиувилля*. Оно эквивалентно уравнению Шредингера для вектора состояния.

Запишем теперь определение среднего значения какой-либо величины:

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \left(\hat{A} \hat{\rho}(t) \right) \equiv \text{Tr} \left(\hat{A} U(t) \hat{\rho}(t_0) U^\dagger(t) \right).$$

Вспоминая, что под знаком Tr операторы можно циклически переставлять, получим

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \left(U^\dagger(t) \hat{A} U(t) \hat{\rho}(t_0) \right) = \text{Tr} \left(\hat{A}_H(t) \hat{\rho}(t_0) \right), \quad (1.36)$$

где $\hat{A}_H(t)$ – оператор в представлении Гейзенберга.

Для консервативной системы, когда гамильтониан явно от времени не зависит, оператор эволюции имеет простой вид, и можно записать:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i\hbar^{-1} \hat{H} t} \hat{\rho}(t_0) e^{i\hbar^{-1} \hat{H} t}. \quad (1.37)$$

Если состояния, представляющие матрицу плотности, обладают определенной энергией (собственные состояния гамильтониана – решения стационарного уравнения Шредингера), получаем, что диагональные матричные элементы не зависят от времени, а недиагональные осциллируют с частотами перехода между соответствующими уровнями энергии:

$$\rho_{nk}(t) = \rho_{nk}(t_0)e^{i\hbar^{-1}(E_k - E_n)t} = \rho_{nk}(t_0)e^{i\omega_{kn}t}. \quad (1.38)$$

Среднее значение величины (1.36) теперь можно записать как

$$\langle A \rangle = \sum_{k,n} A_{kn} \rho_{nk}(t_0) e^{i\omega_{kn}t}. \quad (1.39)$$

В заключение этого параграфа полезно записать операторное уравнение (1.35) в виде системы уравнений в каком-либо определенном дискретном базисе:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{nk}}{\partial t} = \sum_m (H_{nm} \rho_{mk} - \rho_{nm} H_{mk}). \quad (1.40)$$

1.4. Уравнение для матрицы плотности в координатном представлении

Запишем уравнение Лиувилля (1.50) для матрицы плотности в координатном представлении, воспользовавшись методами теории представлений, широко используемой в квантовой механике:

$$\langle x | \hat{\rho}(t) | x' \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle x | \hat{H} \hat{\rho}(t) | x' \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle x | \hat{\rho}(t) \hat{H} | x' \rangle = 0. \quad (1.41)$$

Обозначим для краткости матричные элементы в координатном представлении:

$$\langle x | \hat{A} | x' \rangle \equiv A_{xx'}. \quad (1.42)$$

В обозначениях (1.42) уравнение (1.41) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{xx'}(t) + \frac{i}{\hbar} \sum_y H_{xy} \rho_{yx'} - \frac{i}{\hbar} \sum_y \rho_{xy} H_{yx'} = 0. \quad (1.43)$$

Для непрерывного базиса все суммы имеют смысл интегральных и поэтому заменяются интегралами, а матричные элементы представляются ядрами этих интегральных операторов. Следовательно, можно записать в координатном представлении:

$$\hat{H}(x)\rho(x, y) \equiv \int H(x, x')\rho(x', y)dx' = \sum_{x'} H_{xx'}\rho_{x'y}. \quad (1.44)$$

Иными словами, можно суммирование обозначить как

$$\sum_{x'} H_{xx'}\rho_{x'y} = \hat{H}(x)\rho(x, y). \quad (1.45)$$

Совершенно аналогично записывается это соотношение в “обратном” порядке:

$$\sum_y \rho_{xy}H_{yx'} = \hat{H}^{tr}(x')\rho(x, x', t). \quad (1.46)$$

Таким образом, уравнение Лиувилля в координатном представлении (1.43) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, x', t) + \frac{i}{\hbar}\hat{H}(x)\rho(x, x', t) - \frac{i}{\hbar}\hat{H}^{tr}(x')\rho(x, x', t) = 0. \quad (1.47)$$

Гамильтониан частицы с массой m в координатном представлении имеет дифференциальную форму:

$$\hat{H}(x) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad (1.48)$$

и в силу эрмитовости

$$\hat{H}^{tr}(x) = \hat{H}(x),$$

поэтому уравнение (1.47) можно переписать в форме дифференциального уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(x, x', t) - \frac{i\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \rho(x, x', t) + \\ + (U(x) - U(x')) \rho(x, x', t) = 0. \end{aligned} \quad (1.49)$$

1.5. Равновесная матрица плотности

Итак, мы видели, что матрица плотности позволяет описывать свойства ансамбля систем и, таким образом, имеет то же значение, что и вектор состояния в квантовой механике при описании замкнутых систем. Следовательно, матрица плотности должна содержать всю необходимую информацию с точки зрения статистической механики. Статистические свойства систем характеризуются такой важнейшей характеристикой, как *энтропия*, которая определяется как

$$S = - \sum_k w_k \ln w_k, \quad (1.50)$$

где w_k – вероятность нахождения системы в *состоянии* k . Поэтому, естественно, выполняются условия

$$\sum_k w_k = 1, \quad 0 \leq w_k \leq 1, \quad (1.51)$$

где суммирование ведется *по всем состояниям*.

Смысл энтропии состоит в том, что ее можно интерпретировать как некоторую меру *недостатка информации* о системе. В частности, если система находится в чистом состоянии $|\nu_0\rangle$, отлично от нуля только $w_{\nu_0} = 1$. В этом случае энтропия равна нулю: информация максимальна, т.е. полная с точки зрения (квантовой) механики.

Представим себе теперь ансамбль систем, которые с равными вероятностями находятся *во всех возможных* состояниях. В таком случае энтропия максимальна, поскольку мы обладаем минимальной информацией. Убедимся в этом, воспользовавшись методом неопределенных множителей Лагранжа, проварьировав выражение (1.50) при условии (1.51):

$$\sum_k (1 + \ln w_k + \lambda) \delta w_k = 0, \quad (1.52)$$

где λ – неопределенный множитель.

Поскольку каждая из вариаций δw_k независима, уравнение (1.52) удовлетворяется, если

$$\ln w_k = -(1 + \lambda).$$

Как видим, вероятность не зависит от состояния, мы не можем различить состояния систем в ансамбле, а поэтому не обладаем никакой информацией. Поскольку λ не зависит от состояния, энтропия с полученными вероятностями максимальна.

Поскольку вероятности удовлетворяют условию нормировки (1.51), в результате суммирования по всем состояниям получаем

$$\sum_k w_k = \sum_k e^{-(1+\lambda)} = e^{-(1+\lambda)} \Delta\Gamma = 1, \quad \text{или} \quad 1 + \lambda = \ln \Delta\Gamma, \quad (1.53)$$

где $\Delta\Gamma$ – число состояний в системе.

Вспомним теперь основные свойства матрицы плотности, рассмотренные в параграфе 1.2, а именно, свойство (1.27) и (1.25). Следовательно, можно выразить энтропию согласно определению (1.50) через матрицу плотности в *диагональном представлении*:

$$S = - \sum_{\nu} \rho_{\nu} \ln \rho_{\nu}. \quad (1.54)$$

Обратим внимание, что выражение (1.54) можно переписать, используя выражение (1.26):

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{\nu, \nu', \nu''} \langle \nu' | (\rho_{\nu} | \nu \rangle \langle \nu |) | \nu'' \rangle \langle \nu'' | (\ln \rho_{\nu} | \nu \rangle \langle \nu |) | \nu' \rangle = \\ &= - \text{Tr} \hat{\rho}_{\nu} \ln \hat{\rho}_{\nu}. \end{aligned}$$

Здесь $\hat{\rho}_{\nu}$ обозначает матрицу плотности, записанную в диагональном представлении.

Поскольку от диагонального представления всегда можно перейти к произвольному, запишем теперь определение энтропии через *оператор* $\hat{\rho}$ в общем виде:

$$S = -\text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}). \quad (1.55)$$

В дальнейшем будем использовать термины *матрица плотности* и *статистический оператор*.

Определим теперь вид статистического оператора в рассмотренном выше случае, когда все состояния ансамбля систем равновероятны. Проварьируем определение (1.55) при условии равенства единице следа оператора:

$$\text{Tr}(1 + \ln \hat{\rho} + \lambda) \delta \hat{\rho} = 0,$$

или

$$\hat{\rho} = \frac{1}{1 + \lambda} \quad - \quad c - \text{число.}$$

Зададим теперь дополнительные сведения об ансамбле систем. А именно, пусть ансамбль характеризуется *энергией*, которая согласно свойствам матрицы плотности *по определению* есть

$$\langle E \rangle = E = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{H}, \quad (1.56)$$

где \hat{H} – гамильтониан систем ансамбля.

Вновь потребуем максимума энтропии, но теперь еще при одном дополнительном условии (1.56):

$$\text{Tr}(1 + \ln \hat{\rho} + \lambda + \beta \hat{H}) \delta \hat{\rho} = 0.$$

Поскольку все вариации произвольны, получаем

$$\ln \hat{\rho} = -1 - \lambda - \beta \hat{H},$$

или

$$\hat{\rho} = e^{-(1+\lambda)} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (1.57)$$

Первая экспонента в формуле (1.57) может быть выражена через *статистическую сумму* из условия нормировки матрицы плотности $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = e^{1+\lambda} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = 1. \quad (1.58)$$

Выражение

$$\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = Z \quad (1.59)$$

называется *статистической суммой* ансамбля.

Можно теперь переписать выражение (1.57), используя определение (1.59):

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (1.60)$$

Оставшийся неопределенный параметр β находится из условия (1.56):

$$\langle E \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (1.61)$$

Таким образом, параметр β определяется величиной средней энергии. В термодинамическом пределе

$$\beta = \frac{1}{T}. \quad (1.62)$$

Здесь и далее мы измеряем температуру в единицах энергии (или полагаем постоянную Больцмана $k_B = 1$).

Упражнения

1. Двухуровневая подсистема (например, спиновая подсистема частицы со спином $s = 1/2$) может быть описана матрицей плотности ρ 2×2 . Любую матрицу 2×2 можно разложить по базисным матрицам, в качестве которых можно выбрать матрицы Паули σ_α и единичную матрицу I , т.е.

$$\rho = aI + b_\alpha \sigma_\alpha \equiv aI + (\mathbf{b}\boldsymbol{\sigma}).$$

Определить параметры разложения a , b_α . Какой физический смысл имеет вектор \mathbf{b} ? В каком случае состояние будет чистым?

Для решения задачи воспользоваться свойствами матрицы плотности, приведенными в §1.2.

2. Записать уравнение Лиувилля для матрицы плотности, описывающей спиновое состояние электрона, находящегося в однородном магнитном поле \mathcal{H}_0 .
3. Используя результаты предыдущего упражнения, получить уравнение, описывающее изменение во времени среднего значения магнитного момента электрона. Результат сравнить с классическим уравнением (??).
4. Положительный мюон обладает спином $s = 1/2$ и гиромангнитным отношением $\gamma_\mu \approx e/m_\mu c$. Определить $\rho(t)$ покоящегося мюона, помещенного в однородное магнитное поле $\mathcal{H}_0 \parallel z$, если в начальный момент времени среднее значение его спина было равно $\langle |\hat{s}| \rangle = \mathbf{P}/2$ (вектор \mathbf{P} называется поляризацией спина).
5. Покоящийся положительный мюон находится в однородном магнитном поле $\mathcal{H}_0 \parallel z$. Определить равновесную матрицу плотности спиновой подсистемы. Вычислить статистическую сумму.

Глава 2

Примеры применения матрицы плотности

2.1. Матрица плотности частицы со спином $1/2$

Рассмотрим примеры построения матрицы плотности и решения уравнения Лиувилля в одном простом, но важном случае: спина $s = 1/2$. В этом случае матрица плотности ρ имеет размерность 2×2 . Любую матрицу такого ранга можно представить в виде линейной комбинации матриц Паули, включая единичную (матрицы Паули представляют базис в пространстве матриц 2×2), поэтому имеем:

$$\hat{\rho} = a\hat{I} + \sum_i b_i \sigma_i. \quad (2.1)$$

Коэффициенты разложения a и b_i находятся из дополнительных условий. Прежде всего воспользуемся свойством $\text{Tr}\rho = 1$. Учитывая $\text{Tr}\sigma_i = 0$, получаем:

$$\text{Tr}\rho = a\text{Tr}\hat{I} + \sum_i b_i \text{Tr}\sigma_i = 2a, \quad \text{откуда} \quad a = \frac{1}{2}. \quad (2.2)$$

Среднее значение спина частицы называется *поляризацией* и обозначается вектором \mathbf{P} :

$$\langle \sigma_i \rangle = \text{Tr} \rho \sigma_i = P_i.$$

Запишем по определению:

$$\text{Tr} \rho \sigma_i = a\text{Tr} \hat{I} \sigma_i + \sum_k b_k \text{Tr} \sigma_k \sigma_i = \sum_k b_k \delta_{ik} = P_i, \quad (2.3)$$

откуда получаем

$$2b_i = P_i. \quad (2.4)$$

Окончательно можем записать:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \left(\hat{I} + \mathbf{P}\boldsymbol{\sigma} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1 - P_z \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

2.2. Прецессия поляризации спина

Получим теперь уравнение Лармора для прецессии спина $s = 1/2$ в однородном магнитном поле \mathbf{B} . Поскольку со спином обязательно связан магнитный момент, гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{B} = -\frac{1}{2}\hbar\gamma\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}. \quad (2.6)$$

Подставим полученное выражение для матрицы плотности (2.5) в уравнение Лиувилля (1.50) и получим:

$$\frac{i}{2}\boldsymbol{\sigma}\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} = \frac{1}{4}\gamma [(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{P}) - (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{P})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})]. \quad (2.7)$$

Правую часть выражения (2.7) удобно переписать в тензорной форме:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{P}) - (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{P})(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}) &\equiv \sigma_i B_i \sigma_k P_k - \sigma_i P_i \sigma_k B_k = \\ &= \sigma_i \sigma_k (B_i P_k - B_k P_i). \end{aligned}$$

Воспользуемся свойством матриц Паули $\sigma_i \sigma_k = \delta_{ik} + ie_{ikl}\sigma_l$ и получим:

$$\sigma_i \sigma_k (B_i P_k - B_k P_i) = ie_{ikl} (B_i P_k - B_k P_i) \sigma_l = 2i(\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{B} \times \mathbf{P}]).$$

Таким образом уравнение (2.7) принимает вид:

$$\frac{i}{2}\boldsymbol{\sigma}\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} = \frac{1}{2}i\gamma(\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{B} \times \mathbf{P}]).$$

Окончательно получаем уравнение, описывающее прецессию поляризации спина $s = 1/2$:

$$\frac{\partial\mathbf{P}}{\partial t} = \gamma[\mathbf{B} \times \mathbf{P}]. \quad (2.8)$$

Получим теперь решение уравнения (2.8):

$$P_i(t) = \text{Tr} \hat{\rho}(t) \sigma_i. \quad (2.9)$$

Формальное решение уравнения Лиувилля для матрицы плотности с гамильтонианом (2.6) имеет вид:

$$\hat{\rho}(t) = U(t) \hat{\rho}(0) U^\dagger(t) = e^{-i\omega(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})t/2} \hat{\rho}(0) e^{i\omega(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})t/2}, \quad (2.10)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор, направленный вдоль магнитного поля \mathbf{B} , а $\omega = \gamma B$ – частота прецессии магнитного момента в поле. В начальный момент матрица плотности определяется формулой (2.5) с начальной поляризацией $\mathbf{P}(0)$. В результате взятия следа получаем:

$$P_i(t) = \text{Tr} U(t) \sigma_k U^\dagger(t) \sigma_i P_k(0) = \text{Tr} \sigma_i(t) \sigma_k P_k(0), \quad (2.11)$$

где $\sigma_i(t) = U^\dagger(t) \sigma_i U(t)$ – оператор Паули в представлении Гейзенберга. Свойства матриц Паули позволяют представить оператор эволюции в виде:

$$e^{i\omega(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})t/2} = \cos \frac{\omega t}{2} + i(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) \sin \frac{\omega t}{2}, \quad (2.12)$$

поэтому получаем

$$\begin{aligned} \sigma_i(t) = & \sigma_i \cos^2 \frac{\omega t}{2} + \sin^2 \frac{\omega t}{2} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) \sigma_i (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) + \\ & + i \cos \frac{\omega t}{2} \sin \frac{\omega t}{2} [(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}), \sigma_i]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Воспользуемся коммутационными соотношениями для матриц Паули и преобразуем входящие в формулу (2.13) выражения, содержащие их:

$$[(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}), \sigma_i] = n_k [\sigma_k, \sigma_i] = i2e_{imk} \sigma_m n_k, \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) \sigma_i (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) = & [(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}), \sigma_i] (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) + \sigma_i (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})^2 = \\ = & i2e_{imk} \sigma_m n_k (\sigma_l n_l) + \sigma_i = \\ = & i2e_{imk} n_k n_l (\delta_{ml} + ie_{mlj} \sigma_j) + \sigma_i = 2n_j (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) - \sigma_i. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Подставим полученные выражения (2.14) и (2.15) в формулу (2.13) и получим:

$$\begin{aligned}\sigma_i(t) = & n_i(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}) + (\sigma_i - n_i(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n})) \cos \omega t + \\ & + e_{ikl} \sigma_k n_l \sin \omega t \equiv M_{ik}(t) \sigma_k.\end{aligned}\quad (2.16)$$

Итак, поляризация спина в момент времени t определяется тензором $M_{ik}(t)$, определенным формулой (2.16) и может быть записана в виде формулы:

$$P_i(t) = M_{ik}(t) P_k(0). \quad (2.17)$$

2.3. Эффективный (спиновый) гамильтониан

Поведение поляризации спина определяется, как правило, весьма слабыми взаимодействиями: сверхтонкими или, в “лучшем случае”, спин-орбитальными. Причем эти взаимодействия следует учитывать одновременно с кулоновскими, превосходящими сверхтонкие на 5 – 6 порядков. Поскольку непосредственно кулоновские взаимодействия не влияют на поведение спина нерелятивистской частицы, но оно зависит от состояния, в котором частица находится, при изучении поведения спина этот факт следует учитывать. Влияние кулоновского взаимодействия на поведение спинов частиц связано с тем, что обычно магнитные взаимодействия содержат наряду со спиновыми также и координатные переменные. Иными словами, гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{H}(q, s) = \hat{H}_0(q) + \hat{V}(q, s), \quad (2.18)$$

где q и s означают соответственно координатные и спиновые переменные. При этом $\hat{H}_0(q)$ – часть полного гамильтониана, действующего только на состояния системы в *конфигурационном пространстве* (на координатные переменные). Обычно эта часть гамильтониана содержит кулоновские взаимодействия. $\hat{V}(q, s)$ – определяется взаимодействиями, которые воздействуют на спиновые состояния (спиновые переменные), и включает по сути дела все магнитные взаимодействия. Эти взаимодействия *всегда* могут рассматриваться как малое возмущение к гамильтониану $\hat{H}_0(q)$.

Формально задача сводится к стационарной теории возмущений для вырожденного уровня энергии. Вырождение существует всегда по крайней мере по спиновым состояниям, которые невозмущенным гамильтонианом $\hat{H}_0(q)$ совершенно не определяются¹. Заметим, что спектр невозмущенного гамильтониана может быть вырожденным и по состояниям конфигурационного пространства (координатным переменным). Однако в *любом случае* в состояниях невозмущенного гамильтониана спиновые и координатные переменные разделены, поэтому можно записать:

$$|\psi^{(0)}(q, s)\rangle = |\psi(q)\rangle|s\rangle, \quad (2.19)$$

где $|s\rangle$ – вектор, описывающий спиновое состояние, например, для одной частицы это может быть состояние с определенной проекцией спина $|\chi\rangle = |s, m_s\rangle$.

Рассмотрим вначале случай дискретного невырожденного спектра гамильтониана $\hat{H}_0(q)|\psi_n(q)\rangle = \varepsilon_n^{(0)}|\psi_n(q)\rangle$. Согласно стандартной теории возмущений для полного гамильтониана следует определить правильные состояния нулевого приближения и поправки к уровню энергии (расщепление уровня) первого порядка, которые определяются, соответственно, собственными векторами и собственными значениями матрицы возмущения:

$$V_{nn}^{s's} = \langle s'|\langle\psi_n(q)|\hat{V}(q, s)|\psi_n(q)\rangle|s\rangle \equiv \langle s'|\hat{V}_n(s)|s\rangle, \quad (2.20)$$

где матричный элемент только по координатным переменным представляется спинным оператором:

$$\hat{V}_n(s) = \langle\psi_n(q)|\hat{V}(q, s)|\psi_n(q)\rangle \quad (2.21)$$

и обычно называется *спиновым гамильтонианом*. Эволюция спиновой подсистемы определяется именно этим оператором (2.21), что и послужило основанием для такого названия.

Легко видеть, что оператор (2.21) можно определить, воспользовавшись матрицей плотности чистого состояний координатной подсистемы, находящейся на уровне n -м энергии:

$$\hat{V}_n(s) = \text{Tr} \left(\hat{V}(q, s) \rho_n(q) \right). \quad (2.21a)$$

¹Исключение составляет кулоновское спин-обменное взаимодействие, которое не снимает в общем случае полностью вырождение по спиновым состояниям, но благодаря принципу Паули “связывает” спиновые и координатные состояния.

Рассмотрим теперь случай, когда спектр невозмущенного гамильтониана вырожден:

$$\hat{H}_0(q)|\psi_{n,m}(q)\rangle = \varepsilon_n^{(0)}|\psi_{n,m}(q)\rangle, \quad (2.22)$$

где индекс m определяет набор квантовых чисел (за исключением спиновых), по которым есть вырождение спектра. Постановка задачи теории возмущений остается прежней: нужно найти собственные векторы и собственные значения матрицы:

$$V_{nm',nm}^{s's} = \langle s'|\langle\psi_{nm'}(q)|\hat{V}(q,s)|\psi_{n,m}(q)\rangle|s\rangle \equiv V_{m's',ms}(n). \quad (2.23)$$

В этом случае малое возмущение “смешивает” спиновые и координатные переменные и спиновый гамильтониан в форме (2.21) теперь ввести не удастся. Однако и в этом случае можно ввести эффективный гамильтониан, т.е. оператор, который будет определять состояния (и их эволюцию) тех переменных, по которым вырожден спектр невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0(q)$. Введение такого оператора возможно, благодаря *разделению переменных* в нулевом приближении и поэтапному усреднению при вычислении матрицы возмущения. Как видно из формулы (2.23), при вычислении матрицы оператора возмущения $\hat{V}_0(q,s)$ можно сперва найти матрицу по координатным состояниям:

$$\langle\psi_{nm'}(q)|\hat{V}(q,s)|\psi_{n,m}(q)\rangle = \hat{H}_{n;m'm}(s), \quad (2.24)$$

которая все еще остается оператором, действующим только на спиновые состояния. Если теперь поставить в соответствие матрице по состояниям с квантовыми числами m некоторый оператор, он будет действовать теперь *на все* состояния, по которым вырожден спектр гамильтониана $\hat{H}_0(q)$. Процедура построения такого оператора зависит от конкретной системы и взаимодействия и часто связана с представлениями теории симметрии и, в частности, с теоремой Вигнера-Эккарта и неприводимыми тензорными операторами, которые позволяют ввести понятие *эквивалентных операторов*. Этот метод будет рассмотрен в специальной главе. Иногда эффективный гамильтониан удастся построить, не прибегая к понятиям теории симметрии. Такие простые примеры мы и рассмотрим в следующих параграфах.

Упражнения

1. Получите спиновый гамильтониан нерелятивистской частицы со спином $s = 1/2$ во внешнем магнитном поле. Магнитный момент частицы равен μ .
2. Получите спиновый гамильтониан электрона для водородоподобного атома, ядро которого имеет заряд Z и нулевой спин ($i = 0$).
3. Получите спиновый гамильтониан сверхтонкого взаимодействия в атоме водорода для $1s$ уровня энергии. Вычислите константу сверхтонкого взаимодействия.
4. Получите общий вид спинового гамильтониана сверхтонкого взаимодействия в атоме водорода для произвольного ns уровня энергии.
5. Получите спиновый гамильтониан сверхтонкого взаимодействия для атома водорода в $1s$ состояний во внешнем магнитном поле. Определите уровни энергии сверхтонкой структуры и найдите собственный состояния. Изобразите качественно графически схему уровней энергии.

Глава 3

Функция Вигнера

3.1. Функция Вигнера

Между классическим и квантовым описанием систем существует принципиальное отличие: вместо физических величин, задаваемых числовыми функциями, определены операторы, подчиняющиеся определенной алгебре. Физические величины определяются средними значениями соответствующих операторов. Принципиальное отличие заключается в том, что операторы между собой не всегда коммутируют, что означает невозможность одновременной измеримости соответствующих физических величин. В классической механике подобных проблем нет. Однако в 1932 году Е. Вигнер [3] открыл такое представление в квантовой механике, которое оказывается наиболее близким к классическим представлениям. Подход Вигнера затем в 1949 году был более полно развит Дж. Мойалом [4]. Представление, которое мы собираемся рассматривать, задается функцией Вигнера $W(q, p)$, где q и p – обобщенные координаты и импульс частицы (физические величины).

Запишем (одночастичную) матрицу плотности в координатном представлении, считая спектр дискретным:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n w_n \varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_n^*(\mathbf{r}'). \quad (3.1)$$

Как помним, диагональный элемент матрицы плотности в координатном представлении определяет вероятность обнаружить частицу в точке с координатой \mathbf{r} .

Совершенно аналогично в импульсном представлении диагональный элемент $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{p})$ определяет вероятность обнаружить

частицу со значением импульса \mathbf{p} . Установим связь между этими величинами.

Запишем матрицу плотности в импульсном представлении:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}') &= \sum_n w_n \varphi_n(\mathbf{p}) \varphi_n^*(\mathbf{p}') = \\ &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \mathbf{p}'\mathbf{r}')\right).\end{aligned}\quad (3.2)$$

Матрица плотности в координатном представлении удобна для вычисления средних значений функций координат:

$$\langle V \rangle_{\mathbf{r}} = Tr\left(\widehat{V}\rho\right) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) V(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

Импульсное представление удобно для вычисления средних значений функций импульсов (например, кинетической энергии):

$$\langle W \rangle_{\mathbf{p}} = Tr\left(\widehat{W}\rho\right) = \int (d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}) W(\mathbf{p}). \quad (3.4)$$

В классической механике такая задача решалась бы с помощью *одной* функции распределения в *фазовом* пространстве $F(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, которая имеет смысл плотности вероятности. Причем распределение вероятности в координатном пространстве определяется просто частичным интегрированием по импульсному пространству:

$$f(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (3.5)$$

а распределение вероятности в импульсном пространстве – соответственно интегрированием по координатной части фазового пространства:

$$f(\mathbf{p}) = \int F(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

Возникает естественное желание построить и в квантовой механике такую функцию распределения, которая бы удовлетворяла условиям (3.5) и (3.6). Для этого рассмотрим диагональные компоненты матрицы плотности в импульсном представлении

(3.2), которые определяют вероятности и соответствуют функции распределения. Поскольку искомая функция должна временно зависеть как от импульсов, так и от координат, проведем “частичное” преобразование Фурье в формуле (3.2), рассматривая формально матрицу плотности в координатном представлении как функцию переменных $(\mathbf{x} + \mathbf{x}')/2$ и $(\mathbf{x} - \mathbf{x}')/2$. Переходя затем к новым обозначениям $\mathbf{x}/2 \rightarrow \mathbf{r}$, $\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{u}$ и оставляя преобразование только по переменной \mathbf{u} , получаем функцию Вигнера:

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \int d\mathbf{u} \rho\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{u}}{2}\right) e^{-i\hbar^{-1}\mathbf{p}\mathbf{u}}. \quad (3.7)$$

Формула (3.7) обратима, и для матрицы плотности можно записать выражение через функцию Вигнера:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} W\left(\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r} + \mathbf{r}'}{2}\right) e^{i\hbar^{-1}\mathbf{p}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (3.8)$$

Убедимся, что функция Вигнера удовлетворяет необходимым условиям. Прежде всего проинтегрируем по импульсу:

$$\begin{aligned} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} W(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= \int d\mathbf{u} \rho\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{u}}{2}\right) \left(\int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-i\hbar^{-1}\mathbf{p}\mathbf{u}} \right) = \\ &= \int d\mathbf{u} \rho\left(\mathbf{r} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{u}}{2}\right) \delta(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = f(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Таким образом, получили, что первое условие (3.5) выполняется. Для проверки выполнения второго условия (3.6) проделаем выкладки в “обратном” порядке:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}) &= \rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right) = \\ &= \int d\mathbf{x} d\mathbf{u} \rho\left(\mathbf{x} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \mathbf{x} - \frac{\mathbf{u}}{2}\right) e^{-i\hbar^{-1}\mathbf{p}\mathbf{u}} = \int d\mathbf{x} W(\mathbf{p}, \mathbf{x}). \end{aligned}$$

При преобразовании интеграла мы сделали замену переменных:

$$\mathbf{r} = \mathbf{x} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \quad \mathbf{r}' = \mathbf{x} - \frac{\mathbf{u}}{2}.$$

Легко видеть, что введенная таким образом функция Вигнера $W(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ позволяет получать средние значения величин, зависящих только либо от координат, либо от импульсов. Нельзя получить правильный результат для функций, зависящих одновременно и от импульсов, и от координат. В этом нет ничего удивительного, поскольку координаты и импульс в квантовой механике связаны соотношением неопределенностей. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

3.2. Некоторые свойства преобразования Фурье.

Дальнейшее изложение материала в той или иной степени будет связано с преобразованием Фурье матрицы плотности, а также соответствующих операторов. Поэтому удобно вспомнить некоторые полезные соотношения. Для простоты будем рассматривать одномерное преобразование. Все результаты можно легко распространить на многомерный случай.

Пусть дано преобразование Фурье некоторой функции $f(x)$, т.е.¹

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{f}(k) e^{ikx} dk \quad (3.9)$$

и соответственно

$$\tilde{f}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int f(x) e^{-ikx} dx. \quad (3.10)$$

Продифференцируем выражение (5.19) по координате и получим

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int [ik \tilde{f}(k)] e^{ikx} dk.$$

Иными словами, мы можем формально установить соответствие:

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x) \longrightarrow ik \tilde{f}(k). \quad (3.11)$$

¹Мы здесь применяем так называемое симметричное преобразование Фурье, хотя в физике при переходе от координатного к импульсному представлению чаще всего используется несимметричное преобразование.

Умножим теперь выражение (5.19) на x :

$$xf(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{f}(k) x e^{ikx} dk. \quad (3.12)$$

Поскольку можно представить

$$x e^{ikx} = -i \frac{\partial}{\partial k} (e^{ikx}),$$

выражение (3.12) можно переписать как

$$xf(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \tilde{f}(k) \left(-i \frac{\partial}{\partial k} \right) e^{ikx} dk. \quad (3.13)$$

Беря интеграл по частям и считая значение подынтегральной функции на бесконечно удаленных пределах равным нулю, получаем

$$xf(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \left(i \frac{\partial}{\partial k} \tilde{f}(k) \right) e^{ikx} dk. \quad (3.14)$$

Следовательно, имеет место соответствие:

$$xf(x) \longrightarrow i \frac{\partial}{\partial k} \tilde{f}(k). \quad (3.15)$$

Можно сказать, если имеется некоторое выражение

$$\Phi \left(x, \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x), \quad (3.16)$$

его образ Фурье дается выражением

$$\Phi \left(i \frac{\partial}{\partial k}, ik \right) \tilde{f}(k). \quad (3.17)$$

Применим теперь полученные соотношения для матрицы плотности в координатном представлении и функции Вигнера. Действительно, как следует из формул (3.7) и (3.8), рассматриваемые функции связаны между собой преобразованием Фурье. Запишем указанные соотношения в одномерном случае в безразмерной форме, как и все остальное в этом параграфе, в момент времени $t = 0$:

$$W(q, p) = \int \rho \left(q + \frac{u}{2}, q - \frac{u}{2} \right) e^{-ipu} du \quad (3.18)$$

и обратное преобразование:

$$\rho(x, x') = \frac{1}{2\pi} \int W\left(\frac{x+x'}{2}, p\right) e^{ip(x-x')} dp. \quad (3.19)$$

Умножим соотношение (3.19) на x и занесем эту переменную под знак интеграла:

$$x\rho(x, x') = \frac{1}{2\pi} \int W\left(\frac{x+x'}{2}, p\right) x e^{ip(x-x')} dp. \quad (3.20)$$

Возникает соблазн поступить так же, как и в предыдущем случае: продифференцировать по p , а затем проинтегрировать по частям. Однако такая простая процедура в данном случае привела бы к ошибке, поскольку функция Вигнера зависит от q и p , следовательно, прежде чем дифференцировать, следует перейти от переменной x к *собственным* переменным. Согласно определению мы должны под интегралом сделать замену: $x = q + (x - x')/2$, после чего выполнить дифференцирование по импульсу p . Итак, перепишем соотношение (3.20) с учетом замечания:

$$\begin{aligned} x\rho(x, x') &= \frac{1}{2\pi} \int W\left(\frac{x+x'}{2}, p\right) \left(q + \frac{x-x'}{2}\right) e^{ip(x-x')} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int W(q, p) \left(q - \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p}\right) e^{ip(x-x')} dp. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Теперь в формуле (3.21) можно выполнить интегрирование по частям и получить искомое соотношение:

$$x\rho(x, x') \longrightarrow \left(q + \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p}\right) W(q, p). \quad (3.22)$$

Совершенно аналогично выглядит соотношение для второй переменной x' :

$$x'\rho(x, x') \longrightarrow \left(q - \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p}\right) W(q, p). \quad (3.23)$$

Выполним теперь дифференцирование матрицы плотности по координатам:

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho(x, x') = \frac{1}{2\pi} \int \frac{\partial}{\partial x} \left[W\left(\frac{x+x'}{2}, p\right) e^{ip(x-x')} \right] dp. \quad (3.24)$$

Вновь, учитывая связь переменной x с собственными переменными функции Вигнера $q = (x + x')/2$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[W \left(\frac{x + x'}{2}, p \right) e^{ip(x-x')} \right] &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} W(q, p) e^{ip(x-x')} + \\ + ip W(q, p) e^{ip(x-x')} &= \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} + ip \right) W(q, p) e^{ip(x-x')}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Подставляя полученное соотношение (3.25) в формулу (3.24), имеем

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho(x, x') \longrightarrow \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} + ip \right) W(q, p). \quad (3.26)$$

Дифференцирование по “штрихованной” переменной дает аналогичное соответствие:

$$\frac{\partial}{\partial x'} \rho(x, x') \longrightarrow \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} - ip \right) W(q, p). \quad (3.27)$$

3.3. Уравнение Мойала для функции Вигнера

Теперь можно получить уравнение Мойала для функции Вигнера. Очевидно, полученные соотношения (3.20) – (3.27) остаются справедливыми в произвольный момент времени t , поэтому уравнение Лиувилля–фон Ноймана для матрицы плотности в координатном представлении (см. формулу (1.49)) можно легко переписать для функции Вигнера.

Запишем уравнение (1.49), формально заменив соответствующие произведения и производные соотношениями (3.20) – (3.27). При этом оператор потенциальной энергии, будучи функцией оператора координаты, понимается, как обычно в квантовой механике, в смысле ряда Тейлора по степеням оператора. Имеем

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} W(q, p, t) &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} + ip \right)^2 - \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} - ip \right)^2 \right] W(q, p, t) + \\ + \left[U \left(q + \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) - U \left(q - \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) \right] W(q, p, t). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Первая квадратная скобка уравнения (3.28) сильно упрощается, поэтому

$$i \frac{\partial}{\partial t} W = i p \frac{\partial}{\partial q} W + \left[U \left(q + \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) - U \left(q - \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) \right] W. \quad (3.29)$$

Здесь для простоты опущены аргументы функции Вигнера.

Мы предполагаем, что функция потенциальной энергии может быть разложена в ряд Тейлора, следовательно,

$$U \left(q + \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U^{(n)}(q)}{n!} \frac{i^n}{2^n} \frac{\partial^n}{\partial p^n}. \quad (3.30)$$

Разность потенциальных энергий дает чисто мнимую функцию ²:

$$\begin{aligned} \left[U \left(q + \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) - U \left(q - \frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) \right] = \\ = i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U^{(2n+1)}(q)}{(2n+1)!} \frac{(-1)^n}{4^n} \frac{\partial^{2n+1}}{\partial p^{2n+1}}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Таким образом, уравнение Мойала (3.29) действительно, что соответствует уравнению для наблюдаемой величины.

Упражнения

1. Получить обратное преобразование (3.8).
2. Постройте функцию Вигнера для основного и первого возбужденного состояний одномерного гармонического осциллятора.
3. Получите уравнение Мойала для одномерного гармонического осциллятора.

²Ряд (3.30), по сути дела, представляет собой разложение по степеням \hbar (напомним, что в данном параграфе мы положили постоянную Планка $\hbar = 1$).

Глава 4

Смешанные и запутанные состояния

4.1. Принцип суперпозиции и матрица плотности

Принцип суперпозиции – один из основных постулатов квантовой механики. Мы его активно использовали при определении матрицы плотности в предыдущей главе. При перечислении основных свойств матрицы плотности мы указали в п.4, что для матрицы плотности всегда может быть выбрано представление, в котором она имеет диагональный вид (1.26). При этом сами чистые состояния $|\nu\rangle$, для которых матрица плотности становится диагональной, как правило представляют собой суперпозицию некоторых состояний, определяющих исходное представление (базис). Согласно смыслу принципа суперпозиции в этом случае квадрат модуля коэффициентов разложения (1.1) определяет вероятности определения системы в данном состоянии представления. В связи с этим интересно рассмотреть, как реализуется принцип суперпозиции на языке матрицы плотности. Рассмотрим для простоты случай, когда состояние $|\psi\rangle$ есть суперпозиция двух возможных состояний $|\psi_1\rangle$ и $|\psi_2\rangle$, которые будем считать ортогональными, чтобы сохранить вероятностный смысл коэффициентов суперпозиции. Не умаляя общности, указанную суперпозицию можно представить в виде:

$$|\psi\rangle = \sqrt{p_1}|\psi_1\rangle + \sqrt{p_2}e^{i\varphi}|\psi_2\rangle, \quad (4.1)$$

где p_1 и p_2 – два положительных числа и $p_1 + p_2 = 1$, играющие роль вероятностей вкладов двух состояний в рассматриваемое суперпозиционное состояние. При этом исходная матрица плот-

ности определяется как

$$\rho_c = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (4.2)$$

Поскольку состояния суперпозиции – это возможные состояния системы, с таким же успехом мы можем для них определить соответствующие матрицы плотности как

$$\rho_1 = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|, \quad \rho_2 = |\psi_2\rangle\langle\psi_2|, \quad \rho_1\rho_2 = 0. \quad (4.3)$$

Как надо сложить эти две матрицы плотности, чтобы получить матрицу плотности $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ чистого состояния?

По условию как ρ_c (4.2), так и ρ_1 и ρ_2 (4.3) описывают чистые состояния, поэтому они удовлетворяют условию чистоты:

$$\rho_c^2 = \rho_c, \quad \rho_1^2 = \rho_1, \quad \rho_2^2 = \rho_2. \quad (4.4)$$

Матрицу плотности суперпозиционного состояния нельзя построить простым сложением

$$\rho_c \neq p_1\rho_1 + p_2\rho_2,$$

поскольку получающаяся матрица плотности “не помнит” относительной фазы φ в суперпозиции (4.15). Общий же фазовый множитель вектора состояния не имеет физического значения: все измеряемые наблюдаемые величины определяются билинейными комбинациями векторов состояний. Напротив, относительная фаза при сложении двух векторов состояния в суперпозиции (4.15) имеет принципиальное значение, поскольку она описывает положение интерференционных полос при наложении двух волн вероятностей (волновых функций).

Запишем в явном виде матрицу плотности ρ_c в представлении суперпозиции (4.2):

$$\begin{aligned} \rho_c &= p_1|\psi_1\rangle\langle\psi_1| + p_2|\psi_2\rangle\langle\psi_2| + \sqrt{p_1p_2} (e^{-i\varphi}|\psi_1\rangle\langle\psi_2| + e^{i\varphi}|\psi_2\rangle\langle\psi_1|) = \\ &= p_1\rho_1 + p_2\rho_2 + \sqrt{p_1p_2} (e^{-i\varphi}|\psi_1\rangle\langle\psi_2| + e^{i\varphi}|\psi_2\rangle\langle\psi_1|). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Легко убедиться, что $\rho_c^2 = \rho_c$, но при этом видно, что она не сводится к простой сумме матриц плотности чистых состояний (4.3). Более того, появились слагаемые, которые не сводятся ни к

одной из матриц плотности. Однако эти дополнительные слагаемые можно можно выразить через квадратичные выражения от матриц плотности состояний суперпозиции. Действительно, введем проекционный оператор \hat{P}_0 , удовлетворяющий стандартным условиям

$$P_0^+ = P_0, \quad P_0^2 = P_0, \quad \text{Tr} P_0 = 1 \quad (4.6)$$

и обладающий следующими свойствами:

$$e^{-i\varphi} |\psi_1\rangle \langle \psi_2| = \rho_1 \hat{P}_0 \rho_2, \quad e^{i\varphi} |\psi_2\rangle \langle \psi_1| = \rho_2 \hat{P}_0 \rho_1. \quad (4.7)$$

Так введенный оператор позволяет записать *нелинейное правило сложения* правило сложения матриц плотности, дающее корректное описание интерференционной картины[5]:

$$\rho = p_1 \rho_1 + p_2 \rho_2 + \sqrt{p_1 p_2} (\rho_1 P_0 \rho_2 + \rho_2 P_0 \rho_1). \quad (4.8)$$

Таким образом, принцип суперпозиции двух чистых квантовых состояний, описывающий их интерференцию, требует добавления нелинейного члена, что связано с нелинейной (квадратичной) зависимостью матрицы плотности от вектора состояния.

4.2. Сепарабельные и запутанные состояния (entangled states)

Рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем, характеризующихся двумя различными наборами квантовых чисел, для которых определены состояния $|n_1\rangle$ и $|n_2\rangle$. Это могут быть, например, две частицы со спинами j_1 и j_2 соответственно. Если эти две частицы между собой не взаимодействуют, матрица плотности системы может быть представлена так же как и вектор состояния в виде *прямого произведения*. Иными словами, если для двух невзаимодействующих частиц “общий” вектор состояния есть

$$|n_1, n_2\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle,$$

или для частиц со спинами j_1 и j_2

$$|j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle = |j_1, m_{j_1}\rangle \otimes |j_2, m_{j_2}\rangle.$$

В этом случае матрица плотности чистого состояния системы двух частиц имеет вид:

$$\rho = (|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle)(\langle n_1| \otimes \langle n_2|) = (|n_1\rangle\langle n_1|) \otimes (|n_2\rangle\langle n_2|) = \rho^{(n_1)} \otimes \rho^{(n_2)} \quad (4.9)$$

В общем случае состояния такой системы делятся на два принципиально различных типа: сепарабельные и запутанные. *Сепарабельными* называются состояния, матрица плотности которых представима в виде суммы:

$$\rho = \sum_k p_k \rho_k^{(n_1)} \otimes \rho_k^{(n_2)}. \quad (4.10)$$

Здесь числа $p_k \geq 0$ и удовлетворяют условию

$$\sum_k p_k = 1. \quad (4.11)$$

Число членов суперпозиции и, соответственно, значения, которые может принимать индекс k произволен. В данном случае индекс k определяет различные значения квантовых чисел в полных наборах. В частности, в случае непрерывного спектра эти числа k могут принимать непрерывные значения, в таком случае сумму следует понимать в интегральном смысле и заменять суммирование интегрированием по области изменения непрерывной переменной – индекса k : $\int dk$. Матрицы плотности ρ_k как для подсистемы с набором квантовых чисел n_1 , так и для подсистемы с набором n_2 могут быть в общем случае неортогональными, т.е.:

$$\rho_k^{(n_1)} \rho_{k'}^{(n_1)} \neq 0, \quad \rho_k^{(n_2)} \rho_{k'}^{(n_2)} \neq 0. \quad (4.12)$$

При усреднении сепарабельной матрицы плотности (4.10) по степеням свободы подсистемы со спином n_2 получается матрица плотности, которая описывает только подсистему со спином n_1 , при этом она равна

$$\overline{\rho}_1 \equiv \rho_r^{(n_1)} = \text{Tr}_{n_2} \rho = \sum_k p_k \rho_k^{(n_1)}. \quad (4.13)$$

Совершенно аналогично определяется матрица плотности второй подсистемы:

$$\overline{\rho}_2 \equiv \rho_r^{(n_2)} = \text{Tr}_{n_1} \rho = \sum_k p_k \rho_k^{(n_2)}. \quad (4.14)$$

Матрицы плотности подсистемы (4.13) и (4.14) называются *редуцированными*. Здесь мы воспользовались условием нормировки матрицы плотности:

$$\text{Tr} \rho_k^{(n_1)} = 1, \quad \text{Tr} \rho_k^{(n_2)} = 1.$$

Рассмотрим случай, когда сепарабельная матрица плотности имеет вид

$$\rho = \rho_1^{(n_1)} \otimes \rho_2^{(n_2)}. \quad (4.15)$$

Очевидно, для состояния системы с матрицей плотности (4.15) состояния двух подсистем полностью независимы, иными словами, корреляции подсистемы со спинами n_1 и n_2 отсутствуют. Это, в частности, означает, что среднее от произведения любых двух операторов, действующих на состояния различных подсистем, равны произведению средних для каждой подсистемы:

$$\langle \hat{f}(n_1) \hat{g}(n_2) \rangle = \text{Tr} \rho \hat{f}(n_1) \hat{g}(n_2) = \langle \hat{f}(n_1) \rangle \langle \hat{g}(n_2) \rangle. \quad (4.16)$$

Здесь

$$\langle \hat{f}(n_1) \rangle = \text{Tr} \hat{f}(n_1) \rho_1^{(n_1)}, \quad \langle \hat{g}(n_2) \rangle = \text{Tr} \hat{g}(n_2) \rho_2^{(n_2)}.$$

В случае чистых состояний подсистем матрица плотности (4.15) может быть выражена через собственные векторы состояний $|n_1\rangle$ и $|n_2\rangle$:

$$\rho = |n_1\rangle \langle n_1| \otimes |n_2\rangle \langle n_2|. \quad (4.17)$$

Для сепарабельной матрицы плотности общего вида (4.10) состояния двух подсистем уже не независимы и для средних величин возникают корреляции, которые, однако, имеют специальный вид:

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}(n_1) \rangle &= \sum_k p_k \langle \hat{f}(n_1) \rangle_{(k)}, \\ \langle \hat{g}(n_2) \rangle &= \sum_k p_k \langle \hat{g}(n_2) \rangle_{(k)} \end{aligned} \quad (4.18)$$

и

$$\langle \hat{f}(n_1) \hat{g}(n_2) \rangle = \sum_k p_k \langle \hat{f}(n_1) \rangle_{(k)} \langle \hat{g}(n_2) \rangle_{(k)}. \quad (4.19)$$

Здесь

$$\langle \hat{f}(n_1) \rangle_{(k)} = \text{Tr} \hat{f}(n_1) \rho_k^{(n_1)}, \quad \langle \hat{g}(n_2) \rangle_{(k)} = \text{Tr} \hat{g}(n_2) \rho_k^{(n_2)}. \quad (4.20)$$

Состояния называются *запутанными* (entangled states), если их матрицы плотности не могут быть представлены в виде суммы (4.10) ни для каких положительных чисел p_k , удовлетворяющих условию нормировки (4.11).

4.3. Критерий сепарабельности

Существует необходимое условие сепарабельности состояний (критерий Переса-Городецких)[6]- citeNogod. Он основан на следующем свойстве произвольной матрицы плотности, а именно: если дана некоторая матрица плотности ρ , то транспонированная к ней матрица R , т.е.

$$R = \rho^t, \quad (4.21)$$

удовлетворяет всем свойствам матрицы плотности. Действительно:

$$\text{Tr} R = \text{Tr} \rho^t = 1, \quad (4.22)$$

$$R^+ = (\rho^t)^+ = \rho^t = \rho, \quad (4.23)$$

$$R = \rho^t \geq 0. \quad (4.24)$$

Последнее условие неотрицательности матрицы следует из того, что собственные значения матрицы ρ и транспонированной к ней ρ^t одинаковы. Поскольку собственные значения матрицы плотности неотрицательны, следовательно, они неотрицательны и для матрицы R .

Воспользуемся свойствами (4.22) и рассмотрим преобразованную сепарабельную матрицу плотности (4.10) вида $\rho^{\mathcal{P}}$, а именно:

$$\rho^{\mathcal{P}} = \sum_k p_k \rho_k^{(j_1)} \otimes (\rho_k^{(j_2)})^t. \quad (4.25)$$

Поскольку матрицы $(\rho_k^{(j_2)})^t$ являются допустимыми матрицами плотности (они удовлетворяют всем критериям!), новая

матрица ρ^P также удовлетворяет всем требованиям по построению: эрмитова, неотрицательна и нормирована. Преобразование, которое мы сделали с матрицей плотности ρ , называют преобразованием *частичного транспонирования*. Свойство сепарабельных состояний переходить при частичном транспонировании в другую допустимую матрицу плотности называют *критерием сепарабельности Переса-Городецких* [6]- citeHorod. Это свойство оказывается необходимым условием, однако не достаточным в общем случае.

4.4. Состояние Вернера

Рассмотрим в качестве примера состояние системы двух спинов $1/2$, описываемых матрицей плотности вида (состояние Вернера)[8]:

$$\rho_W = \begin{pmatrix} (1+p)/4 & 0 & 0 & p/2 \\ 0 & (1-p)/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (1-p)/4 & 0 \\ p/2 & 0 & 0 & (1+p)/4 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Здесь p – непрерывный параметр.

Матрица плотности (4.26) соответствует оператору плотности $\hat{\rho}$, матричные элементы которого вычислены в стандартном базисе независимых состояний двух спинов:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |+\rangle|+\rangle, & |2\rangle &= |+\rangle|-\rangle, \\ |3\rangle &= |-\rangle|+\rangle, & |4\rangle &= |-\rangle|-\rangle. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Собственные значения матрицы плотности ρ_W (4.27) равны

$$\lambda_1 = \frac{1+3p}{4}, \quad \lambda_{2,3,4} = \frac{1-p}{4}. \quad (4.28)$$

Для того чтобы собственные значения матрицы плотности (4.28) были положительными, параметр p может принимать значения

$$-\frac{1}{3} < p < 1. \quad (4.29)$$

Таким образом, интервал возможных значений параметра p (4.29) описывает состояния Вернера.

Можно убедиться, что операция частичного транспонирования переводит матрицу плотности состояния Вернера в матрицу

$$\rho_W^{\mathcal{P}} = \begin{pmatrix} (1+p)/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (1-p)/4 & p/2 & 0 \\ 0 & p/2 & (1-p)/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1+p)/4 \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Легко видеть, что так построенная матрица эрмитова и имеет единичный след.

Собственные значения матрицы (4.30) равны

$$\lambda_1^{\mathcal{P}} = \frac{1-3p}{4}, \quad \lambda_{2,3,4}^{\mathcal{P}} = \frac{1+p}{4}. \quad (4.31)$$

Условие положительности матрицы $\rho_W^{\mathcal{P}}$ выполняется для интервала значений параметра

$$-1 < p < \frac{1}{3}. \quad (4.32)$$

Таким образом, приходим к выводу, что при значениях

$$\frac{1}{3} < p < 1 \quad (4.33)$$

состояние Вернера оказывается перепутанным, поскольку необходимое условие сепарабельности (4.32) для этих значений параметра p нарушено.

В более общем виде матрица плотности такого типа может быть представлена в виде

$$\rho = \begin{pmatrix} R_{11} & 0 & 0 & R_{12} \\ 0 & \rho_{11} & \rho_{12} & 0 \\ 0 & \rho_{21} & \rho_{22} & 0 \\ R_{21} & 0 & 0 & R_{22} \end{pmatrix}, \quad \text{Tr} \rho = 1, \quad \rho^+ = \rho. \quad (4.34)$$

Условие неотрицательности матрицы плотности ρ (4.34) дают неравенства

$$\det \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \geq 0, \quad \det \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{pmatrix} \geq 0. \quad (4.35)$$

Условия эрмитовости и неотрицательности означают:

$$\rho_{11} \geq 0, \rho_{22} \geq 0, \quad R_{11} \geq 0, R_{22} \geq 0. \quad (4.36)$$

Преобразование частичного транспонирования дает эрмитову матрицу с единичным следом:

$$\rho^P = \begin{pmatrix} R_{11} & 0 & 0 & \rho_{12} \\ 0 & \rho_{11} & R_{12} & 0 \\ 0 & R_{21} & \rho_{22} & 0 \\ \rho_{21} & 0 & 0 & R_{22} \end{pmatrix}. \quad (4.37)$$

Условие неотрицательности матрицы ρ^P задается неравенствами:

$$R_{11}R_{22} \geq |\rho_{12}|^2, \quad \rho_{11}\rho_{22} \geq |R_{12}|^2. \quad (4.38)$$

При нарушении неравенств (4.38) матрица плотности (4.34), удовлетворяющая условиям (4.35) и (4.36), описывает перепутанные состояния. Как видим, состояние Вернера (4.26) представляет частный случай состояния (4.34).

Упражнения

1. Показать, что для матрицы плотности (1.36) выполняются условия:

$$\rho^+ = \rho, \quad \text{и} \quad \rho^2 = \rho.$$

2. Получите диагональные элементы проекционного оператора (4.6) $\rho_1 \hat{P}_0 \rho_1$ и $\rho_2 \hat{P}_0 \rho_2$.
3. Показать, что для двух неортогональных чистых состояний, когда $\rho_1 \rho_2 \neq 0$, правило суперпозиции определяется формулой

$$\rho = \frac{1}{N} \left(p_1 \rho_1 + p_2 \rho_2 + \frac{\rho_1 P_0 \rho_2 + \rho_2 P_0 \rho_1}{\sqrt{\text{Tr}(\rho_1 P_0 \rho_2 P_0)}} \right), \quad (4.39)$$

где

$$N = 1 + 2 \frac{\text{Tr}(\rho_1 P_0 \rho_2)}{\sqrt{\text{Tr}(\rho_1 P_0 \rho_2 P_0)}}.$$

Пояснение: вычислить $\text{Tr} \rho^2$ и убедиться, что он равен единице.

4. Запишите матрицу плотности системы двух спинов $s_1 = s_2 = 1/2$ для состояния с суммарным спином $S = 0$. Состояние системы сепарабельное или запутанное?

Глава 5

Неприводимые тензорные операторы

5.1. Оператор момента импульса, собственные состояния

Многие задачи, рассматривающие системы, обладающие дискретным спектром, в частности, спиновые системы, связаны с теорией углового момента. Поэтому представляется необходимым напомнить основные сведения. Из курса квантовой механики хорошо известно (и механики вообще), что с преобразованиями поворота связано понятие *момента количества движения*. В качестве определения момента импульса квантовой системы примем выражение для оператора поворота на некоторый угол Ω относительно оси, направление которой задается единичным вектором \mathbf{N} :

$$\hat{R}_{\mathbf{N}}(\Omega) = e^{i\Omega(\mathbf{N}\hat{\mathbf{j}})}, \quad \text{при} \quad [\hat{j}_{\alpha}, \hat{j}_{\beta}] = ie_{\alpha\beta\gamma}\hat{j}_{\gamma}, \quad (5.1)$$

где $\hat{\mathbf{j}}$ – оператор полного момента квантовой системы, и соответственно $[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_{\alpha}] = 0$.

Состояния с *определенным* значением момента в *стандартном представлении* $\{\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z\}$ определяются из системы уравнений:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{j}}^2|\Lambda, m\rangle &= \Lambda|\Lambda, m\rangle, \\ \hat{j}_z|\Lambda, m\rangle &= m|\Lambda, m\rangle. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Очевидно, квадрат проекции не может превосходить квадрат всего момента, поэтому оператор $\hat{\mathbf{j}}^2$ можно считать “главным” в системе уравнений (5.2), и на возможные значения квантового числа m накладываются ограничения $|m|^2 \leq \Lambda$.

В теории углового момента вместо эрмитовых операторов \hat{j}_x и \hat{j}_y принято использовать неэрмитовы операторы

$$\hat{j}_{\pm} = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y,$$

которые, как легко убедиться, удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm \hat{j}_{\pm}, \quad [\hat{j}_+, \hat{j}_-] = 2\hat{j}_z, \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_{\pm}] = 0. \quad (5.3)$$

Квадрат момента при этом выражается через введенные операторы следующим образом:

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_z^2 + \frac{1}{2} (\hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_- \hat{j}_+) = \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z + \hat{j}_- \hat{j}_+ = \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z + \hat{j}_+ \hat{j}_-. \quad (5.4)$$

Оператор \hat{j}_+ повышает проекцию момента на ось квантования на единицу – повышающий оператор, а \hat{j}_- – понижающий оператор.

Обозначим максимальное значение проекции момента буквой j :

$$\max\{m\} = j, \quad (5.5)$$

тогда обязательно должны получить

$$\hat{j}_+ |\Lambda, j\rangle = 0. \quad (5.6)$$

Поскольку для всех возможных m при заданной величине момента импульса значение Λ *одно и то же*, для $m = j$ получаем

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 |\Lambda, j\rangle &= \\ &= (\hat{j}_z^2 + \hat{j}_z + \hat{j}_- \hat{j}_+) |\Lambda, j\rangle = (j^2 + j) |\Lambda, j\rangle = j(j+1) |\Lambda, j\rangle, \end{aligned} \quad (5.7)$$

т.е. $\Lambda = j(j+1)$ – определяется *максимальной проекцией* на ось квантования. Исходя из полученного результата, легко видеть, что *минимальное* значение проекции момента на ось квантования $\min\{m\} = -j$. Таким образом, в дираковском векторе состояния обычно указывают не квадрат момента, а максимальное значение его проекции:

$$|\Lambda, m\rangle \equiv |j(j+1), m\rangle \equiv |j, m\rangle. \quad (5.8)$$

Для повышающего оператора \hat{j}_+ состояния $|j, m\rangle$ не будут собственными, поэтому в результате его действия на состояния имеем:

$$\begin{aligned}\hat{j}_+|j, m\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)}|j, m+1\rangle, \\ \hat{j}_-|j, m\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j, m-1\rangle.\end{aligned}\quad (5.9)$$

Проекция момента может принимать значения $-j \leq m \leq j$, а поскольку при этом “соседние” значения проекции отличаются на единицу, всего при данном значении момента может быть $N = 2j + 1$ различных состояний. Или, иными словами, максимальная проекция равна

$$j = \frac{N-1}{2}, \quad \text{т.е.} \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (5.10)$$

Соответственно проекция момента может принимать только *либо целые, либо полуцелые* значения.

Любое состояние $|j, m\rangle$ можно выразить через одно состояние с максимальной проекцией $|j, j\rangle$. Действительно,

$$\begin{aligned}|j, j-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2j}} \left(\hat{j}_- |j, j\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2j} \cdot 1} \left(\hat{j}_- |j, j\rangle \right), \\ |j, j-2\rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2j-1}} \left(\hat{j}_- |j, j-1\rangle \right) = \frac{1}{2!\sqrt{2j(2j-1)}} \left(\hat{j}_- \right)^2 |j, j\rangle.\end{aligned}$$

Полученные результаты легко обобщить:

$$|j, m\rangle = \sqrt{\frac{(j+m)!}{(2j)!(j-m)!}} \left(\hat{j}_- \right)^{j-m} |j, j\rangle. \quad (5.11)$$

Как видно, при *преобразованиях поворота* имеется две возможности преобразования вектора состояния системы: с помощью как целого, так и полуцелого значения момента. Если преобразование состояния системы с помощью целого момента может быть интерпретировано как вращение системы, то в другом случае ни о каком вращении речи быть не может, поскольку при вращении на угол 2π система должна была бы вернуться в исходное положение, а в нашем случае состояние отличается знаком. Следовательно, для полуцелых значений j мы обязаны допустить, что система обладает внутренними степенями свободы,

которые проявляются при преобразовании поворота в состоянии системы и по своим свойствам аналогичны моменту количества движения. Такой момент называют собственным моментом или *спином* системы. Очевидно, что с данной позиции собственный момент может принимать также и целые значения. Иными словами, спин системы может быть как целым, так и полуцелым, но орбитальный момент может быть только целым. Поскольку спин системы описывает внутренние степени свободы квантовой системы, он имеет *всегда определенное для данной системы значение*, которое не может изменяться, поскольку в противном случае его изменение означало бы изменение внутренних степеней свободы, а значит, и *самой системы*. Таким образом, спин – чисто квантовая характеристика системы.

В отличие от спина, орбитальный момент может принимать самые разные значения, а поскольку размерная физическая величина есть $M = \hbar l$, в классическом пределе ($\hbar \rightarrow 0$) должна соответствовать “обычному” моменту количества движения; значения квантового числа, описывающего орбитальный момент, должны стремиться к бесконечности $l \rightarrow \infty$ так, чтобы величина M оставалась конечной.

5.2. Углы Эйлера и матрица поворота

Вновь вернемся к оператору конечных вращений. Как следует из предыдущего параграфа, оператор поворота относительно некоторой оси \mathbf{n} на угол ϕ для состояний с моментом j , определяемый формулой (5.1), “не перемешивает” базисные векторы состояний с различными моментами (оператор \mathbf{jn} коммутирует со всеми проекциями оператора момента). Поэтому можно записать

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}(\phi)|j, m_j\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^{(j)}(\mathbf{n}, \phi)|j, m'_j\rangle, \quad (5.12)$$

где

$$D_{m'm}^{(j)}(\mathbf{n}, \phi) = \langle j, m'_j | \hat{R}_{\mathbf{n}}(\phi) | j, m_j \rangle \quad (5.13)$$

– матричные элементы соответствующего разложения “нового” вектора состояния, получившегося в результате преобразования поворота по “старым” состояниям (базису). Операцию поворота

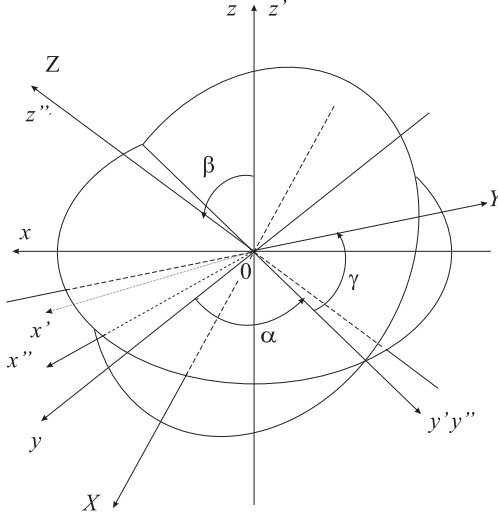


Рис. 5.1. Схема поворотов на углы Эйлера

относительно некоторой оси \mathbf{n} на угол ϕ можно выразить через три угла Эйлера α, β, γ , совокупность которых обычно обозначают одной буквой ϕ . В этом случае матричные элементы (5.13) называются функциями Вигнера (или просто D -функциями).

Напомним (на всякий случай) определение углов Эйлера, которые позволяют совместить две произвольно ориентированные системы координат, имеющие общее начало. Обычно считают одну из систем координат неподвижной (лабораторной), а другую – подвижной (или связанной с какой-либо физической системой) (см рис. 5.1) Будем совмещать лабораторную систему с подвижной.

1. Сперва делают поворот на угол α относительно оси z , который описывается оператором $R_z(\alpha)$.
2. Затем поворачивают на угол β относительно оси y' :

$$R_{y'}(\beta) = R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z^{-1}(\alpha)$$

или

$$R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) = R_z(\alpha)R_y(\beta). \quad (5.14)$$

3. Последний поворот совершается на угол γ относительно оси z'' :

$$R_{z''}(\gamma) = (R_z(\alpha)R_y(\beta)) R_z(\gamma) (R_z(\alpha)R_y(\beta))^{-1},$$

т.е.

$$\begin{aligned} R_{z''}(\gamma)R_z(\alpha)R_y(\beta) &= R_{z''}(\gamma)R_{y'}(\beta)R_z(\alpha) = \\ &= R_z(\alpha)R_y(\beta)R_z(\gamma). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Поскольку выше проведен поворот системы координат, поворот физической системы, для которой записан оператор поворота (5.1), описывается оператором, обратным по отношению к оператору. Получаем

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}(\phi) = e^{-ij_z\gamma} e^{-ij_y\beta} e^{-ij_z\alpha}. \quad (5.16)$$

Таким образом, для определения D -функции получаем формулу

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle j, m'_j | e^{-ij_z\gamma} e^{-ij_y\beta} e^{-ij_z\alpha} | j, m_j \rangle = \\ &= e^{-im'\gamma} \langle j, m' | e^{-ij_y\beta} | j, m \rangle e^{-im\alpha} = \\ &= e^{-im'\gamma} e^{-im\alpha} d_{m'm}^j(\beta). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Как видим, основная сложность – получить выражения для функции $d_{m'm}^{(j)}(\beta)$. Мы здесь не будем приводить общее выражение для D -функций: его можно найти в любой книге, в которой рассматривается группа вращений. Покажем только, как ее можно относительно легко получить самостоятельно в некоторых частных случаях на двух примерах. Говорят, что совокупность D -функций Вигнера составляет *неприводимое представление* группы вращений для момента j , обозначаемое как $D^{(j)}$.

5.3. Сложение моментов. Коэффициенты Клебша–Гордана

Рассмотрим две невзаимодействующие системы (частицы) с моментами j_1 и j_2 . Тогда состояние первой системы определяется

вектором $|n_1, j_1, m_1\rangle$, а состояние второй – $|n_2, j_2, m_2\rangle$. Здесь n_1 и n_2 обозначают остальные квантовые числа из полного набора физических величин. Состояние системы двух невзаимодействующих частиц определяется вектором

$$\begin{aligned} |n_1, j_1, m_1; n_2, j_2, m_2\rangle &= |n_1, j_1, m_1\rangle |n_2, j_2, m_2\rangle \equiv \\ &\equiv |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Очевидно, операторы, действующие на первую систему, не действуют на вторую и наоборот (соответственно они между собой коммутируют):

$$\begin{aligned} \hat{f}_1 |n_1, j_1, m_1\rangle &= |\Phi_1\rangle \equiv \\ &\equiv \sum_{n'_1, j'_1, m'_1} \langle n'_1, j'_1, m'_1 | \hat{f}_1 | n_1, j_1, m_1 \rangle |n'_1, j'_1, m'_1\rangle. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Аналогично и для второй системы:

$$\hat{f}_2 |n_2, j_2, m_2\rangle = |\Phi_2\rangle, \quad (5.20)$$

но

$$\hat{f}_1 |n_2, j_2, m_2\rangle = |n_2, j_2, m_2\rangle \hat{f}_1. \quad (5.21)$$

Поэтому имеем

$$\begin{aligned} \hat{f}_1 |n_1 j_1 m_1; n_2 j_2 m_2\rangle &= |\Phi_1; n_2 j_2 m_2\rangle \equiv \\ &\equiv |\Phi_1\rangle |n_2, j_2, m_2\rangle, \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} \hat{f}_2 |n_1 j_1 m_1; n_2 j_2 m_2\rangle &= |n_1 j_1 m_1; \Phi_2\rangle \equiv \\ &\equiv |n_1, j_1, m_1\rangle |\Phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Соответственно если оператор $\hat{f}_{12} = \hat{f}_1 \hat{f}_2$, то согласно формуле (5.21):

$$\begin{aligned} \hat{f}_1 \hat{f}_2 |n_1, j_1, m_1; n_2, j_2, m_2\rangle &= \hat{f}_1 |n_1, j_1, m_1\rangle \hat{f}_2 |n_2, j_2, m_2\rangle = \\ &= |\Phi_1\rangle |\Phi_2\rangle \equiv |\Phi_1; \Phi_2\rangle. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Как видим, действие оператора $\hat{f}_1 \hat{f}_2$ на вектор состояния $|n_1, j_1, m_1; n_2, j_2, m_2\rangle = |n_1, j_1, m_1\rangle |n_2, j_2, m_2\rangle$ определяется со-

гласно правилу прямого произведения. Действительно, пространство состояний всей системы имеет ранг, равный произведению рангов пространств состояний каждой системы. Количество базисных векторов равно произведению соответствующих чисел для каждой системы. Таким образом, вектор состояния всей системы есть прямое произведение векторов состояний каждой подсистемы. Соответственно и произведение операторов отличается от обычного (внутреннего) матричного произведения, поскольку это опять прямое произведение операторов. Обычно знак прямого произведения (или суммы) не выделяют особо, считая этот факт очевидным, однако об этом всегда нужно помнить. Иными словами, строже было бы записать определение (4.2) так:

$$|n_1, j_1, m_1; n_2, j_2, m_2\rangle = |n_1, j_1, m_1\rangle \otimes |n_2, j_2, m_2\rangle. \quad (5.25)$$

То же самое уточнение следует сделать и для произведения операторов. Итак, будем сейчас рассматривать только состояния с определенным моментом и для простоты опустим набор остальных квантовых чисел (но они всегда есть!). Для изолированной замкнутой системы, каковой и представляется наша система двух невзаимодействующих частиц, E , \mathbf{P} , \mathbf{M} – интегралы движения. Поэтому в нашем случае должен сохраняться полный (суммарный) момент количества движения:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2; \quad \mathbf{M} \rightarrow \hbar \hat{\mathbf{J}}; \quad \mathbf{M}_{1,2} \rightarrow \hbar \hat{\mathbf{j}}_{1,2}. \quad (5.26)$$

Состояния системы описываются линейными комбинациями $(2j_1 + 1) \cdot (2j_2 + 1)$ независимых векторов $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$. Это есть размерность пространства состояний системы двух частиц с моментами j_1 и j_2 . Наша задача состоит в том, чтобы описать состояния всей системы с полным моментом \mathbf{J} , образованным двумя независимыми моментами \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 , которые в свою очередь сами по себе в отдельности сохраняются, поскольку частицы между собой не взаимодействуют. Иными словами, мы здесь имеем интегралы движения \mathbf{j}_1^2 , \mathbf{j}_2^2 , \mathbf{J}^2 , J_z , которые и должны быть включены в полный набор физических величин. Или, как принято говорить, задать представление, в котором описывается наша система.

Легко показать, что операторы

$$\hat{J}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}; \quad \mathbf{J}^2 = \mathbf{j}_1^2 + \mathbf{j}_2^2 + 2(\mathbf{j}_1 \mathbf{j}_2)$$

между собой коммутируют, а остальные компоненты удовлетворяют известным коммутационным соотношениям для момента:

$$[\mathbf{J}^2, \hat{J}_z] = 0, \quad [\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma. \quad (5.27)$$

Соответственно

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 |j_1, j_2, J, M\rangle &= J(J+1) |j_1, j_2, J, M\rangle, \\ \hat{J}_z |j_1, j_2, J, M\rangle &= M |j_1, j_2, J, M\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (5.28)$$

Прежде всего заметим, что по определению $J = \max\{M\} = j_1 + j_2$. Такое состояние одно:

$$\left. \begin{aligned} |J, J\rangle &= |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2\rangle, \\ |J, J-1\rangle &= |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \propto \hat{J}_- |J, J\rangle \end{aligned} \right\}. \quad (5.29)$$

Подействуем оператором J_- на состояние с максимальной проекцией

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |J, J\rangle &= \sqrt{2J} |J, J-1\rangle = \\ &= \sqrt{2j_1} |j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2\rangle + \sqrt{2j_2} |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle. \end{aligned}$$

Получаем состояние с проекцией на 1 меньше:

$$\begin{aligned} |J, J-1\rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Легко видеть, что существует вторая линейно независимая (ортогональная к первой) линейная комбинация:

$$\begin{aligned} |\tilde{J}, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \\ &= \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1\rangle |j_2, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1\rangle |j_2, j_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Поскольку это состояние не относится к состоянию с полным моментом $J = j_1 + j_2$, оно должно соответствовать состоянию с другим полным моментом. Поскольку максимальная проекция равна $j_1 + j_2 - 1$, по определению следует положить $\tilde{J} = j_1 + j_2 - 1$.

Действуя теперь понижающим оператором на состояния $|J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2 - 1\rangle$ и $|\tilde{J} = j_1 + j_2 - 1, \tilde{M} = j_1 + j_2 - 1\rangle$, получим два линейно независимых состояния, относящихся к соответствующим полным моментам. Однако, если $J - 1 \neq 0$, наряду с получающимися векторами можно построить третий, линейно независимый, ортогональный к двум полученным вектор. Как и прежде, этот вектор должен быть отнесен к состоянию с полным моментом $J = j_1 + j_2 - 2$. Продолжая процедуру, видим, что новые линейно независимые векторы могут быть построены до тех пор, пока проекция не понизится до значения $M = |j_1 - j_2|$. Таким образом, получаем, что полный момент системы двух частиц с моментами j_1 и j_2 может принимать значения

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq (j_1 + j_2). \quad (5.32)$$

Это так называемое неравенство треугольника. Если $j_2 < j_1$, получается всего $2j_2 + 1$ различных значений, которые может принимать полный момент системы двух частиц. Полное же число состояний всей системы остается неизменным:

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{J=j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+1). \quad (5.33)$$

Таким образом, пространство $(2j_1+1)(2j_2+1)$ состояний с базисными векторами $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle$ разбилось на $2j_2+1$ инвариантных подпространства независимых состояний с базисными векторами соответственно:

$$|J = j_1 + j_2, j_1, j_2, M\rangle, \dots, |J = |j_1 - j_2|, j_1, j_2, M\rangle.$$

Этот результат можно представить в виде

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1+m_2=M} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle. \quad (5.34)$$

Коэффициенты $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M}$ составляют матрицу, которая осуществляет необходимое разбиение пространства. Они называются коэффициентами Клебша–Гордана. Остановимся кратко на их свойствах.

Согласно общему правилу, коэффициенты разложения (5.34) определяются при помощи скалярного произведения на соответствующий сопряженный вектор:

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} = \langle j_1, m_1 | \langle j_2, m_2 | | J, M \rangle. \quad (5.35)$$

Обратный переход от описания состояний системы в базисе $|j_1, j_2, J, M\rangle$ к описанию состояний в базисе $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$ осуществляется с помощью обратной матрицы:

$$\begin{aligned} & |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = \\ &= \sum_{\substack{M = m_1 + m_2; \\ |j_1 - j_2| \leq J \leq |j_1 + j_2|}} (C^{-1})_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} |j_1, j_2, J, M\rangle, \end{aligned} \quad (5.36)$$

которая также находится по определению

$$\begin{aligned} (C^{-1})_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} &= \langle j_1, j_2, J, M | j_1, m_1 \rangle |j_2, m_2\rangle = \\ &= \left(\langle j_2, m_2 | \langle j_1, m_1 | j_1, j_2, J, M \rangle \right)^*. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Можно показать, что коэффициенты Клебша–Гордана могут быть выбраны все действительными. Имея обратную матрицу (5.37), сразу получаем соотношения ортогональности:

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2; JM | j_1 m_1 \rangle |j_2 m_2\rangle \langle j_2 m_2 | \langle j_1 m_1 | j_1 j_2; J' M' \rangle = \\ &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \end{aligned} \quad (5.38)$$

и наоборот:

$$\begin{aligned} & \langle j_2 m_2 | \langle j_1 m_1 | j_1 j_2; JM \rangle \langle j_1 j_2; JM | j_1 m'_1 \rangle |j_2 m'_2\rangle = \\ &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Итак, $C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M}$ – унимодулярная матрица ортогонального преобразования базиса.

Матрица коэффициентов Клебша–Гордана разбивает полное пространство $(2j_1+1)(2j_2+1)$ на инвариантные подпространства меньшего ранга, соответствующие данному значению полного момента.

Очень часто вместо коэффициентов Клебша–Гордана удобно использовать их выражение через $3j$ -символы Вигнера, которые связаны соотношением

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} = (-1)^{j_1-j_2+M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \quad (5.40)$$

$3j$ -символы обладают свойствами симметрии, некоторые из которых мы перечислим.

Симметрия по отношению к перестановке столбцов:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (5.41)$$

Симметрия по отношению к замене знака проекций:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (5.42)$$

Сумма проекций равна нулю:

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0. \quad (5.43)$$

Кроме перечисленных важных свойств, приведем очевидную, но очень полезную формулу:

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}}. \quad (5.44)$$

Более подробное изложение свойств $3j$ -символов можно найти в учебниках по квантовой механике или в специальной литературе, посвященной представлениям группы вращений (см., например, [9]–[11]).

5.4. Понятие неприводимого тензорного оператора

Пусть нас интересуют матричные элементы электрического дипольного, магнитного дипольного или электрического квадрупольного момента. Все три упомянутые момента преобразуются при вращениях трехмерного пространства. В свою очередь преобразуются при поворотах также и векторы состояний системы с определенным моментом импульса. Дипольные моменты – векторы – трехкомпонентные величины. Столько же независимых состояний и для момента $j = 1$. Квадрупольный момент – симметричный тензор второго ранга с нулевым следом – имеет пять независимых компонент. Пять независимых состояний у момента $j = 2$. Такое соответствие можно продолжить и дальше, однако приведенные соответствия приводят к вопросу: если тип объекта (ранг тензора) определяется преобразованием компонент при поворотах системы координат, не существует ли взаимно однозначного соответствия между векторами, симметричными тензорами и собственными состояниями оператора момента? Ответ утвердительный: существует. Это утверждение основано на том, что и те и другие объекты реализуют различные представления группы вращений. Поскольку мы здесь не занимаемся изучением теории симметрии, постараемся проиллюстрировать сказанное выше на некоторых примерах.

Преобразование векторов состояний системы с моментом $j = 1$ определяется матрицами третьего ранга $D^{(1)}$, компоненты которых (матричные элементы) есть функции Вигнера (5.17). Попробуем установить связь компонент матрицы $D^{(1)}$ с матрицей поворота “обычного” трехмерного вектора. В таком случае получим, что компоненты радиус-вектора $x_i \propto |j, m\rangle$. Однако x_i – числа, а $|j, m\rangle$ – векторы, поэтому, чтобы установить необходимые соотношения, следует сравнить проекции x_i на базисные векторы декартовой системы координат с соответствующими проекциями $|j, m\rangle$, которые есть не что иное, как сферические функции $Y_{jm}(\theta, \varphi)$.

Сошлемся на сведения из курса квантовой механики: при преобразовании поворота собственные функции оператора момента выражаются линейными комбинациями этих же функ-

ций, записанных в “новой” системе координат. Собственно, это утверждение лежит в основе определения матрицы конечных вращений. Посмотрим на данное утверждение с несколько иных позиций. Для момента $j = 1$ существуют всего три линейно независимых функции: $Y_0^1(\theta, \varphi)$ и $Y_{\pm 1}^1(\theta, \varphi)$. Можно рассматривать эти три функции как компоненты трехмерного вектора, закон преобразования компонентов которого определяется матрицей $D^1(\theta, \varphi)$.

Рассмотрим теперь компоненты обычного радиуса-вектора $\mathbf{r} = (x, y, z)$, которые преобразуются в соответствии с матрицей поворота в декартовой системе координат. Матрица поворота на угол β относительно оси y имеет вид

$$P_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

Заметим, что матрица (5.45) определяет преобразование *действительных* компонент и поэтому действительна. Сферические функции комплексны, поскольку записаны не в действительных декартовых, а в комплексных “циркулярных” координатах. Поэтому следует перевести компоненты радиуса-вектора в декартовых координатах в компоненты в циркулярных координатах:

$$\rho_0 = z, \quad \rho_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (x \pm iy). \quad (5.46)$$

Переход к представлению (5.46) осуществляется с помощью унитарной матрицы преобразования:

$$C = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad C^+ = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.47)$$

Теперь легко получить искомое выражение для матрицы конечных вращений $D^{(1)}$ на угол β относительно оси y :

$$d^{(1)}(\beta) = C^+ P_y(\beta) C.$$

Подставляя явные выражения (5.45) и (5.47), получаем:

$$\begin{aligned}
d^{(1)}(\beta) &= \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} (1 + \cos \beta)/2 & -\sin \beta/\sqrt{2} & (1 - \cos \beta)/2 \\ \sin \beta/\sqrt{2} & \cos \beta & -\sin \beta/\sqrt{2} \\ (1 - \cos \beta)/2 & \sin \beta/\sqrt{2} & (1 + \cos \beta)/2 \end{pmatrix}. \quad (5.48)
\end{aligned}$$

Итак, мы видим, что компоненты радиус-вектора (а значит, и *любого* 3-мерного вектора) в сферическом базисе преобразуются как сферические функции момента $j = 1$, то есть посредством оператора поворота $R_{\mathbf{n}}(\Omega)$.

Перейдем теперь к тензору второго ранга. Как и для 3-мерного вектора, мы понимаем, что вектор, составленный из компонент симметричного тензора второго ранга с нулевым следом, должен преобразовываться при поворотах с помощью матриц, которые должны быть эквивалентны матрице конечного вращения $D^{(2)}$. Действительно, переходя к сферическим компонентам, получаем

$$\begin{aligned}
T_{00} &\longrightarrow \rho_0 \rho_0 \sim \cos^2 \theta \propto Y_{2,0}(\theta, \varphi) \\
T_{0,+1} &\longrightarrow \rho_0 \rho_{+1} \sim \cos \theta \sin \theta e^{+i\varphi} \propto Y_{2,+1}(\theta, \varphi) \\
T_{+1,+1} &\longrightarrow \rho_{+1} \rho_{+1} \sim \sin^2 \theta e^{+2i\varphi} \propto Y_{2,+2}(\theta, \varphi).
\end{aligned} \quad (5.49)$$

Продолжая процедуру, можно показать, что 7 линейно независимых компонент симметричного тензора третьего ранга преобразуется в соответствии с представлениями $D^{(3)}$ и т.д.

Теперь мы готовы ввести понятие *неприводимого тензорного оператора*.

Совокупность $(2\lambda + 1)$ операторов T_{μ}^{λ} ($-\lambda \leq \mu \leq \lambda$) называется неприводимым тензорным оператором ранга λ , если они преобразуются при вращениях согласно неприводимому представлению $D^{(\lambda)}$ группы вращений.

Иными словами:

$$\hat{R}T_{\mu}^{\lambda}\hat{R}^{-1} = \sum_{\mu'} T_{\mu'}^{\lambda}D_{\mu'\mu}^{(\lambda)}. \quad (5.50)$$

Рассмотрим теперь, как можно *представить* неприводимые тензорные операторы. Начнем с напоминания, что любой оператор представляется в виде матрицы, но представление матриц может быть различным. Нам нужно сохранить явные операторные свойства матрицы, действующей в пространстве векторов состояний. Таким свойством обладает выражение типа произведения вектора *кет* на *бра*. Поскольку мы определяем тензорные операторы по признаку преобразований относительно поворотов, удобно поэтому рассмотреть выражение:

$$\hat{P} = |j', m'\rangle\langle jm|, \quad (5.51)$$

которое обладает свойствами *проективного* оператора. При этом легко видеть, что при преобразованиях поворота оператор (5.51) преобразуется аналогично прямому произведению состояний с определенными моментами, т.е. может быть разбит на сумму операторов, каждый из которых преобразуется так же, как *вектор состояния с определенным суммарным моментом J*. Эти слагаемые – соответствующие линейные комбинации операторов (5.51) и есть компоненты неприводимого тензорного оператора ранга J :

$$T_M^J(j'j) = \sum_{m',m} (-1)^{j-m} \langle j', m'; j, -m | j', j; J, M \rangle |j', m'\rangle\langle j, m|. \quad (5.52)$$

Здесь множитель $(-1)^{j-m}$ появляется в соответствии со свойствами симметрии коэффициентов Клебша-Гордана относительно перестановки индексов (5.41)-(5.43). Можно легко получить соотношение, обратное к (5.52), для чего нужно умножить на соответствующий коэффициент Клебша-Гордана и воспользоваться

ся соотношениями ортогональности (6.2) и (5.39):

$$\begin{aligned}
& \sum_{J,M} \langle j', m'; j, -m | j', j; J, M \rangle T_M^J(j' j) = \\
& = \sum_{m' m} (-1)^{j-m} \left(\sum_{J,M} \langle j', m'; j, -m | j', j; J, M \rangle \right. \\
& \quad \left. \langle j', m'; j, -m | j', j; J, M \rangle \right) | j', m' \rangle \langle j, m | = \\
& = (-1)^{j-m} | j', m' \rangle \langle j, m |,
\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
& | j', m' \rangle \langle j, m | = \\
& = \sum_{J,M} (-1)^{j-m} \langle j', m'; j, -m | j', j; J, M \rangle T_M^J(j' j). \quad (5.53)
\end{aligned}$$

5.5. Операции с неприводимыми тензорными операторами

Поскольку неприводимые тензорные операторы преобразуются в соответствии с неприводимыми представлениями группы вращений, для них справедливы формулы, полученные для неприводимых представлений группы вращений. В частности, прямое произведение двух неприводимых тензорных операторов разлагается на прямую сумму неприводимых тензорных операторов так же, как и в задаче о сложении моментов. Пусть T^{k_1} и S^{k_2} – два неприводимых тензорных оператора рангов k_1 и k_2 соответственно. Это могут быть операторы, действующие на две подсистемы, которую нам нужно рассмотреть как единую, или это операторы, действующие на разные переменные одной и той же системы, например, на координатные и спинные переменные. Поскольку произведение операторов описывает *некоторое взаимодействие*, подсистемы или степени свободы перестанут быть независимыми. Таким образом, мы приходим к необходимости описывать систему в “полном” пространстве двух подсистем (всех степеней свободы), для чего и нужно определить соответствующие операторы. Иными словами, можно записать

искомый оператор в виде

$$T^{k_1} \otimes S^{k_2} = \sum \oplus P^K, \quad \text{где} \quad |k_1 - k_2| \leq K \leq k_1 + k_2. \quad (5.54)$$

Такая операция называется *связыванием*. Как и для оператора момента, мы получаем, что существует в представлении (5.54) скалярный оператор с $K = 0$ только в том случае, если ранг обоих тензорных операторов одинаков. Случай существования скалярного представления при связывании двух операторов представляет для нас наибольший интерес, поскольку операторы взаимодействия, входящие в гамильтониан, должны быть скалярами.

Для того чтобы получить какой-либо матричный элемент неприводимого тензорного оператора, получающегося в результате связывания двух других неприводимых тензорных операторов, нужно воспользоваться известными результатами из теории сложения моментов:

$$\begin{aligned} [T^{k_1} \otimes S^{k_2}]_M^K &= \sum_{m_1, m_2} C_{k_1 m_1, k_2 m_2}^{KM} T_{m_1}^{k_1} S_{m_2}^{k_2} = \\ &= (-1)^{k_1 - k_2 + M} \sqrt{2K + 1} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} T_{m_1}^{k_1} S_{m_2}^{k_2}. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Из выражения (5.55) легко получить выражение для скаляра, которое определяется простой формулой:

$$\begin{aligned} [T^{k_1} \otimes S^{k_2}]_0^0 &= \delta_{k_1, k_2} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} T_{m_1}^{k_1} S_{m_2}^{k_2} = \\ &= \delta_{k_1, k_2} \sum_m \frac{(-1)^{k_1 - m}}{\sqrt{2k_1 + 1}} T_m^{k_1} S_{-m}^{k_2}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Мы здесь использовали явное выражение $3j$ -символа (см., например, [9]).

Итак, любой тензор можно представить в виде прямой суммы неприводимых тензорных операторов, т.е.

$$T_{i_1 i_2 \dots i_k} = \sum_J \oplus T_M^J, \quad (5.57)$$

где $0 \leq J \leq k(n-1)/2$.

В трехмерном случае просто получаем $J \leq k$, где k – ранг тензора в декартовых координатах. Т.е. видим, что в трехмерном случае тензор преобразуется *только по представлению с целым моментом*. В четырехмерном случае $J \leq (3/2)k$, и для тензоров нечетного ранга появляются представления с полуцелым моментом.

5.6. Теорема Вигнера-Эккарта

В дальнейшем нам понадобится вычислять матричные элементы неприводимых тензорных операторов вида:

$$\langle j_2, m_2 | T_M^J | j_1, m_1 \rangle. \quad (5.58)$$

Получим для начала ряд важных вспомогательных соотношений.

Свойства операторов определяются коммутационными соотношениями с другими операторами. Неприводимые тензорные операторы связаны прежде всего с преобразованиями поворота, поэтому представляется необходимым прежде всего вычислить коммутаторы компонент неприводимого тензорного оператора с проекциями оператора момента импульса. Неприводимый тензорный оператор обладает тем свойством, что его компоненты преобразуются так же как собственные векторы соответствующего момента импульса. Следовательно, чтобы получить искомые соотношения, нужно вычислить коммутатор оператора момента импульса с *вектором состояния* с определенным значением момента¹.

$$[\hat{J}_\alpha, |J, M\rangle] = ?.$$

Поскольку коммутатор – это оператор, его можно найти, подействовав произведением операторов в разном порядке на какую-либо функцию (вектор состояния):

$$\hat{J}_\alpha |J, M\rangle |\Phi\rangle - |J, M\rangle \hat{J}_\alpha |\Phi\rangle = \left(\hat{J}_\alpha |J, M\rangle \right) |\Phi\rangle. \quad (5.59)$$

¹Мы здесь следуем доказательству теоремы, приведенному в [12]

Здесь мы учли, что во втором слагаемом в левой части уравнения содержится два члена, один из которых сокращается с первым слагаемым. Итак,

$$\left[\hat{J}_\alpha, |J, M\rangle \right] = \hat{J}_\alpha |J, M\rangle. \quad (5.60)$$

Соответственно, имеем:

$$\begin{aligned} \left[\hat{J}_z, |J, M\rangle \right] &= M |J, M\rangle, \\ \left[\hat{J}_\pm, |J, M\rangle \right] &= \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} |J, M \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (5.61)$$

При рассмотрении неприводимых тензорных операторов обычно рассматривают сферические компоненты ²

$$J_0 = J_z, \quad J_{\pm 1} = \mp \frac{J_x \pm J_y}{\sqrt{2}} = \mp \frac{J_\pm}{\sqrt{2}}. \quad (5.62)$$

Оказывается, что для так введенных сферических компонент коммутационные соотношения (5.61) можно записать универсальным образом:

$$\left[\hat{J}_m, |J, M\rangle \right] = \sqrt{J(J+1)} C_{1,m,J,M+m}^{J,M} |J, M+m\rangle, \quad (5.63)$$

где $M = 0, \pm 1$, а $C_{1,m,J,M+m}^{J,M}$ — коэффициенты Клебша-Гордана. Действительно, поскольку

$$\begin{aligned} C_{M,m,M+m}^{J,1,J} &= \langle J, M+m | J, M \rangle |1, m\rangle = \\ &= \sqrt{2J+1} (-1)^{J-1+M+m} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ M & m & -(M+m) \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

имеем

$$\begin{aligned} C_{M,0,M}^{J,1,J} &= \frac{M}{\sqrt{J(J+1)}}; \\ C_{M,\pm 1,M\pm 1}^{J,1,J} &= \frac{\sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)}}{\sqrt{2J(J+1)}}. \end{aligned} \quad (5.64)$$

²В книге Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшица определение отличается множителем i .

Теперь можно ввести *по определению* коммутатор оператора проекции момента с произвольным неприводимым тензорным оператором:

$$[\hat{J}_m, \hat{T}_M^J] = \sqrt{J(J+1)} C_{M,m,M+m}^{J,1,J} \hat{T}_{M+m}^J. \quad (5.65)$$

Для “обычных” компонентов оператора момента это соотношение имеет вид:

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{T}_M^J] = \sum_{M'} \langle J, M' | \hat{J}_\alpha | J, M \rangle \hat{T}_{M'}^J. \quad (5.66)$$

Рассмотрим теперь, как преобразуются компоненты неприводимого тензорного оператора при конечном повороте на угол φ относительно некоторой оси \mathbf{n} ³:

$$R_{\mathbf{n}}(\varphi) \hat{T}_M^J R_{\mathbf{n}}^{-1}(\varphi) = \sum_k \frac{(-i\varphi)^k}{k!} [\hat{J}_{\mathbf{n}}, \hat{T}_M^J]_{(k)}, \quad (5.67)$$

где обозначено

$$[\hat{J}_{\mathbf{n}}, \hat{T}_M^J]_{(k)} = [\hat{J}_{\mathbf{n}}, \underbrace{[\hat{J}_{\mathbf{n}}, \dots, [\hat{T}_M^J] \dots]}_k].$$

Прежде чем сделать все преобразования, вычислим двойной коммутатор:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{\mathbf{n}}, [\hat{J}_{\mathbf{n}}, \hat{T}_M^J]] &= \sum_{M'} \langle J, M' | \hat{J}_{\mathbf{n}} | J, M \rangle [\hat{J}_{\mathbf{n}}, \hat{T}_{M'}^J] = \\ &= \sum_{M''} \sum_{M'} \langle J, M'' | \hat{J}_{\mathbf{n}} | J, M' \rangle \langle J, M' | \hat{J}_{\mathbf{n}} | J, M \rangle \hat{T}_{M''}^J = \\ &= \sum_{M''} \langle J, M'' | \hat{J}_{\mathbf{n}}^2 | J, M \rangle \hat{T}_{M''}^J. \end{aligned}$$

³Здесь воспользовались известной формулой:

$$e^{\xi \hat{f}} \hat{g} e^{-\xi \hat{f}} = \sum_k \frac{\xi^k}{k!} [\hat{f}^k; \hat{g}]_{(k)}.$$

Мы здесь воспользовались свойством полноты собственных векторов оператора проекции момента в подпространстве состояний с определенным моментом J : $\sum_M |J, M\rangle\langle J, M| = \hat{1}$ т.е.

$$\langle J, M'' | \hat{J}_{\mathbf{n}}^2 | J, M \rangle = \sum_{M'} \langle J, M'' | \hat{J}_{\mathbf{n}} | J, M' \rangle \langle J, M' | \hat{J}_{\mathbf{n}} | J, M \rangle.$$

Таким образом, выражение (5.67) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{n}}(\varphi) \hat{T}_M^J R_{\mathbf{n}}^{-1}(\varphi) &= \sum_{M'} \langle J, M' | \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\varphi \hat{J}_{\mathbf{n}})^k}{k!} | J, M \rangle \hat{T}_{M'}^J = \\ &= \sum_{M'} \langle J, M' | e^{-i\varphi \hat{J}_{\mathbf{n}}} | J, M \rangle \hat{T}_{M'}^J = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\varphi) \hat{T}_{M'}^J. \end{aligned}$$

Из теории углового момента следует, что при сложении двух моментов суммарный момент может принимать только различные значения в интервале $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$. Это означает, что для представлений момента, т.е. $D^{(j)}$ -функций Вигнера справедливо соотношение разложения *прямого произведения* двух $D^{(j)}$ -функций на *прямую сумму* $D^{(j)}$ -функций с определенным значением суммарного момента:

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = \sum D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} = \sum \oplus D^{(J)}. \quad (5.68)$$

Запишем в явном виде произвольный матричный элемент выражения (5.68) через коэффициенты Клебша–Гордана:

$$D_{M'M}^J = \sum C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{J' M'} D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J M}.$$

Заметим, что в преобразуемом выражении (5.68) матрица справа разбивается на квадратные подматрицы в инвариантных подпространствах. Иными словами, все недиагональные по суммарному моменту J матричные элементы равны нулю. Поэтому можем записать

$$\delta_{J'J} D_{M'M}^J = \sum C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{J' M'} D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J M}.$$

Умножим полученное выражение на коэффициент $C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{J' M'}$ и просуммируем по J' , M' . Поскольку

$$\sum_{J' M'} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{J' M'} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{J' M'} = \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2},$$

получаем

$$\sum_{M'} D_{M'M}^J C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM'} = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)}. \quad (5.69)$$

Заметим, что индексы (проекции) m'_1 и m'_2 в правой части соотношения (5.69) фиксированы, а в силу свойств коэффициентов Клебша–Гордана $M' = m'_1 + m'_2$ также фиксировано, поэтому суммирование по M' носит чисто формальный характер и его можно убрать.

Приделаем эту процедуру еще раз и получим

$$D_{m'_1 m'_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m'_2}^{(j_2)} = \sum_{J, M''} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM'} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM''} D_{M'M''}^J, \quad (5.70)$$

где $M'' = m''_1 + m''_2$.

В соотношении (5.70) фиксирована проекция M'' , поэтому его можно переписать в виде, где для удобства сделана замена $M'' \rightarrow M$:

$$D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} = \sum_J C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM'} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} D_{M'M}^J, \quad (5.70 a)$$

где $M' = m'_1 + m'_2$, $M = m_1 + m_2$.

Умножим, наконец, выражение (??) на комплексно сопряженный матричный элемент $D_{M''M'''}^J$ и проинтегрируем по $d\omega$ – всем углам Эйлера α, β, γ :

$$\int (D_{M''M'''}^J)^* D_{M'M}^J d\omega = \frac{8\pi^2}{2J+1} \delta_{J'J} \delta_{M''M'} \delta_{M''M}. \quad (5.71)$$

Теперь получаем искомую формулу для интеграла от трех D -функций:

$$\begin{aligned} & \int (D_{M'M}^J)^* D_{m'_1 m_1}^{(j_1)} D_{m'_2 m_2}^{(j_2)} d\omega = \\ & = \frac{8\pi^2}{2J+1} C_{j_1 m'_1, j_2 m'_2}^{JM'} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

Полезно также установить связь D -функций со сферическими функциями Y . Заметим прежде всего, что D -функции ненормированы, поэтому нормированная функция получается, если

разделить исходную на $\sqrt{\text{“объем”}}$:

$$\Psi_{m'm}^j = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{m'm}^j.$$

Сферическая функция зависит только от двух переменных, что соответствует отсутствию поворота на третий угол Эйлера. Поэтому очевидно, что соответствие будет установлено, если положить $m' = 0$ и умножить на “лишний” $\sqrt{2\pi}$. С точностью до фазы получаем:

$$Y_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{0m}^l. \quad (5.73)$$

Теперь можно легко доказать *теорему Вигнера-Эккарта*, играющую очень важную роль в различных квантово-механических расчетах. Проделаем в матричном элементе (5.58) преобразование поворота, тогда в “повернутой” системе координат он имеет вид:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j' m' | T_M^J | \alpha, j m \rangle = \\ & = \sum_{\mu', \mu, M'} D_{\mu' m'}^{j'}{}^* D_{\mu m}^j D_{M' M}^J \langle \alpha', j' \mu' | T_{M'}^J | \alpha, j \mu \rangle, \end{aligned} \quad (5.74)$$

где квантовые числа α и α' обозначают числа из полного набора, которые не “затрагиваются” при преобразовании поворота.

Возьмем от полученного выражения (5.74) интеграл по всем углам и, применяя формулу (5.72), получим:

$$\frac{1}{2j'+1} C_{m M m'}^{j j'} \sum_{\mu', \mu, M'} C_{\mu M \mu'}^{j j'} \langle \alpha', j' \mu' | T_{M'}^J | \alpha, j \mu \rangle.$$

Полученный результат удобно сформулировать в виде:

$$\langle \alpha', j' m' | T_M^J | \alpha, j m \rangle = C_{m M m'}^{j j'} \langle \alpha', j' || T^J || \alpha, j \rangle, \quad (5.75)$$

где введен так называемый *приведенный матричный элемент*, зависящий только от величины момента (и квантовых чисел α), но не от его проекции:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j' || T^J || \alpha, j \rangle = \\ & = \frac{1}{2j'+1} \sum_{\mu', \mu, M'} C_{\mu M \mu'}^{j j'} \langle \alpha', j' \mu' | T_{M'}^J | \alpha, j \mu \rangle. \end{aligned} \quad (5.76)$$

5.7. Мультиполи состояния

Рассмотрим матрицу плотности в базисе состояний с определенным моментом. По определению можем записать:

$$\hat{\rho} = \sum_{j,m,j',m'} \langle j'm' | \hat{\rho} | jm \rangle \langle j'm' | \langle jm |. \quad (5.77)$$

В правой части появился проекционный оператор, который можно выразить через неприводимые тензорные операторы (5.52)⁴:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{j,j'.J,M} \sum_{m,m'} \langle j'm' | \hat{\rho} | jm \rangle (-1)^{j'-m} \times \\ &\times \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j' & j & J \\ m' & -m & -M \end{pmatrix} T_M^J(j'j). \end{aligned} \quad (5.78)$$

Выражение (5.78) принято записывать в виде (см., например, [13]):

$$\rho = \sum_{j',j,J,M} \langle T(j'j)_M^J \rangle T_M^J(j'j), \quad (5.79)$$

где

$$\langle T(j'j)_M^J \rangle = \sum_{m,m'} (-1)^{j'-m'} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j' & j & J \\ m' & -m & -M \end{pmatrix} \langle j'm' | \hat{\rho} | jm \rangle \quad (5.80)$$

называется мультиполем состояния.

Для тензорных операторов справедливо соотношение ортогональности:

$$\text{Tr } T(j'j)_M^J T(j'j)_{M'}^{J'} = \delta_{jj'} \delta_{MM'}. \quad (5.81)$$

Действительно, подставим определение тензорного оператора через $3j$ -символы (5.51) и воспользуемся их соотношениями ор-

⁴Мы здесь воспользовались определением коэффициентов Клебша-Гордана через $3j$ -символы Вигнера (5.40) и свойствами (5.41)-(5.43).

тогональности:

$$\begin{aligned}
& \sum_{m', m} \langle j' m' | T(j' j)_M^J | j m \rangle \langle j m | T(j' j)_{M'}^{J'} | j' m' \rangle = \\
& = \sum_{m, m'} (-1)^{j' + j - m' - m} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \\
& \times \begin{pmatrix} j' & j & J \\ m' & -m & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & J' \\ m & -m' & -M' \end{pmatrix} = \delta_{jj'} \delta_{MM'}.
\end{aligned}$$

Соотношение ортогональности для неприводимых тензорных операторов (5.81) позволяет выразить мультиполи состояния стандартным образом через матрицу плотности:

$$\langle T(j' j)_M^J \rangle^+ = \text{Tr } \rho T(j' j)_M^J, \quad (5.82)$$

для чего следует умножить обе стороны соотношения (5.79) на $\langle T(j' j)_M^J \rangle^+$ и взять след.

Соотношение (5.79) можно обратить, умножив его левую и правую части на соответствующий $3j$ -символ, подставив явный вид (5.80) и просуммировав по всем J и M :

$$\begin{aligned}
\langle j' m' | \hat{\rho} | j m \rangle & = \sum_{J, M} (-1)^{j' - m'} \sqrt{2J+1} \times \\
& \times \begin{pmatrix} j' & j & J \\ m' & -m & -M \end{pmatrix} \langle T(j' j)_M^J \rangle^+.
\end{aligned} \quad (5.83)$$

Таким образом мультиполи состояния дают одно из возможных представлений матрицы плотности.

5.8. Эквивалентные операторы и эффективный гамильтониан

Теорема Вигнера-Эккарта позволяет выражать эффективный гамильтониан с помощью так называемых *эквивалентных операторов*, что оказывается весьма актуальным в случае, когда спектр невозмущенного гамильтониана вырожден в конфигурационном пространстве (по координатным переменным). Эквивалентные операторы позволяют сделать замену какого-либо реального оператора взаимодействия другим, который на рассматриваемой совокупности состояний физической системы дает *те*

же результаты, но с меньшими вычислениями с одной стороны, и с большей наглядностью с другой.

Проиллюстрируем сказанное примерами. Во многих задачах спектроскопии и физики твердого тела в качестве возмущения рассматривается электрическое или магнитное диполь-дипольное взаимодействие.

Пример.

Рассмотрим магнитное сверхтонкое взаимодействие в атоме водорода, которое можно записать в виде:

$$\hat{V} = 2g_p\mu_B\mu_N \left\{ \frac{1}{r^3} \left[\mathbf{l} + 3(\mathbf{s}\mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{s} \right] \mathbf{i} - 4\pi\delta(\mathbf{r})\mathbf{s}\mathbf{i} \right\}, \quad (5.84)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор, \mathbf{l} – оператор орбитального момента электрона, \mathbf{s} , \mathbf{i} – операторы спинов электрона и протона, μ_B , μ_N – магнетон Бора и ядерный магнетон, g_p – g -фактор протона. В этой задаче есть два сорта переменных: координатные и спинные, который в нерелятивистской задаче с кулоновским взаимодействием разделяются, однако слабое магнитное диполь-дипольное взаимодействие их смешивает. При этом видно, что, поскольку в центрально-симметричном поле координатная волновая функция всегда может быть записана как

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

при вычислении матричных элементов оператора возмущения по полным волновым функциям можно прежде всего провести независимое усреднение по модулю радиус-вектора (по радиальной части волновой функции), что даст общий численный коэффициент

$$A(n, l) = 2g_p\mu_B\mu_N \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad (5.85)$$

где

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{r^3} R_{nl}^2(r) r^2 dr \equiv \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r dr.$$

Далее видим, что спинные и координатные переменные “смешиваются” благодаря только угловым переменным и оператору углового момента, который действует тоже только на угловые

переменные. Поэтому прежде всего разберемся с “чисто угловыми переменными” в операторе взаимодействия, а именно, с симметричным тензором второго ранга

$$A_{ik} = 3n_i n_k - \delta_{ik}.$$

Поскольку, напомним, спиновые и угловые переменные для невозмущенных состояний разделены, этот множитель во взаимодействии усредняется только по угловым переменным, что приводит к матрице

$$\langle lm' | N_{ik} | lm \rangle = \langle lm' | 3n_i n_k - \delta_{ik} | lm \rangle.$$

Эту матрицу и нужно заменить оператором, который будет выражен только через оператор углового момента, ответственного за “смешивание” координатных и спиновых переменных. Для этого воспользуемся теоремой Вигнера-Экарта. Поскольку *все* тензоры, обладающие одинаковыми свойствами (симметрии относительно перестановки индексов, равенства нулю следа и т.п.), обладают *совершенно одинаковыми* трансформационными свойствами и отличаются *только приведенным матричным элементом*, можно считать, что в этом смысле все такие тензоры *пропорциональны* друг другу. А это значит, что вместо исходного оператора можно рассмотреть другой оператор, *эквивалентный* данному, а разницу между ними учесть с помощью необходимого общего множителя. Легко видеть, что тензор

$$L_{ik} = \frac{3}{2} (\hat{l}_i \hat{l}_k + \hat{l}_k \hat{l}_i) - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{ik}$$

обладает теми же свойствами, что и рассматриваемый тензор N_{ik} . Поэтому можно сразу записать:

$$\begin{aligned} \langle lm' | 3n_i n_k - \delta_{ik} | lm \rangle = \\ = a \langle lm' | \left[\frac{3}{2} (\hat{l}_i \hat{l}_k + \hat{l}_k \hat{l}_i) - \hat{\mathbf{I}}^2 \delta_{ik} \right] | lm \rangle. \end{aligned} \quad (5.86)$$

Для нахождения неизвестного коэффициента пропорциональности достаточно вычислить *всего один* любой матричный элемент. Вычисляется самый простой:

$$\langle l0 | 3n_z^2 - 1 | l0 \rangle = a \langle l0 | (3\hat{l}_z^2 - \hat{\mathbf{I}}^2) | l0 \rangle = -al(l+1)$$

Поскольку

$$3n_z^2 - 1 = 2P_2(\cos \theta),$$

где $2P_2(\cos \theta)$ полином Лежандра второй степени, а

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta),$$

получаем

$$\begin{aligned} a &= -\frac{2l+1}{2\pi l(l+1)} \int_{-1}^1 P_l^2(x) P_2(x) \cdot 2\pi dx = \\ &= -\frac{2(2l+1)}{l(l+1)} \begin{pmatrix} l & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.87)$$

Эта формула легко может быть получена как частный случай выведенной нами ранее формулы (5.71) для интеграла от произведения трех D -функций:

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l_1}(x) P_{l_2}(x) dx = 2 \begin{pmatrix} l & l_1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.88)$$

Для дальнейшего преобразования нужно взять значение $3j$ -символа из таблицы и получить окончательное выражение для эквивалентного оператора и, соответственно, для эффективного гамильтониана, описывающего магнитное диполь-дипольное взаимодействие в состояниях с $l \neq 0$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} &= \\ &= -\frac{2A(n, l)}{2(l+3)(2l-1)} \left[\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{l}} + \frac{3}{2} \left((\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{l}})(\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{l}}) + (\hat{\mathbf{i}}\hat{\mathbf{l}})(\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{l}}) \right) - \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{i}} \right]. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Можно резонно заметить, что для атома водорода в рассматриваемых состояниях спин-орбитальное взаимодействие существенно сильнее магнитного диполь-дипольного (сверхтонкого) взаимодействия, а поэтому *неправильно* рассматривать его в базисе $|n, l, m\rangle$, а нужно рассматривать в базисе состояний с определенным полным моментом j . Мы сейчас рассмотрим и этот,

более простой случай, но предыдущий пример был просто полезной иллюстрацией выражения эффективного гамильтониана с помощью эквивалентных операторов.

Пример.

Получить эффективный гамильтониан сверхтонкого взаимодействия в атоме водорода с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Итак, в базисе состояний $|n, l, s, j, m_j\rangle$ спиновые и угловые переменные не разделяются, но *по-прежнему* радиальная часть переменных может быть отделена. Поскольку для всех рассматриваемых состояний с данным j радиальная часть волновой функции *одна и та же*, введенный нами численный коэффициент $A(n, l)$ остается тем же. По указанным выше причинам нельзя теперь рассматривать отдельно тензор N_{ik} , но зато можно рассмотреть вместо него тензор первого ранга – вектор

$$\mathbf{a} = \hat{\mathbf{l}} + 3\mathbf{n}(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}},$$

который теперь, естественно, должен быть пропорционален *единственному* вектору задачи – полному моменту $\hat{\mathbf{j}}$. Таким образом, задача вполне аналогично задаче вычисления фактора Ланде при рассмотрении эффекта Зеемана.

В дальнейших вычислениях учтем, что $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$, для $s = 1/2$ имеет место соотношение $(\mathbf{n}\mathbf{s})^2 = 1/4$, а в силу ортогональности \mathbf{l} и \mathbf{n} всегда $(\mathbf{l}\mathbf{n}) = 0$. Умножим исходный вектор скалярно на $\hat{\mathbf{j}}$ и выпишем цепочку несложных преобразований:

$$\begin{aligned} a' \hat{\mathbf{j}}^2 &= \hat{\mathbf{j}} \left(\hat{\mathbf{l}} + 3\mathbf{n}(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}} \right) = \\ &= \hat{\mathbf{l}}^2 + 3(\hat{\mathbf{l}}\mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n}) - (\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}) + (\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}) + 3(\hat{\mathbf{s}}\mathbf{n})^2 - \hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + 3/4 - \hat{\mathbf{s}}^2. \end{aligned} \quad (5.90)$$

Взяв произвольный матричный элемент полученного оператора (5.90) и получив искомый коэффициент пропорциональности, имеем:

$$\hat{H}_{eff} = A(n, l) \frac{l(l+1)}{j(j+1)} (\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{j}}). \quad (5.91)$$

Упражнения

1. Получите в явном виде функции Вигнера для $j = 1/2$, постройте матрицу $d_{m',m}^{(1/2)}(\beta)$.
2. Постройте прямое произведение $d^{(1/2)} \otimes d^{(1/2)}$ и получите матрицу $d_{m',m}^{(1)}(\beta)$.
3. Используя выражение для $3j$ -символов, определяющих сложение моментов в состоянии с суммарным моментом $J = 0$ (5.44) получите состояния с нулевым моментом для двух спинов $s = 1/2$ и $j_1 = j_2 = 1$.
4. Выразите матрицу плотности системы двух невзаимодействующих спинов с поляризациями \mathbf{P}_1 и \mathbf{P}_2 соответственно, через мультиполи состояния. Матрица плотности системы равна прямому произведению матриц плотности двух подсистем.

Глава 6

Релаксационные уравнения для матрицы плотности

6.1. Разложение по ортогональным операторам

Очень часто при выполнении конкретных расчетов удобно записать матричное уравнение для ρ в векторной форме. Иными словами, в явном виде записать систему уравнений для всех матричных элементов. Мы видели на примере построения матрицы плотности системы со спином $1/2$, что сама матрица плотности задается всего тремя параметрами – компонентами вектора поляризации \mathbf{P} и может быть представлена в виде суммы скалярного произведения его с вектором σ и единичного оператора. В этом случае представление матрицы плотности полностью эквивалентно трехмерному вектору, который с учетом нормировочного условия на матрицу плотности $\text{Tr} \rho = 1$ задает в случае системы двух состояний $N^2 - 1 = 3$ независимых параметра. Спинные операторы Паули, будучи представлены матрицами 2×2 , выступают в качестве *базиса* для разложения матрицы плотности, имеющей в данном случае *тот же ранг*. Однако сами по себе новые базисные векторы обладают свойствами, отличными от привычных нам базисных векторов.

Действительно, обычно удобно выбирать в качестве базиса систему ортонормированных векторов, т.е. предполагается, что определено скалярное произведение. Для векторов оно определено как сумма произведений соответствующих элементов сопряженного вектора-строки и вектора-столбца. Как определить скалярное произведение двух матриц? Вспомним свойство спи-

новых операторов Паули:

$$\sigma_i \sigma_k = \delta_{ik} + i e_{ikl} \sigma_l. \quad (6.1)$$

Возьмем след произведения (6.1):

$$\text{Tr}(\sigma_i \sigma_k) = 2\delta_{ik} + i e_{ikl} \text{Tr}(\sigma_l) = 2\delta_{ik}.$$

Видим, что базисные векторы-матрицы ортогональны при вычислении следа их произведения. Так и определим систему ортогональных операторов U_i , которые удовлетворяют условию:

$$\text{Tr}(U_i U_k^+) = \delta_{ik}. \quad (6.2)$$

В дальнейшем мы будем использовать как правило эрмитовы операторы, поэтому будем полагать $U_k^+ = U_k$.

Любой оператор можно разложить по системе ортогональных операторов (6.2):

$$\hat{Q} = \sum_i \text{Tr}(\hat{Q} U_i) U_i \equiv \sum_i Q_i U_i. \quad (6.3)$$

Здесь совокупность величин Q_i может рассматриваться как соответствующие компоненты вектора.

В частности для матрицы плотности имеем:

$$\rho = \sum_i \text{Tr}(\rho U_i) U_i = \sum_i \rho_i U_i. \quad (6.4)$$

С помощью разложения (6.4) среднее значение любого оператора может быть записано в виде привычного скалярного произведения:

$$\langle Q \rangle = \text{Tr}(\hat{Q} \rho) = \sum_i \rho_i \text{Tr}(\hat{Q} U_i) = \sum_i Q_i \rho_i. \quad (6.5)$$

Удачный выбор системы ортогональных операторов позволяет исключить из рассмотрения второстепенные (“ненужные”) переменные. Например, очень часто начальные условия определяются операторами, средние значения которых равны нулю. В таком случае уместно их включить в набор соответствующих ортогональных операторов. Кроме того, при проведении расчетов

обычно вычисляют средние значения только части операторов. Их также следует включить в набор ортогональных операторов. В этом случае необходимо будет вычислить только соответствующие компоненты матрицы плотности в разложении (6.4). Такой подход бывает очень эффективным, поскольку часто система уравнений для компонентов матрицы плотности распадается на подсистемы связанных уравнений. Как правило в набор ортогональных операторов включают единичный, который мы обозначим как U_0 :

$$U_0 = (\text{Tr} I)^{-1/2} I. \quad (6.6)$$

Среднее значение единичного оператора определяет соответствующую компоненту матрицы плотности в разложении (6.4):

$$\rho_0 = \langle U_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\text{Tr} I}} \text{Tr}(\rho I) = \frac{1}{\sqrt{\text{Tr} I}} \text{Tr} \rho = \frac{1}{\sqrt{\text{Tr} I}}. \quad (6.7)$$

Таким образом, состояние системы определяется $N^2 - 1$ параметрами ρ_i , $i = 1, 2, \dots, N^2 - 1$, где N – число состояний системы. Соответственно, $\text{Tr} I = N$.

Все операторы коммутируют с единичным оператором (6.6):

$$\text{Tr}(U_0 U_i) = \frac{\text{Tr}(I U_i)}{\sqrt{\text{Tr} I}} = \frac{\text{Tr}(U_i)}{\sqrt{\text{Tr} I}} = 0, \quad \text{для } i \neq 0. \quad (6.8)$$

Из соотношения (6.8) следует, что сумма собственных значений операторов U_i для $i \neq 0$ равна 0.

Запишем теперь уравнение Лиувилля для матрицы плотности в представлении разложения по ортогональным операторам [14]. Умножим исходное уравнение на оператор U_i слева, возьмем след и подставим разложение (6.4):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k \text{Tr} \left(U_i [\hat{H}, U_k] \right) \rho_k = \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \text{Tr} \left(\hat{H} [U_i, U_k] \right) \rho_k. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Систему уравнений (6.9) можно записать в виде:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_k \Omega_{ik} \rho_k, \quad (6.10)$$

где Ω_{ik} – антисимметричная матрица. Действительно, ряд коммутаторов в уравнении (6.9) можно снова разложить по ортогональным операторам:

$$i[U_i, U_k] = \sum_l c_{ik}^l U_l, \quad c_{ik}^l = \text{Tr}(U_l, i[U_i, U_k]), \quad (6.11)$$

где действительные числа $c_{ik}^l = -c_{ki}^l$ антисимметричны относительно перестановки нижних индексов и представляют важные свойства ортогональных операторов. Соответственно, матрица Ω_{ik} также действительна и легко видеть, что:

$$\Omega_{ik} = \hbar^{-1} \sum_l c_{ik}^l \text{Tr}(\hat{H} U_l) = -\Omega_{ki}. \quad (6.12)$$

Полученные выше результаты легко могут быть обобщены на случай неэрмитовых операторов, т.е. $U_i^+ = \tilde{U}_i^* \neq U_i$.

6.2. Представление взаимодействия для матрицы плотности

Для матрицы плотности часто бывает удобным использовать наряду с представлением Шрёдингера также представление *взаимодействия*. Как хорошо известно из курса квантовой механики, представление взаимодействия вводится в теории возмущений, когда гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (6.13)$$

где \hat{V} – возмущение, или взаимодействие системы с каким-либо полем. В задачах статистической механики обычно рассматривается взаимодействие динамической подсистемы с некоторой большой, “окружающей” системой (термостатом). В этом случае будем рассматривать невозмущенный гамильтониан в виде суммы гамильтонианов невзаимодействующих систем a и b , а возмущение описывает взаимодействие между ними, тогда

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V}. \quad (6.14)$$

Очевидно, гамильтонианы двух невзаимодействующих и независимых систем между собой коммутируют.

Совершенно аналогично представлению взаимодействия для вектора состояния в квантовой механике можно ввести представление взаимодействия для матрицы плотности:

$$\rho(t) = U_0(t)\rho_I(t)U_0^+(t), \text{ или } \rho_I(t) = U_0^+(t)\rho(t)U_0(t). \quad (6.15)$$

Здесь $\rho(t)$ – матрица плотности в (обычном) представлении Шрёдингера. Оператор эволюции есть:

$$U_0(t) = e^{-i\hbar^{-1}(\hat{H}_a + \hat{H}_b)t} \equiv e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}_a t} e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}_b t}. \quad (6.16)$$

Подставим определения (6.15) и (6.16) в уравнение Лиувилля-фон Ноймана для матрицы плотности и получим:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_I}{\partial t} = [\hat{V}_I(t), \rho_I(t)], \quad (6.17)$$

где оператор взаимодействия в нашем представлении есть

$$\hat{V}_I(t) = U_0^+(t)\hat{V}U_0(t).$$

Уравнение (6.17) можно записать в виде интегрального уравнения, формально проинтегрировав его:

$$\rho_I(t) = \rho_I(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_I(t'), \rho_I(t')]. \quad (6.18)$$

Если в начальный момент времени взаимодействие отсутствовало,

$$\rho_I(0) = \rho(0). \quad (6.19)$$

Решение уравнения (6.18) можно искать в виде ряда с помощью метода итераций:

$$\rho_I(t) = \rho_I^{(0)}(t) + \rho_I^{(1)}(t) + \rho_I^{(2)}(t) + \dots, \quad (6.20)$$

где

$$\begin{aligned}
\rho_I^{(0)}(t) &= \rho_I(0) = \rho(0), \\
\rho_I^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\widehat{V}_I(t_1), \rho_I^{(0)} \right] = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\widehat{V}_I(t_1), \rho(0) \right], \\
\rho_I^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\widehat{V}_I(t_1), \rho_I^{(1)}(t_1) \right] = \\
&= \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left[\widehat{V}_I(t_1), \left[\widehat{V}_I(t_2), \rho(0) \right] \right], \\
&\dots\dots\dots \\
\rho_I^{(n)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 \left[\widehat{V}_I(t_1), \rho_I^{(n-1)}(t_1) \right] = \\
&= -\left(\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \left[\widehat{V}_I(t_1), \left[\widehat{V}_I(t_2), \dots \left[\widehat{V}_I(t_n), \rho(0) \right] \dots \right] \right].
\end{aligned} \tag{6.21}$$

6.3. Приведенная матрица плотности

Обычно, когда рассматривают две взаимодействующие подсистемы, интересуются свойствами одной из них и вычисляют величины только данной подсистемы. Иными словами, пусть \hat{Q}_a – оператор, действующий на переменные только интересующей нас подсистемы a , тогда по определению следует вычислить

$$\langle Q_a \rangle = \text{Tr}_{a,b} \hat{Q}_a \rho = \text{Tr}_a \hat{Q}_a \text{Tr}_b \rho.$$

Таким образом возникает понятие *приведенной* матрицы плотности:

$$\rho^{(a)}(t) = \text{Tr}_b \rho(t) = \text{Tr}_b U(t) \rho(0) U^\dagger(t), \quad (6.22)$$

где $U(t)$ – оператор эволюции всей системы с гамильтонианом (6.14).

Соответственно, среднее значение некоторой величины, определяемой оператором \hat{Q}_a , запишется в виде:

$$\langle Q_a \rangle = \text{Tr}_{a,b} \hat{Q}_a \rho = \text{Tr}_a \hat{Q}_a \rho^{(a)}(t). \quad (6.23)$$

Матрицу плотности всей системы можно разложить по системе ортогональных операторов. Однако, удобно вводить операторы для двух независимых подсистем. Пусть операторы подсистемы a обозначены по-прежнему символами U_i , а операторы подсистемы b обозначим символами W_α , тогда имеем

$$\rho = \sum_{i,\alpha} \rho_{i\alpha} U_i W_\alpha. \quad (6.24)$$

Полная матрица плотности удовлетворяет уравнению Лиувилля-фон Ноймана, тогда как приведенная матрица плотности (6.22) ему уже не подчиняется.

Приведенную матрицу плотности также можно разложить по ортогональным операторам, при этом следует учесть, что в формуле (6.22) след по подсистеме b берется с единичным оператором, поэтому¹:

$$\rho^{(a)}(t) = \sqrt{\text{Tr}_b I} \sum_i \rho_{i0} U_i. \quad (6.25)$$

Определение среднего значения оператора для подсистемы a удобно выразить в представлении взаимодействия. Подставим в формулу (6.23) определение временной зависимости матрицы плотности через оператор эволюции (6.105):

$$\begin{aligned} \langle Q_a \rangle &= \text{Tr}_{a,b} \hat{Q}_a U(t) \rho(0) U^\dagger(t) = \\ &= \text{Tr}_{a,b} \hat{Q}_a(t) \rho_I(t) = \text{Tr}_a \hat{Q}_a(t) \rho_I^{(a)}(t), \end{aligned} \quad (6.26)$$

где

$$\hat{Q}_a(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_a t\right) \hat{Q}_a \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_a t\right), \quad (6.27)$$

¹Поскольку компонента матрицы плотности для единичного оператора определяется согласно уравнению (6.8), стоящий перед знаком суммирования множитель $\sqrt{\text{Tr}_b I}$ сокращается.

а приведенная матрица плотности в представлении взаимодействия $\rho_I^{(a)}(t) = \text{Tr}_b \rho_I(t)$ определяется из полной матрицы плотности:

$$\rho_I(t) = \hat{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt' \right) \rho(0) \hat{T} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt' \right). \quad (6.28)$$

Такой метод вычисления предложен Р. Фейнманом.

Видно, что при таком подходе любой оператор взаимодействия \hat{V} можно также разложить по ортогональным операторам. Действительно, при вычислении различных средних необходимо определить матричные элементы оператора взаимодействия. При этом вычисление матричных элементов может быть проведено *поэтапно*: на первом этапе вычисляются матричные элементы только по состояниям подсистемы b . Полученные матричные элементы по-прежнему остаются операторами, но действующими только на переменные подсистемы a . Такая матрица называется *эффективным* оператором (или гамильтонианом) подсистемы a . Оставшийся эффективный оператор может быть представлен в виде разложения по ортогональным операторам: $\hat{V} = \sum_i V_i U_i$. Но в таком случае коэффициентам разложения V_i также можно поставить в соответствие эффективный оператор, действующий только на переменные подсистемы b . Теперь удобно записать оператор \hat{V} в представлении взаимодействия:

$$\begin{aligned} \hat{V}_I(t) &= \sum_i V_i(t) U_i(t) = \\ &= \sum_i e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_b t} \hat{V}_i e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_b t} e^{i\hbar^{-1} \hat{H}_a t} \hat{U}_i e^{-i\hbar^{-1} \hat{H}_a t}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Если решается какая-либо задача в рамках применимости (временной) теории возмущений, n -е приближение матрицы плотности содержит соответствующую степень оператора возмущения, взятого в разные моменты времени (см. формулу (6.4)), тогда при нахождении средних значений возникают выражения, типа [14]:

$$\text{Tr} \left\{ V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) \rho(0) \right\} = \langle V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) \rangle.$$

Такие выражения называются корреляционными функциями. Обычно в задачах статистической механики в начальный момент времени матрица плотности представляется в виде произведения матриц плотности двух независимых подсистем. Одна из подсистем, скажем, b , играет роль термостата и всегда находится в равновесном состоянии, когда она коммутирует с гамильтонианом \hat{H}_b . В таком случае след по состояниям подсистемы b приводит к тому, что корреляционные функции зависят не от абсолютных моментов времени, а только от разности “текущего” и более ранних моментов. Действительно:

$$\begin{aligned}
& \text{Tr}_b \left\{ V_I(t') V_I(t'') \dots V_I(t^{(n)}) \rho^{(b)}(0) \right\} = \\
& = \text{Tr}_b \left\{ U^+(t') V U(t') U^+(t'') V U(t'') \dots U^+(t^{(n)}) V U(t^{(n)}) \rho(0) \right\} = \\
& = U_a^+(t') \text{Tr}_b \left\{ V U(t') U^+(t'') V U(t'') U^+(t') \dots \right. \\
& \left. \dots U(t') U^+(t^{(n)}) V U(t^{(n)}) U^+(t') U_a(t') U_b(t') \rho^{(b)}(0) U_b^+(t') \right\} = \\
& = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_a t'} \text{Tr}_b \left\{ V V(t''-t') V(t'''-t') \dots V(t^{(n)}-t') \rho^{(b)}(0) \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_a t'}.
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Здесь: $V(t^{(k)}-t') = U(t') U^+(t^{(k)}) V U(t^{(k)}) U^+(t') \equiv U^+(t^{(k)}-t') V U(t^{(k)}-t')$.

Вновь вернемся к рассмотрению одной системы, для которой операторы (физических) величин и матрица плотности могут быть разложены по системе ортогональных операторов. Как мы уже говорили, часто удобно в качестве одного или нескольких ортогональных операторов выбирать операторы тех величин, которые нужно вычислить. В любом случае, при вычислении средних значений получаем:

$$\langle Q \rangle = \text{Tr} \left(\hat{Q} \rho(t) \right) = \sum_i Q_i \text{Tr} (U_i \rho(t)). \tag{6.31}$$

Следовательно, задача сводится к определению средних значений системы ортогональных операторов. Подставим выражение матрицы плотности через оператор эволюции для определения

среднего одного из ортогональных операторов:

$$\begin{aligned}\langle U_i(t) \rangle &= \text{Tr} (U_i U(t) \rho(0) U^\dagger(t)) = \text{Tr} (U^\dagger(t) U_i U(t) \rho(0)) = \\ &= \sum_k \rho_k \text{Tr} (U_i(t) U_k(0)) = \sum_k G_{ik}(t) \rho_k,\end{aligned}\quad (6.32)$$

где тензор $G_{ik}(t)$ полностью определяет эволюцию системы во времени.

Пусть гамильтониан системы имеет вид, аналогичный (6.14), с той лишь разницей, что подсистему b мы пока не вводим в рассмотрение. Запишем решение для матрицы плотности в представлении взаимодействия и подставим в определение среднего значения произвольного оператора системы ортогональных операторов:

$$\begin{aligned}\langle U_i \rangle &= \text{Tr} (U_i \rho(t)) = \text{Tr} (U_i U_0(t) \rho_I(t) U_0^\dagger(t)) = \\ &= \text{Tr} (U_0^\dagger(t) U_i U_0(t) \rho_I(t)) = \text{Tr} (U_i(t) \rho_I(t)).\end{aligned}\quad (6.33)$$

Подставим в формулу (6.33) разложение матрицы плотности по ортогональным операторам (6.4) и получим выражение (6.32) для тензора G_{ik} , где он теперь определен как:

$$\begin{aligned}G_{ik}(t) &= \\ &= \text{Tr} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} U_i e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_I(t') dt'} U_k \hat{T} e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_I(t') dt'} \right).\end{aligned}\quad (6.34)$$

6.4. Релаксационные уравнения для матрицы плотности. Необратимость во времени

Запишем уравнение для матрицы плотности в представлении взаимодействия (6.18) для двух взаимодействующих подсистем с гамильтонианом (6.14)²:

$$\rho_I(t) = \rho_I(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\hat{V}_I(t'), \rho_I(t')], \quad (6.35)$$

²В этом и следующем параграфах мы используем подходы, изложенные в книгах [13] и [15] и обобщенные в монографии [16] (см. также [17]).

и затем формально подставим его в правую часть дифференциального уравнения Лиувилля (6.17):

$$\dot{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[\widehat{V}_I(t), \rho_I(0)] + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t [\widehat{V}_I(t)[\widehat{V}_I(t'), \rho_I(t')]] dt'. \quad (6.36)$$

Нас интересует динамическая подсистема a , поэтому редуцированную матрицу плотности этой подсистемы получаем, взяв след по всем переменным подсистемы b (термостата).

Для $\rho_I^{(a)}(t)$, уравнение (6.36) принимает вид (считается, что взаимодействие включается в момент $t = 0$):

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I^{(a)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_b[\widehat{V}_I(t), \rho_I(0)] + \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \text{Tr}_b[\widehat{V}_I(t)[\widehat{V}_I(t'), \rho_I(t')]] dt'. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Поскольку при $t < 0$ динамическая подсистема a и термостат не взаимодействуют, можно записать:

$$\rho(0) = \rho_I(0) = \rho^{(a)}(0) \cdot \rho^{(b)}(0). \quad (6.38)$$

Уравнение Лиувилля (6.36) для полной системы обратимо во времени и не может описывать релаксационные процессы. В подсистеме возникает релаксация, когда обратная передача энергии, поляризации и т.п. от термостата к динамической подсистеме за любое конечное время была бы невозможна. Взяв след по переменным термостата, мы тем самым сделали уравнение (6.37) для приведенной матрицы плотности динамической подсистемы a необратимым. Наша задача будет состоять в определении уравнения, которому подчиняется только матрица плотности динамической подсистемы. Для этого необходимо “избавиться” от приведенной матрицы плотности термостата. В этом и состоит *главное приближение* для релаксационных уравнений. Избавиться от переменных термостата можно было бы легко, если бы матрица плотности оставалась *факторизованной*, как и в

начальный момент времени (6.38). Если рассматривать эволюцию подсистемы на малом промежутке времени, когда применимы поправки по теории возмущений, матрицу плотности можно найти в виде конечного числа членов ряда теории возмущений, в каждом из которых берется след по переменным термостата для матрицы плотности термостата в начальный момент времени. Однако для взаимодействующих подсистем в произвольный момент времени такого приближения недостаточно, и в общем случае нельзя разделить переменные термостата и динамической подсистемы.

Разделение переменных вводится “волевым” образом, однако оно представляет по сути дела обычное приближение статистической физики: что бы ни происходило с динамической подсистемой, термостат всегда находится в состоянии термодинамического равновесия и описывается равновесной функцией распределения (Гиббса). Это, в частности означает, что истинная полная матрица плотности заменяется факторизованной:

$$\rho_I(t) \rightarrow \overline{\rho_I(t)} = \rho_I^{(a)}(t)\rho_I^{(b)}(0) = \rho_I^{(a)}(t)\rho^{(b)}(0). \quad (6.39)$$

После наложения условия (6.39) уравнение (6.37) описывает необратимые релаксационные процессы в динамической подсистеме:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I^{(a)}(t) = & -\frac{i}{\hbar} \text{Tr}_b[\widehat{V}_I(t), \rho_a(0)\rho_b(0)] - \\ & -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \text{Tr}_b[\widehat{V}_I(t)[\widehat{V}_I(t'), \rho_I^{(a)}(t')\rho^{(b)}(0)]] dt'. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения можно положить равным нулю, поскольку всегда можно переопределить невозмущенный гамильтониан \widehat{H} :

$$\widehat{H}_0 \rightarrow \widehat{H}_0 + \widehat{V}_a,$$

где $\widehat{V}_a = \text{Tr}_b \widehat{V} \rho^{(b)}(0)$ – эффективный гамильтониан динамической подсистемы a .

Таким образом уравнение (6.40) принимает вид:

$$\dot{\rho}_I^{(a)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \text{Tr}_b \left[\hat{V}_I(t) [\hat{V}_I(t'), \rho_I^{(a)}(t') \rho^{(b)}(0)] \right] dt'. \quad (6.41)$$

Интегродифференциальное уравнение (6.41) и представляет собой *релаксационное уравнение* для матрицы плотности динамической подсистемы, описывающее необратимые процессы.

6.5. Обобщенное кинетическое уравнение. (Generalized Master Equation)

Полученное уравнение (6.41) невозможно решить в общем случае даже после сделанных допущений о разделении переменных. Поэтому приходится сделать еще одно фундаментальное допущение, позволяющее превратить интегродифференциальное уравнение в дифференциальное. А именно: будем считать, что динамическая подсистема “быстро” теряет информацию о своем прошлом (*приближение коротких времен корреляции*). Иными словами, поведение динамической подсистемы в моменты $t' < t$ совершенно не влияет на ее поведение в более поздний момент t . Таким образом делаем замену:

$$\rho^{(a)}(t') \rightarrow \rho^{(a)}(t). \quad (6.42)$$

Как помним из предыдущих параграфов (см. выражение (6.29)), оператор взаимодействия можно всегда представить в виде суммы, которую в нашем случае запишем как:

$$\hat{V} = \sum_i \hat{Q}_i \hat{F}_i, \quad (6.43)$$

где операторы \hat{Q}_i и \hat{F}_i действуют на переменные динамической подсистемы и термостата соответственно.³ Тогда оператор (6.43) в представлении взаимодействия есть

$$\hat{V}_I(t) = \sum_i Q_i(t) F_i(t), \quad (6.44)$$

³ В дальнейшем для простоты будем называть подсистему b термостатом.

где

$$Q^i(t) = e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_a t} Q_i e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}_a t} = Q_{iI}(t); \quad (6.45)$$

$$F_i(t) = e^{i\hbar^{-1}\hat{H}_b t} F_i e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}_b t} = F_{iI}(t). \quad (6.46)$$

Подставим выражения (6.45) и (6.46) в уравнение (6.41) и раскроем коммутаторы:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I^{(a)}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,j} \int_0^t \left\{ [Q_i(t) Q_j(t') \rho_I^{(a)}(t') - Q_j(t') \rho_I^{(a)}(t') Q_i(t)] \times \right. \\ & \times \text{Tr}_b[F_i(t) F_j(t') \rho^{(b)}(0)] - [Q_i(t) \rho_I^{(a)}(t') Q_j(t') - \\ & \left. - \rho_I^{(a)}(t') Q_j(t') Q_i(t)] \text{Tr}_b[F_j(t') F_i(t) \rho^{(b)}(0)] \right\} dt'. \end{aligned} \quad (6.47)$$

Рассмотрим временные корреляционные функции, входящие в уравнение (6.47)

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle \equiv \text{Tr}_b F_i(t) F_j(t') \rho_b(0). \quad (6.48)$$

Свойства временных корреляционных функций определяют законность или незаконность допущения (6.42). Введем характерное корреляционное время термостата τ . Коррелятор $\langle F_i(t) F_j(t') \rangle$ заметно отличен от нуля при $t - t' \leq \tau$. Для $t - t' > \tau$, функции (6.48) быстро убывают, и при $t - t' \gg \tau$ корреляции отсутствуют:

$$\langle F_i(t) F_j(t') \rangle_{t-t' \gg \tau} \approx \langle F_i(t) \rangle \langle F_j(t') \rangle = 0.$$

Характерное время τ в каждом случае определяется природой (свойствами) термостата.⁴

Мы будем интересоваться процессами медленными, по сравнению с процессами в термостате, поэтому можно сказать, что характерная скорость релаксации динамической подсистемы $\Lambda \ll \tau^{-1}$. Иными словами, матрица плотности динамической

⁴Для физических задач в качестве примера можно привести газы, в которых τ - среднее время между столкновениями (для нормального давления при комнатной температуре ($\tau \sim 10^{-8} - 10^{-9}$)). В кристаллах для электронного газа обычно $\tau \leq 10^{-11}$.

подсистемы за время $t - \tau \leq t' \leq t$ практически не меняется. Поэтому можно считать, что $\rho_I^{(a)}(t') \approx \rho_I^{(a)}(t)$ и вынести ее из-под интеграла:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I^{(a)}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,j} \int_0^t \left\{ [Q_i(t)Q_j(t')\rho_I^{(a)}(t) - \right. \\ & - Q_j(t')\rho_I^{(a)}(t)Q_i(t)] \langle F_i(t-t')F_j \rangle - \\ & \left. - [Q_i(t)\rho_I^{(a)}(t)Q_j(t') - \rho_I^{(a)}(t)Q_j(t')Q_i(t)] \langle F_jF_i(t-t') \rangle \right\} dt'. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Таким образом предположение (6.42) означает, что мы не пытаемся детально описывать эволюцию матрицы плотности $\rho_I^{(a)}(t)$ во времени, а рассматриваем ее изменение только на интервале $\Delta t \gg \tau$. Производная по времени понимается как

$$\dot{\rho}_I^{(a)}(t) \approx [\rho_I^{(a)}(t + \Delta t) - \rho_I^{(a)}(t)]/\Delta t. \quad (6.50)$$

Сделаем замену переменных $t - t' \rightarrow t''$, $dt'' \rightarrow -dt'$. Поскольку мы рассматриваем изменение матрицы плотности $\rho_I^{(a)}(t)$ на интервалах $\Delta t \gg \tau$, область интегрирования заведомо больше τ , поэтому на верхнем пределе корреляционные функции $\langle F_i(t'')F_j \rangle$ практически равны нулю и верхний предел интегрирования можно устремить к бесконечности, считая $0 \leq t'' < \infty$:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_I^{(a)}(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,j} \int_0^\infty \left\{ [Q_i(t)Q_j(t-t'')\rho_I^{(a)}(t) - \right. \\ & - Q_j(t-t'')\rho_I^{(a)}(t)Q_i(t)] \langle F_i(t'')F_j \rangle - \\ & \left. - [Q_i(t)\rho_I^{(a)}(t)Q_j(t-t'') - \rho_I^{(a)}(t)Q_j(t-t'')Q_i(t)] \langle F_jF_i(t'') \rangle \right\} dt''. \end{aligned} \quad (6.51)$$

Будем обозначать наборы квантовых чисел динамической подсистемы a латинскими индексами, а термостата - греческими. Соответственно, вектор состояния имеет вид: $|n, \alpha\rangle$. Запишем элементы матрицы плотности $\rho_I^{(a)}(t)$ и оператора $Q_i(t)$ в базисе собственных функций гамильтониана H_a :

$$Q_{i;mn}(t) = e^{i\omega_{mn}t} Q_{i;mn}, \quad (6.52)$$

где $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$, E_m – уровни энергии динамической подсистемы в нулевом приближении.

Подставляя формулы (6.52) в уравнение (6.51), видим, что правая часть определяется двумя функциями, не зависящими от времени:

$$\begin{aligned}\Gamma_{mkl n}^+ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,j} Q_{i;mk} Q_{j;ln} \int_0^\infty e^{-i\omega_{ln}t''} \langle F_i(t'') F_j \rangle dt'', \\ \Gamma_{mkl n}^- &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{i,j} Q_{j;mk} Q_{i;ln} \int_0^\infty e^{-i\omega_{mk}t''} \langle F_j F_i(t'') \rangle dt''.\end{aligned}\quad (6.53)$$

После очевидных преобразований система уравнений (6.51) для элементов матрицы плотности принимает вид:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{I,mn} &= \sum_{k,l} \left\{ -\Gamma_{mkk l}^+ \rho_{I,ln} e^{i\omega_{ml}t} + (\Gamma_{lnmk}^+ + \Gamma_{lnmk}^-) \times \right. \\ &\quad \left. \times \rho_{I,kl} e^{i(\omega_{mk} + \omega_{ln})t} - \Gamma_{kll n}^- \rho_{I,mk} e^{i\omega_{ln}t} \right\}.\end{aligned}\quad (6.54)$$

Здесь для простоты у матрицы плотности опущен индекс a .

Преобразуем уравнение (6.54) дальше, выделив формально общий временной множитель. Для этого вынесем матричный элемент $\rho_{I,kl}$ в качестве общего множителя, а в первом и четвертом слагаемых сделаем замену переменных суммирования:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{I,mn} &= \sum_{k,l} \rho_{I,kl} \left\{ -\sum_p \left[\Gamma_{mppk}^+ \delta_{ln} + \Gamma_{lppn}^+ \delta_{mk} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \Gamma_{lnmk}^+ + \Gamma_{lnmk}^- \right\} e^{i(\omega_{mk} + \omega_{ln})t} = \\ &= \sum_{k,l} \rho_{I,kl}(t) R_{mn,kl} e^{i\hbar^{-1}(E_m - E_n - E_k + E_l)t}.\end{aligned}\quad (6.55)$$

Здесь выражение в фигурных скобках обозначено единичными параметрами $R_{mn,kl}$.

Временной множитель осциллирует, и для интервала $\Delta t \gg T_0$ – характерного периода движения свободной динамической

подсистемы – можно считать, что правая часть станет малой в результате усреднения по времени, если показатель экспоненты отличен от нуля. Поэтому в уравнении (6.55) оставляют только *секулярные члены*, для которых выполняется условие:

$$E_m - E_n - E_k + E_l = 0. \quad (6.56)$$

Точное равенство (6.56) может быть заменено требованием, чтобы $|\omega_{mn} - \omega_{kl}| \ll \tau^{-1}$.

Введем функцию

$$\Delta(\omega) = \begin{cases} 1, & \omega \leq \tau^{-1}, \\ 0, & \omega \geq \tau. \end{cases} \quad (6.57)$$

Тогда релаксационное уравнение в *секулярном приближении* можно записать как

$$\dot{\rho}_{I,mn}(t) = \sum_{k,l} R_{mn,kl} \rho_{I,kl}(t) \Delta(\omega_{mn} - \omega_{kl}). \quad (6.58)$$

Как видно из формул (6.53), коэффициенты, входящие в релаксационное уравнение (6.58), комплексны. Удобно выделить мнимую и действительную части в явном виде.

Прежде всего запишем корреляционные функции в базисе собственных состояний гамильтониана \hat{H}_b :

$$\langle F_j F_i(t) \rangle = \sum_{\alpha,\beta} F_{j;\alpha,\beta} F_{i;\beta,\alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} e^{i\omega_{\beta,\alpha} t}, \quad (6.59)$$

где $\omega_{\beta,\alpha} = (\varepsilon_{\beta} - \varepsilon_{\alpha})/\hbar$, $\rho_{\alpha}^{(b)}$ – равновесная матрица плотности термостата.⁵ Легко видеть, что интеграл от функции (6.59) с бесконечным верхним пределом расходится, поэтому следует ввести малое затухание ($\epsilon > 0$, $\epsilon \rightarrow 0$), тогда

$$\begin{aligned} \langle F_j F_i(t) \rangle &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha,\beta} F_{j;\alpha,\beta} F_{i;\beta,\alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} \int_0^{\infty} e^{i(\omega + \omega_{\beta,\alpha})t} e^{-\epsilon t} dt = \\ &= \sum_{\alpha,\beta} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[i F_{j;\alpha,\beta} F_{i;\beta,\alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} (\omega + \omega_{\beta,\alpha} + i\epsilon)^{-1} \right]. \end{aligned} \quad (6.60)$$

⁵Для канонического ансамбля равновесная матрица плотности есть $\rho_{\alpha}^{(b)} = \exp[\beta(F - \varepsilon_{\alpha})]$.

Воспользуемся формулой Сохоцкого, тогда

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty e^{i\omega t} \langle F_j F_i(t) \rangle dt = \\ & = i\wp \sum_{\alpha, \beta} \frac{F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta\alpha}}{\omega + \omega_{\beta\alpha}} \rho_\alpha^{(b)} + \pi \sum_{\alpha, \beta} F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta\alpha} \rho_\alpha^{(b)} \delta(\omega + \omega_{\beta\alpha}). \end{aligned} \quad (6.61)$$

Теперь комплексные коэффициенты можно записать в виде

$$\Gamma_{mkl n}^\pm = \Re \Gamma_{mkl n}^\pm + i \Im \Gamma_{mkl n}^\pm. \quad (6.62)$$

Проанализируем сначала мнимые части коэффициентов (6.61). Как видно из уравнения (6.54) следует рассмотреть отдельно сумму $\Gamma_{mkl n}^+ + \Gamma_{mkl n}^-$ коэффициентов, в которых все четыре индекса различны, и отдельно коэффициенты первого и последнего слагаемых. Подставим явный вид мнимых частей:

$$\begin{aligned} & \Im(\Gamma_{lnmk}^+ + \Gamma_{lnmk}^-) \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}) = \\ & = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \sum_{i,j} Q_{i;ln} Q_{j;mk} \wp \sum_{\alpha, \beta} \frac{F_{i;\alpha\beta} F_{j;\beta\alpha}}{\omega_{\alpha\beta} - \omega_{mk}} \rho_\alpha^{(b)} + \right. \\ & \left. + \sum_{i,j} Q_{j;ln} Q_{i;mk} \wp \sum_{\alpha, \beta} \frac{F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta\alpha}}{\omega_{\beta\alpha} - \omega_{ln}} \rho_\alpha^{(b)} \right\} \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}) = 0. \end{aligned} \quad (6.63)$$

Меняя местами индексы i и j , получаем что все выражение (6.63) равно нулю.

В коэффициенте первого слагаемого (6.55) проведем суммирование по индексу k :

$$\begin{aligned} \Gamma_{ml} &= \hbar \sum_k \Im \Gamma_{mkl}^+ \Delta(\omega_{ml}) = \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,i,j} Q_{i;mk} Q_{j;kl} \wp \sum_{\alpha, \beta} \frac{F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta\alpha}}{\omega_{\alpha\beta} - \omega_{lk}} \rho_\alpha^{(b)} \Delta(\omega_{ml}). \end{aligned} \quad (6.64)$$

В коэффициенте последнего слагаемого в формуле (6.55) переобозначим индексы $l \leftrightarrow k$ и вновь проведем суммирование по

k . Меняя местами также индексы i и j , получаем

$$\begin{aligned} & \hbar \sum_k \Im \Gamma_{l k k n}^- \Delta(\omega_{ln}) = \\ & = \frac{1}{\hbar} \sum_{k, i, j} Q_{i;lk} Q_{j;kn} \wp \sum_{\alpha, \beta} \frac{F_{i;\alpha\beta} F_{j;\beta\alpha}}{-\omega_{\alpha, \beta} + \omega_{kl}} \rho_{\alpha}^{(b)} \Delta(\omega_{ln}). \end{aligned} \quad (6.65)$$

Учтем условие $\omega_{ln} \approx 0$ или $E_l \approx E_n$, $\omega_{kl} \approx \omega_{kn}$, и в результате получаем:

$$\hbar \sum_k \Im \Gamma_{l k k n}^- \Delta(\omega_{ln}) = -\Gamma_{ln}, \quad (6.66)$$

где коэффициенты Γ_{ln} определяются согласно формуле (6.64). Таким образом получаем, что мнимые части коэффициентов дают вклад в правой части релаксационного уравнения:

$$-i\hbar \sum_k (\Gamma_{ml} \rho_{I,ln}^{(a)} - \rho_{I,ml} \Gamma_{ln}) = -i\hbar^{-1} \left[\Gamma, \rho_I^{(a)} \right]_{mn}. \quad (6.67)$$

Рассмотрим теперь действительные части коэффициентов:

$$\begin{aligned} \Re \Gamma_{m k l n}^+ &= \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{i, j} Q_{i;mk} Q_{j;ln} \wp \sum_{\alpha, \beta} F_{i;\alpha\beta} F_{j;\beta\alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} \delta(\omega_{\alpha\beta} - \omega_{ln}), \\ \Re \Gamma_{m k l n}^- &= \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{i, j} Q_{j;mk} Q_{i;ln} \wp \sum_{\alpha, \beta} F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta, \alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} \delta(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{ln}). \end{aligned}$$

Переобозначим в первой формуле $\alpha \leftrightarrow \beta$. Согласно закону сохранения энергии $\varepsilon_{\beta} = \varepsilon_{\alpha} + \hbar\omega_{ln}$ и, следовательно, $\rho_{\beta}^{(b)} = \rho_{\alpha}^{(b)} \exp(-\hbar\beta\omega_{ln})$. Поэтому получаем:

$$\Re \Gamma_{m k l n}^+ = \exp(-\hbar\beta\omega_{ln}) \Re \Gamma_{l n m k}^-. \quad (6.68)$$

Введем теперь новые коэффициенты

$$\begin{aligned} & \Gamma_{m k l n}(\omega_{ln}) = \\ & = \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{i, j} Q_{i;mk} Q_{j;ln} \sum_{\alpha, \beta} F_{j;\alpha\beta} F_{i;\beta\alpha} \rho_{\alpha}^{(b)} \delta(\omega_{\alpha\beta} + \omega_{ln}) \Delta(\omega_{mk} + \omega_{ln}). \end{aligned} \quad (6.69)$$

Учитывая соотношение (6.68), получаем, что релаксационное уравнение в секулярном приближении имеет вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{I,mn} + \frac{i}{\hbar} [\Gamma, \rho_I(t)]_{mn} = \\ = \sum_{k,l} \{ [\Gamma_{mkl n}(\omega_{ln}) + \Gamma_{lnmk}(\omega_{mk}) \exp(-\beta \hbar \omega_{mk})] \rho_{I,kl}(t) - \\ - \Gamma_{mkk l}(\omega_{kl}) \exp(-\beta \hbar \omega_{kl}) \rho_{I,ln}(t) - \Gamma_{knlk}(\omega_{lk}) \rho_{I,ml}(t) \}. \end{aligned} \quad (6.70)$$

Уравнение (6.70) называется *обобщенным кинетическим уравнением* (generalized Master equation).

В равновесном случае матрица плотности должна иметь диагональный вид и не зависеть от времени:

$$\rho_{I,mn}(t) = \rho_m \delta_{mn}, \quad \dot{\rho}_{I,mn}(t) = 0. \quad (6.71)$$

Подставляя условия (6.71) в уравнение (6.70), получаем:

$$\begin{aligned} \sum_k \{ [\Gamma_{mkk n}(\omega_{kn}) + \Gamma_{knmk}(\omega_{mk}) \exp(-\beta \hbar \omega_{mk})] \rho_k - \\ - \Gamma_{mkk n}(\omega_{kn}) \exp(-\beta \hbar \omega_{kn}) \rho_n - \Gamma_{knmk}(\omega_{mk}) \rho_m(t) \} = 0. \end{aligned} \quad (6.72)$$

Поскольку коэффициенты в уравнении (6.72) отличны от нуля, его решение есть:

$$\begin{aligned} \rho_k / \rho_n = \exp(-\hbar \omega_{kn} \beta) = \exp(-(E_k - E_n) \beta), \\ \rho_m / \rho_n = \exp(-(E_m - E_n) \beta). \end{aligned} \quad (6.73)$$

Иными словами:

$$\rho_n = e^{\beta(F - E_n)}, \quad (6.74)$$

где параметр F определяется из условия нормировки $\text{Tr} \rho = 1$:

$$e^{-\beta F} = Z, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n},$$

и по своему смыслу есть свободная энергия ансамбля динамических подсистем.

6.6. Основное кинетическое уравнение и уравнения Блоха

Основное кинетическое уравнение (Master Equation) было впервые введено Паули для заселенностей – диагональных элементов матрицы плотности. Приведем его вывод из обобщенного кинетического уравнения (6.70). Учтем, что исходное уравнение (6.70) получено в секулярном приближении, когда можно считать $\omega_{mk} \approx \omega_{ln}$ и соответственно, $\rho_\beta = \rho_\alpha \exp(-\hbar\omega_{mk}/T)$. После несложных преобразований можно избавиться от экспоненциальных множителей в коэффициентах уравнения (6.70):

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{I,mn} + \frac{i}{\hbar} [\Gamma, \rho_I]_{mn} &= \sum_{k,l} \{ 2\Gamma_{mkl n}(\omega_{ln})\rho_{I,kl} - \\ &- \Gamma_{mkk l}(\omega_{kl})e^{-\hbar\omega_{km}/T}\rho_{I,ln} - \Gamma_{lnkn}(\omega_{kn})e^{-\hbar\omega_{kn}/T}\rho_{I,ml} \} = \\ &= \sum_{k,l} (2\Gamma_{mkl n}\rho_{I,kl} - \Gamma_{klmk}\rho_{I,ln} - \Gamma_{knlk}\rho_{I,ml}). \end{aligned} \quad (6.75)$$

Дальнейшее упрощение может быть достигнуто для невырожденного спектра динамической подсистемы, когда разным состояниям $|m\rangle \neq |n\rangle$ обязательно соответствуют разные уровни энергии [13]. В этом случае достигается дальнейшее упрощение связи между коэффициентами. Действительно, условие секулярного приближения (6.56) для уровней энергии можно интерпретировать как соотношения между соответствующими состояниями. Следовательно условие $E_m - E_n - E_k + E_l$ достигается в трех случаях:

1. $|m\rangle = |k\rangle, \quad |l\rangle = |n\rangle, \quad |m\rangle \neq |n\rangle;$
2. $|m\rangle = |n\rangle, \quad |l\rangle = |k\rangle, \quad |m\rangle \neq |k\rangle;$
3. $|m\rangle = |n\rangle = |k\rangle = |l\rangle.$

Из перечисленных условий следует, что $\Gamma_{klmk} = \delta_{ln}\Gamma_{kmmk}$, $\Gamma_{knlk} = \delta_{ln}\Gamma_{knnk}$, $\Gamma_{mkl n} = \delta_{mk}\delta_{ln}\Gamma_{mmmm} + \delta_{mn}\delta_{kl}\Gamma_{mkk m}$. Обозначим

$$2\Gamma_{mkk m} = W_{mk}, \quad (6.76)$$

тогда уравнение (6.75) можно записать в виде:

$$\dot{\rho}_{I,mn} + \frac{i}{\hbar} [\Gamma, \rho_I]_{mn} = \delta_{mn} \sum_{m \neq k} W_{mk} \rho_{I,kk} - \gamma_{mn} \rho_{I,mn}, \quad (6.77)$$

где

$$\gamma_{mn} = \sum_k (\Gamma_{kmmk} + \Gamma_{knnk}) - 2\Gamma_{mnnn}. \quad (6.78)$$

Для диагональных компонентов матрицы плотности уравнение (6.78) еще более упрощается, и получаем широко применяемую систему уравнений для заселенностей – Master Equations:

$$\dot{\rho}_{mm} = \sum_{m \neq k} W_{mk} \rho_{kk} - \gamma_{mm} \rho_{mm}. \quad (6.79)$$

Мы здесь учли, что диагональные элементы в представлении взаимодействия и Шредингера совпадают, а диагональные элементы матрицы Γ , входящей в коммутатор уравнения (6.77) равны нулю или отнесены к гамильтониану \hat{H}_a

Первый член в уравнении (6.79) определяет вероятность перехода в единицу времени в данное состояние $|m\rangle$ из всех других состояний. Параметры γ_{mm} определяют вероятность ухода из данного состояния $|m\rangle$ во все возможные другие $k \neq m$. Легко видеть, что

$$\begin{aligned} \gamma_{mm} &= \sum_k 2\Gamma_{kmmk} - 2\Gamma_{mnnn} = \\ &= 2 \sum_{k \neq m} \Gamma_{kmmk} = \sum_{k \neq m} W_{km}. \end{aligned} \quad (6.80)$$

Для вырожденного спектра уравнения (6.79) также справедливы, однако при определении вероятностей переходов необходимо учитывать кратности вырождения соответствующих уровней энергии. Исходя из определения вероятностей переходов и соотношений между коэффициентами обобщенного кинетического уравнения, легко видеть, что

$$W_{mk}/W_{km} = \exp \left[-\frac{E_m - E_k}{T} \right]. \quad (6.81)$$

Для вырожденных уровней энергии следует учесть кратности их вырождения ν :

$$\frac{\nu_k W_{mk}}{\nu_m W_{km}} = \exp \left[-\frac{E_m - E_k}{T} \right], \quad (6.82)$$

что представляет собой так называемый *принцип детального равновесия*.

Рассмотрим теперь поведение недиагональных компонентов матрицы плотности. Запишем уравнение (6.77) в представлении Шредингера:

$$\dot{\rho}_{mn} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_a, \rho]_{mn} = \delta_{mn} \sum_k W_{nk} \rho_{kn}(t) - \gamma_{mn} \rho_{mn}(t), \quad (6.83)$$

где $\gamma_{mn} = \gamma_{nm}$.

Задачи эти очень простые, но весьма полезные и поучительные, поэтому мы рассмотрим их решение.

Система уравнений (6.79) для двухуровневой системы имеет простой вид:

$$\dot{\rho}_{11} = W_{12} \rho_{22} - W_{21} \rho_{11}, \quad \dot{\rho}_{22} = -\dot{\rho}_{11}. \quad (6.84)$$

Поскольку условие нормировки для матрицы плотности есть $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$, система уравнений (6.84) принимает вид:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11}(t) &= W_{12} - (W_{12} + W_{21}) \rho_{11}(t), \\ \dot{\rho}_{22}(t) &= W_{21} - (W_{12} + W_{21}) \rho_{22}(t). \end{aligned} \quad (6.85)$$

Обозначим $\rho_{11} - \rho_{22} = \Delta N$. Вычитая в системе уравнений (6.85) из второго уравнения первое, получаем:

$$\Delta \dot{N}(t) = (W_{12} - W_{21}) - (W_{12} + W_{21}) \Delta N(t). \quad (6.86)$$

В состоянии равновесия $\Delta \dot{N}(t) = 0$ и с учетом соотношения между вероятностями переходов (6.81) получаем:

$$\Delta N^{(0)} = \frac{W_{12} - W_{21}}{W_{12} + W_{21}} = \tanh \frac{\hbar \omega_{21}}{2T}. \quad (6.87)$$

Как видно, к равновесному значению разность заселенностей стремится со скоростью

$$\frac{1}{T_1} = W_{12} + W_{21} = W_0 \coth \frac{\hbar \omega_{21}}{2T}. \quad (6.88)$$

Величина T_1 называется *продольным временем релаксации*. Уравнение для заселенностей можно записать в виде:

$$\frac{d\Delta N}{dt} = -\frac{\Delta N(t) - \Delta N^{(0)}}{T_1}. \quad (6.89)$$

Легко видеть, что разность заселенностей пропорциональна продольной поляризации спина $1/2$: $P_{\parallel}(t) = P_z(t) = \rho_{11}(t) - \rho_{22}(t)$. Таким образом, уравнение для заселенностей (6.89) есть уравнение для продольной поляризации.

Для системы N невзаимодействующих частиц формула (6.87) дает известное выражение для намагниченности:

$$M_z = N\mu_0 \tanh \frac{\mu_0 B}{T}. \quad (6.90)$$

В предельном случае высокой температуры ($T \gg \mu_0 B$) получаем хорошо знакомый закон Кюри для $s = 1/2$:

$$M_z^{(0)} = \frac{NB\mu_0^2}{T}. \quad (6.91)$$

Уравнение для заселенностей двухуровневой системы (6.87) обобщается на *феноменологическое* уравнение Блоха для продольной (параллельной магнитному полю) намагниченности произвольной системы:

$$\dot{M}_z(t) = -\frac{M_z(t) - M_z^{(0)}}{T_1}, \quad (6.92)$$

где теперь продольное время релаксации T_1 также феноменологический параметр и не определяется формулой (6.88). Смысл феноменологического параметра T_1 состоит в том, что с таким характерным временем продольная намагниченность системы стремится к своему равновесному значению.

Для недиагональных компонентов матрицы плотности двухуровневой системы уравнения (6.77) имеют вид:

$$\dot{\rho}_{12}(t) + i\omega_{12}\rho_{12}(t) = \gamma_{12}\rho_{12}(t), \quad \rho_{21}^* = \rho_{12}, \quad (6.93)$$

причем $\gamma_{12} = \gamma_{21}$. Как видно, недиагональные компоненты матрицы плотности осциллируют с частотой перехода между уровнями энергии и затухают со скоростью

$$T_2^{-1} = \gamma_{12}. \quad (6.94)$$

Характерное время T_2 называется *поперечным* временем релаксации. По определению

$$\frac{1}{T_2} = -2\Gamma_{1122} + \Gamma_{1111} + \Gamma_{2222} + \frac{1}{2T_1}. \quad (6.95)$$

Для спина $1/2$ $\omega_{12} = \omega_L$ – частота ларморовской прецессии. Недиagonальные компоненты матрицы плотности определяют комплексную поперечную поляризацию:

$$\rho_{12}(t) = P_+(t) = P_x(t) + iP_y(t), \quad (6.96)$$

поэтому уравнение (6.93) определяет ее релаксацию:

$$\dot{P}_+(t) = \dot{P}_-^*(t) = -(\mathrm{i}\omega_L + T_2^{-1})P_+(t). \quad (6.97)$$

Уравнения (6.93) и соответственно (6.97) показывают, что поперечная поляризация стремится к равновесному значению с характерным временем T_2 . Аналогичные уравнения имеют место и для поперечной намагниченности системы:

$$\begin{aligned} \dot{M}_x(t) &= \omega_L M_y(t) - \frac{1}{T_2} M_x(t), \\ \dot{M}_y(t) &= -\omega_L M_x(t) - \frac{1}{T_2} M_y(t). \end{aligned} \quad (6.98)$$

Компоненты намагниченности, перпендикулярной магнитному полю прецессируют с частотой ω_L и затухают со скоростью T_2^{-1} .

Эксперименты по магнитному резонансу проводятся обычно в сильном постоянном однородном магнитном поле \mathbf{B}_0 и перпендикулярном ему слабом переменном магнитном поле $\mathbf{B}_1(t)$, изменяющемся с частотой $\omega \approx \omega_L$. При $\omega = \omega_L$ наблюдается резонанс, как это было показано в главе 1. В этом случае в уравнениях (6.85) и (6.93) в левой части добавится коммутатор $\mathrm{i}\hbar^{-1}[\hat{V}(t), \rho]$, где $\hat{V}(t) = \hbar\gamma(\mathbf{B}(t)\mathbf{s})$. В этом случае уравнения для намагниченности (магнитного момента системы) принима-

ют вид:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t))]_x - \frac{M_x}{T_2}, \\
\frac{dM_y}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t))]_y - \frac{M_y}{T_2}, \\
\frac{dM_z}{dt} &= \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}_1(t)]_z - \frac{M_z - M_z^{(0)}}{T_2}
\end{aligned} \tag{6.99}$$

и называются *уравнениями Блоха*, которые широко используются в ЯМР и ЭПР. Несмотря на то, что они, строго говоря, справедливы для двухуровневой системы, их применение во многих случаях позволяет описать экспериментальные результаты с хорошей точностью.

6.7. Уравнение Горини-Коссаковского - Линдблада-Сударшана (GKLS)

Полученные в предыдущих параграфах кинетические уравнения (6.75) имеют общее математическое обоснование и доказательство, которые были проведены в работах [18, 19] и [20]. В силу некоторых причин, в которые мы здесь не будем углубляться, эти уравнения стали называть уравнением Линдблада, однако сейчас предлагается их все-таки называть уравнениями Горини-Коссаковского-Линдблада-Сударшана (GKLS). Историческую справку интересно прочитать в работе [21], которую мы и возьмем за основу.

Кинетические уравнения описывают эволюцию *редуцированной матрицы плотности* открытой квантовой системы, поэтому она уже не может описываться унитарным оператором эволюции (1.34), однако она описывается уравнением Лиувилля. Вместе с тем матрица плотности по-прежнему должна удовлетворять основным свойствам, перечисленным в параграфе 1.3. Исходя из этого можно заключить, что в самом общем случае уравнение

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t), \quad \text{где } U(t) \text{ — оператор эволюции,}$$

должно быть заменено более общим соотношением

$$\rho(t) = \hat{\Lambda}(t)\rho(0) = \sum_{\alpha} K_{\alpha}(t)\rho(0)K_{\alpha}^{\dagger}(t), \quad \sum_{\alpha} K_{\alpha}^{\dagger}K_{\alpha} = 1. \quad (6.100)$$

В случае унитарной эволюции суммирование сводится только к одному члену, и тогда $K_{\alpha}(t) = K(t) = U(t)$.

Уравнение (6.100) определяет так называемые квантовые каналы, а оператор $\hat{\Lambda}(t)$ принято называть *супероператором*. Этот оператор линейный и сохраняет все свойства матрицы плотности, в частности ее положительную определенность.

В марковском приближении, т.е. в приближении коротких времен корреляции, временная эволюция (6.100) может быть описана с помощью дифференциального уравнения

$$\dot{\rho}(t) = \hat{\mathcal{L}}\rho(t), \quad \text{или} \quad \rho(t) = \exp\left(\hat{\mathcal{L}}t\right)\rho(0), \quad (6.101)$$

где $\hat{\mathcal{L}}$ – генератор однопараметрической динамической квантовой полугруппы. В работах [19] и [20] была решена математическая проблема определения генератора $\hat{\mathcal{L}}$ для квантовой динамической полугруппы, однако, в работе [19] рассматривалось конечномерное гильбертово пространство, а в работе [20] рассмотрен бесконечномерный случай.

В работе [19] было показано, что действие линейного оператора $\hat{\mathcal{L}}$ на матрицу плотности в пространстве N состояний может быть представлено в виде

$$\hat{\mathcal{L}}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho] + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{N^2-1} c_{kl} \left([\hat{F}_k, \rho \hat{F}_l^{\dagger}] + [\hat{F}_k \rho, \hat{F}_l^{\dagger}] \right), \quad (6.102)$$

где $\hat{H} = \hat{H}^{\dagger}$, $Tr \hat{H} = 0$, $Tr \hat{F}_k = 0$, $Tr(\hat{F}_k \hat{F}_l^{\dagger}) = \delta_{kl}$, $k, l = 1, \dots, N^2 - 1$, а c_{kl} – комплексная положительная матрица. Как видим, здесь \hat{F}_k – ни что иное, как система ортогональных операторов, введенных в параграфе 6.1.

Линдблад в своей работе [20] рассматривал все операторы как элемента алгебры \mathcal{B} в гильбертовом пространстве \mathcal{H} , и показал, что вытекающая отсюда форма генератора полностью положительной квантовой динамической полугруппы приводит к

следующему уравнению:

$$\hat{\mathcal{L}}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho] + \frac{1}{2} \sum_j \left([\hat{V}_j, \rho \hat{V}_j^\dagger] + [\hat{V}_j \rho, \hat{V}_j^\dagger] \right), \quad (6.103)$$

где $\hat{V}_j, \sum \hat{V}_j^\dagger \hat{V}_j \in \mathcal{B}(\mathcal{H})$, а \hat{H} – самосопряженный оператор в $\mathcal{B}(\mathcal{H})$.

Легко видеть, что уравнение (6.103) может быть переписано в виде

$$\hat{\mathcal{L}}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \rho] + \frac{1}{2} \sum_j \left(2\hat{V}_j \rho \hat{V}_j^\dagger - \hat{V}_j^\dagger \hat{V}_j \rho - \rho \hat{V}_j^\dagger \hat{V}_j \right). \quad (6.104)$$

В заключение этого параграфа заметим, что релаксационные уравнения для матрицы плотности в форме (6.102) и соответственно (6.104), полученные из феноменологических и физических соображений можно найти в обзоре Фано [14]. В работах [18]–[20] по сути дела проведено математическое обоснование как уравнений, представленных в обзоре [14], так и в других, весьма многочисленных работах. На ряд этих работ можно найти ссылки в статье [21].

Упражнения

1. Какие операторы можно выбрать в качестве системы ортогональных операторов для системы с моментом $j = 1$?
2. Показать, что все $\Omega_{i0} = \Omega_{0k} = 0$.
3. Найти собственные значения матрицы Ω_{ik} .
4. Показать, что для случая неэрмитовых ортогональных операторов соотношения (6.2), (6.4), (6.5) и (6.11) принимают вид:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i \text{Tr}(\hat{Q} U_i^+) U_i = \sum_i Q_i^+ U_i = \sum_i Q_i U_i^+; \\ \rho &= \sum_i \text{Tr}(\rho U_i^+) U_i = \sum_i \rho_i^+ U_i = \sum_i \rho_i U_i^+; \\ \langle Q \rangle &= \sum_i Q_i^+ \rho_j = \sum_i Q_i \rho_i^+; \\ i [U_i, U_k^+] &= \sum_l c_{ik}^l U_l, \quad c_{ik}^l = \text{Tr} \left(U_l^+ i [U_i, U_k^+] \right) = -c_{ik}^{l*}. \end{aligned}$$

5. Показать, что оператор эволюции уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (6.14) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} U(t) &= e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}t} = e^{-i\hbar^{-1}(\hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V})t} = \\ &= U_0(t)\hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt'\right), \end{aligned} \quad (6.105)$$

где оператор эволюции $U_0(t)$ определен формулой (6.16).

6. Получить также обратную формулу для оператора $U^+(t)$.
 7. Показать, что временная зависимость матрицы плотности в представлении взаимодействия имеет вид:

$$\rho_I(t) = \hat{T} e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt'} \rho(0) \hat{T} e^{i\hbar^{-1} \int_0^t \hat{V}_I(t') dt'}. \quad (6.106)$$

8. Определить временную зависимость спиновой матрицы плотности частицы со спином $s = 1/2$, обладающей магнитным моментом μ_0 и находящейся в однородном магнитном поле $\mathbf{H}||z$, если в начальный момент времени $\rho(0) = (1 + \mathbf{P}\sigma)/2$.
 9. Записать выражение для корреляционных функций в представлении разложения по ортогональным операторам (6.29).
 10. Спиновые состояния частицы со спином $s = 1/2$ определяются *поляризацией* спина $\mathbf{P} = \text{Tr}(\sigma\rho)$. Для такой системы совокупность спиновых операторов Паули (матриц Паули) составляет систему ортогональных операторов. Определить тензор G_{ik} для частицы со спином $1/2$ в однородном магнитном поле (см. упражнение выше).
 11. Записать уравнение (6.70) в представлении Шрёдингера.
 12. Исходя из определения коэффициентов γ_{mn} (6.78) показать, что $\gamma_{mn} = \gamma_{nm}$.
 13. Для двухуровневой системы получить временную зависимость разности заселенностей уровней энергии $\rho_{11} - \rho_{22}$.
 14. Определить временную зависимость недиагональных компонентов матрицы плотности двухуровневой системы.
 15. Исходя из определения параметров W_{mn} и γ_{mn} покажите, что $T_2 < T_1$.

Глава 7

Уравнения Вангснесса-Блоха

7.1. Спиновое обменное взаимодействие и обменный гамильтониан

При рассмотрении систем тождественных частиц важную роль играют обменные эффекты. Одним из наиболее ярких и важных для наших задач примеров представляется *кулоновское спин-обменное взаимодействие*. Обменное взаимодействие приводит к зависимости энергии системы тождественных взаимодействующих частиц от их полного спина и существенно превосходит магнитные сверхтонкие (а также и спин-орбитальные) взаимодействия. Рассмотрим природу обменного взаимодействия на примере двух электронов, входящих в некоторую квантовую систему. Это могут быть электроны, находящиеся в центральном поле (атом или ион), либо (валентные) электроны в двухатомной молекуле. Для нас это не имеет принципиального значения, важно только что эти электроны находятся в одной системе и взаимодействуют между собой кулоновским образом. Предположим, что кулоновское взаимодействие между электронами можно учесть в рамках теории возмущений, тогда гамильтониан системы можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad (7.1)$$

где $\hat{H}_{1,2}$ – гамильтонианы двух невзаимодействующих электронов. Поскольку электроны находятся в одной системе, эти гамильтонианы *одинаковы*, т.е. обладают одинаковым спектром и определяют одинаковые состояния (полные наборы квантовых

чисел). Взаимодействие \hat{V}_{12} , очевидно равно:

$$\hat{V}_{12} \equiv V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (7.2)$$

где $\mathbf{r}_{1,2}$ – координаты электронов.

Невозмущенный гамильтониан не определяет спинные состояния электронов. Пусть состояние одного электрона определяется волновой функцией $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)$ и он имеет энергию E_{n_1} , а другой электрон находится в состоянии с волновой функцией $\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)$ и имеет энергию E_{n_2} . Энергия “невозмущенной” системы без учета взаимодействия $\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)$ и он имеет энергию E_{n_1} , электронов между собой равна сумме энергий

$$E^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2}. \quad (7.3)$$

Однако даже в “нулевом” приближении в отсутствие взаимодействия волновая функция системы двух электронов должна быть антисимметрична относительно их перестановки в силу тождественности и принципа Паули с учетом *спиновых состояний*, т.е.

$$\begin{aligned} \psi_{n_1, n_2}^{(0)} = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)|\chi_1\rangle\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)|\chi_2\rangle - \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)|\chi_2\rangle\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)|\chi_1\rangle). \end{aligned} \quad (7.4)$$

Поскольку невозмущенный гамильтониан не содержит взаимодействий, определяющих спинные состояния, спектр его обязательно *четырежды* вырожден. Вместе с тем полный спин системы двух электронов $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ будет интегралом движения. Это означает, что для системы двух электронов можно разделить спинные и координатные переменные в соответствии с определенным значением полного спина. Поскольку полный спин может принимать значения $S = 0$ и 1 (синглет и триплет), спинные состояния с определенным полным спином равны:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle); \quad (7.5)$$

$$|1, +1\rangle = |+\rangle|+\rangle, \quad |1, -1\rangle = |-\rangle|-\rangle,$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle). \quad (7.6)$$

Как видно из формул (7.5)-(7.6), спиновые состояния триплета симметричны, а синглета – антисимметричны относительно перестановки частиц, поэтому для координатной части волновой функции (7.4) с определенным полным спином S можем записать:

$$\begin{aligned} \psi_{n_1, n_2}^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) + (-1)^S \psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)) . \end{aligned} \quad (7.7)$$

Функции (7.7) есть *правильные функции нулевого приближения*, поэтому поправки первого порядка теории возмущений есть *диагональные матричные элементы* возмущения (7.2) по состояниям (7.7). Поскольку правильные функции нулевого приближения в силу перестановочной симметрии зависят от полного спина, поправки к уровню энергии (расщепление) также будет зависеть от S . Запишем их в виде:

$$E^{(1)} = I + (-1)^S J, \quad (7.8)$$

где

$$\begin{aligned} I = \\ = \iint \psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (7.9)$$

$$\begin{aligned} J = \\ = \iint \psi_{n_1}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}^*(\mathbf{r}_2)V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Интеграл I (7.9) по своему смыслу есть “классическая” энергия взаимодействия зарядов, распределенных с плотностью $\rho_{n_1,2}(\mathbf{r}) = |\psi_{n_1,2}(\mathbf{r})|^2$. Интеграл J (7.10) классической аналогии не имеет и называется *кулоновским обменным интегралом*, он имеет смысл интеграла перекрытия. Можно показать, что $J > 0$,¹ поэтому триплетное состояние с полными спином $S = 1$ будет иметь меньшую энергию.

¹В некоторых источниках обменный интеграл (7.10) определяется с противоположным знаком.

Итак, мы получили, что собственные функции оператора, содержащего только кулоновские взаимодействия обязательно должны быть также и собственными функциями полного спина. Можно записать уровни энергии так:

$$E = E_{S=0} + (E_{S=1} - E_{S=0})S(S+1)/2. \quad (7.11)$$

Используя запись (7.11) можно ввести эффективный гамильтониан спин-обменного взаимодействия:

$$\hat{H} = E_{S=0} + \frac{1}{2} (E_{S=1} - E_{S=0})(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2. \quad (7.12)$$

Таким образом, вместо изучения свойств симметрии системы для динамических переменных \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 мы можем перейти к изучению спиновых динамических переменных посредством спинового гамильтониана (7.12). Если выбрать в качестве базиса спиновые состояния двух невзаимодействующих электронов $|s_1, m_1\rangle|s_2, m_2\rangle$, легко видеть что

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= E_{S=0} + (E_{S=1} - E_{S=0}) \left(\frac{3}{4} + \langle \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \rangle \right) = \\ &= E_{n_1} + E_{n_2} + I + \frac{1}{2} J + 2J \langle \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \rangle. \end{aligned}$$

Иными словами, расщепление уровня энергии в триплетном и синглетном состояниях полностью определяется оператором:

$$\Delta \hat{H} = 2J \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2. \quad (7.13)$$

Можно сказать, что эффективное спиновое обменное взаимодействие определяется оператором (7.13).

7.2. Релаксационные уравнения в случае спин-обменного рассеяния

Рассмотрим, какой вид принимают релаксационные уравнения в случае, когда динамическая подсистема есть водородоподобный атом (например, парамагнитная примесь в кристалле, донор или акцептор), а ее взаимодействие с термостатом определяется спин-обменным рассеянием на электронах проводимости.

При рассмотрении спин-обменного рассеяния электронов, сверхтонкую структуру парамагнитного центра не следует учитывать, поскольку она определяется взаимодействием на 6 - 7 порядков более слабым, по сравнению с кулоновским. Будем рассматривать парамагнитный центр, находящийся в основном состоянии, поэтому состояние его электрона² – орбитальный синглет, а спиновые и координатные переменные разделены. Спиновое состояние определяется определенной проекцией спина электрона. Волновые функции можно записать как:

$$\psi_{\mu,\sigma}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})|\sigma\rangle, \quad (7.14)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ – координатная часть ($\varphi^*(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r})$), $|\sigma\rangle$ – вектор спинового состояния.

Волновые функции электронов среды представляют собой Крамерсовы дублеты, поэтому их можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_{e,\gamma}(\mathbf{r}) &= \xi_\gamma(\mathbf{r})|+\rangle + \eta_\gamma(\mathbf{r})|-\rangle; \\ \bar{\psi}_{e,\gamma}(\mathbf{r}) &= -\eta_\gamma^*(\mathbf{r})|+\rangle + \xi_\gamma^*(\mathbf{r})|-\rangle, \end{aligned} \quad (7.15)$$

где $\xi_\gamma(\mathbf{r})$, η_γ – функции координат, γ – обозначает полный набор физических величин, определяющих состояние электрона среды, $|\pm\rangle$ – векторы спиновых состояний электронов термостата.

Состояние системы “электрон парамагнитного центра + электрон среды” описываются антисимметричной волновой функцией:

$$\Psi_{\gamma,\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{\mu,\sigma}(\mathbf{r}_1) \psi_{e,\gamma}(\mathbf{r}_2) - \psi_{\mu,\sigma}(\mathbf{r}_2) \psi_{e,\gamma}(\mathbf{r}_1) \}. \quad (7.16)$$

В соответствии с результатами предыдущего параграфа можем записать амплитуду спин-обменного рассеяния электронов термостата, взаимодействующих кулоновским образом с электроном парамагнитного центра:

$$A_{\gamma\sigma;\gamma'\sigma'} = e^2 \int \Psi_{\gamma,\sigma}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{\gamma',\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (7.17)$$

²У водородоподобного атома только один электрон.

Коэффициенты (7.17) есть элементы матрицы 4x4, которая определяет амплитуды перехода между различными спиновыми состояниями электронов парамагнитного центра и среды. Если подставить в формулу (7.17) функции (7.14) и (7.15) и проделать несложные выкладки, легко убедиться, что эта матрица эквивалентна оператору, который действует только на спин-овые состояния электронов парамагнитного центра и среды:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\gamma\gamma'} = & (A_{\gamma+, \gamma'+} + A_{\gamma-, \gamma'-}) (\hat{1} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z}) + \\ & + (A_{\gamma+, \gamma'+} - A_{\gamma-, \gamma'-}) (\hat{\sigma}_{1z} + \hat{\sigma}_{2z}) + \\ & + A_{\gamma+, \gamma'-} \hat{\sigma}_{1-} \hat{\sigma}_{2+} + A_{\gamma-, \gamma'+} \hat{\sigma}_{1+} \hat{\sigma}_{2-},\end{aligned}\quad (7.18)$$

где $\hat{\sigma}_{1i}$ и $\hat{\sigma}_{2i}$ – спиновые операторы, соответственно электронов парамагнитного центра и среды, $\hat{1}$ – единичный оператор (матрица 4x4). Коэффициенты определяются интегралами:

$$\begin{aligned}A_{\gamma+; \gamma'+} = & \quad (7.19) \\ = -\frac{e^2}{4} \int [\xi_{\gamma}^*(\mathbf{r}_1) - \eta_{\gamma}(\mathbf{r}_1)] [\xi_{\gamma'}(\mathbf{r}_2) - \eta_{\gamma'}^*(\mathbf{r}_2)] \frac{\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A_{\gamma-; \gamma'-} = & \quad (7.20) \\ = -\frac{e^2}{4} \int [\xi_{\gamma}(\mathbf{r}_1) + \eta_{\gamma}^*(\mathbf{r}_1)] [\xi_{\gamma'}^*(\mathbf{r}_2) + \eta_{\gamma'}(\mathbf{r}_2)] \frac{\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A_{\gamma+; \gamma'-} = A_{\gamma-; \gamma'+}^* = & \quad (7.21) \\ = \frac{e^2}{4} \int [\xi_{\gamma}^*(\mathbf{r}_1) - \eta_{\gamma}(\mathbf{r}_1)] [\xi_{\gamma'}^*(\mathbf{r}_2) - \eta_{\gamma'}(\mathbf{r}_2)] \frac{\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}$$

Оператор (7.18) – спиновый оператор обменного рассеяния электрона парамагнитного центра на Крамерсовом дублете.

Как видно из формул (7.19)-(7.21), если спиновые и орбитальные переменные электронов среды разделены ($\eta_{\gamma} = 0$), все четыре интеграла равны между собой, и получаем обычное изотропное рассеяние. Такая ситуация имеет место для s -электронов в зоне проводимости полупроводников и в металлах.

Для электронов валентной зоны (дырок) существенно спин-орбитальное взаимодействие, $\eta_{\gamma} \neq 0$. Если парамагнитный центр находится в окружении с высокой симметрией тетраэдра или кубической симметрией, тогда оператор (7.18) должен быть ин-

вариантен относительно преобразований соответствующей точечной группы симметрии. Выберем в качестве оси z какую-либо ось третьего порядка C_3 . Проводя преобразования оси z к трем другим осям третьего порядка, получаем, что все константы (7.19)-(7.21) равны между собой. Таким образом, для парамагнитного центра, находящегося в окружении с высокой симметрией оператор спин-обменного рассеяния на электронах валентной зоны (дырках) изотропен.

Пусть парамагнитный центр находится в окружении с аксиальной симметрией, например, на оси третьего порядка. В этом случае оператор (7.18) также должен быть инвариантен относительно преобразований соответствующей группы симметрии. Направим ось $z \parallel C_3$, а ось x - перпендикулярно плоскости симметрии, проходящей через C_3 . Проведем отражение в плоскости: $\hat{\sigma}_z \rightarrow -\hat{\sigma}_z$, $\hat{\sigma}_+ \rightarrow \hat{\sigma}_-$, $\hat{\sigma}_- \rightarrow \hat{\sigma}_+$. Из требования инвариантности оператора (7.18) получаем $A_{\gamma+, \gamma'+} = A_{\gamma-, \gamma'-}$, $A_{\gamma+, \gamma'-} = A_{\gamma-, \gamma'+}$. Таким образом, оператор спин-орбитального рассеяния электрона парамагнитного центра в поле с аксиальной симметрией на электронах валентной зоны определяется двумя константами и также имеет аксиальную симметрию:

$$\hat{V}_{\gamma\gamma'} = V_{\gamma\gamma', \parallel} (\hat{1} + \hat{\sigma}_{1z} \hat{\sigma}_{2z}) + \frac{1}{2} V_{\gamma\gamma', \perp} (\hat{\sigma}_{1+} \hat{\sigma}_{2-} + \hat{\sigma}_{1-} \hat{\sigma}_{2+}), \quad (7.22)$$

где $V_{\gamma\gamma', \parallel} = 2A_{\gamma+, \gamma'+}$, $V_{\gamma\gamma', \perp} = 2A_{\gamma+, \gamma'-}$ - действительные константы.

Очевидно, взаимодействие (7.22) имеет более общий вид, чем при изотропном рассеянии, поэтому получим релаксационное уравнение для взаимодействия (7.22). Прежде всего заметим, что среднее по термостату $\langle \hat{V} \rangle_T \neq 0$. Действительно:

$$\begin{aligned} \langle \hat{V} \rangle_T &= \text{Tr} \hat{V} \rho_T = \sum_{\alpha, \gamma} [V_{\gamma\gamma', \parallel} (1 + \hat{\sigma}_{1z} \langle \alpha | \sigma_{2z} | \alpha \rangle) + \\ &+ V_{\gamma\gamma', \perp} (\hat{\sigma}_{1x} \langle \alpha | \sigma_{2x} | \alpha \rangle + \hat{\sigma}_{1y} \langle \alpha | \sigma_{2y} | \alpha \rangle)] \rho_{\gamma\alpha, \gamma\alpha}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Считая, что электроны среды находятся в основном состоянии, определяемом набором чисел γ , получаем

$$\langle \hat{V} \rangle_T = V_{\parallel} [1 + \hat{\sigma}_{1z} P_z(T, \mathbf{B})] + V_{\perp} [\hat{\sigma}_{1x} P_x(T, \mathbf{B}) + \hat{\sigma}_{1y} P_y(T, \mathbf{B})]. \quad (7.24)$$

Здесь $P_i(T, \mathbf{B})$ – поляризация электронов среды, которую можно считать линейной по полю: $\mathbf{P} = \chi(T)\mathbf{B}$, где $\chi(T)$ – восприимчивость. Оператор (7.22) приводит к эффективной перенормировке g -фактора парамагнитного центра:

$$\Delta g_{zz} = V_{\parallel}\chi(T), \quad \Delta g_{\perp} = \Delta g_{xx} = \Delta g_{yy} = V_{\perp}\chi(T). \quad (7.25)$$

Поскольку $\langle V \rangle_T \neq 0$, поправки второго порядка к уровням энергии несущественны. Найдем релаксационные коэффициенты:

$$\begin{aligned} \Gamma_{mkl n} &= \\ &= \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\gamma, \gamma', \alpha, \alpha'} \langle m | V_{\gamma, \alpha, \gamma', \alpha'} | k \rangle \langle l | V_{\gamma', \alpha', \gamma, \alpha} | n \rangle \rho_{\gamma', \alpha', \gamma', \alpha} \delta(\omega_{ln} + \omega_{\alpha', \alpha}). \end{aligned} \quad (7.26)$$

Для простоты можно учитывать только диагональные по квантовым числам γ матричные элементы. Пренебрежем поляризацией среды, так что $\rho_{\gamma, \alpha', \gamma, \alpha} = \delta_{\alpha, \alpha'}$. Поскольку время релаксации в спиновой системе электронов среды много меньше характерного времени для парамагнитного центра, определяемого частотой сверхтонкого расщепления, применимо секулярное приближение. Закон сохранения энергии выполняется благодаря непрерывному спектру электронов. При вычислении коэффициентов следует учесть, что постоянная величина $V_{\gamma\gamma, \parallel}$ во взаимодействии (7.22) отсутствует, поскольку учтена поправкой к гамильтониану $\langle V \rangle_T$.

Получаем:

$$\begin{aligned} \Gamma_{mkl n} &= \frac{1}{4} [\nu_{\parallel} \langle m | \sigma_{1z} | k \rangle \langle l | \sigma_{1z} | n \rangle + \\ &+ \nu_{\perp} (\langle m | \sigma_{1x} | k \rangle \langle l | \sigma_{1x} | n \rangle + \langle m | \sigma_{1y} | k \rangle \langle l | \sigma_{1y} | n \rangle)], \end{aligned} \quad (7.27)$$

$$\nu_{\parallel, \perp} = 4\pi\hbar^{-2}V_{\parallel, \perp}.$$

Здесь учтены свойства σ -матриц:

$$\sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | \sigma_i | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \sigma_k | \alpha \rangle = \text{Tr } \sigma_i \sigma_k = 2\delta_{ik}.$$

Подставляя коэффициенты (7.27) в релаксационное уравнение

(6.70), получаем:

$$\begin{aligned}
& \dot{\rho}_{mn} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{\text{eff}}, \rho]_{mn} = \\
& = \sum_{k,l} \frac{1}{2} [\nu_{\parallel} \sigma_{z,mk} \rho_{kl} \sigma_{z,ln} + \nu_{\perp} (\sigma_{x,mk} \rho_{kl} \sigma_{x,ln} + \sigma_{y,mk} \rho_{kl} \sigma_{y,ln})] - \\
& - \sum_l \left\{ \rho_{ln} \frac{1}{4} \sum_k [\nu_{\parallel} \sigma_{z,mk} \sigma_{z,kl} + \nu_{\perp} (\sigma_{x,mk} \sigma_{x,kl} + \sigma_{y,mk} \sigma_{y,kl})] - \right. \\
& \left. - \rho_{ml} \frac{1}{4} \sum_k [\nu_{\parallel} \sigma_{z,lk} \sigma_{z,kn} + \nu_{\perp} (\sigma_{x,lk} \sigma_{x,kn} + \sigma_{y,lk} \sigma_{y,kn})] \right\}. \quad (7.28)
\end{aligned}$$

Учитывая $\sum_k \sigma_{i,mk} \sigma_{i,kn} = \delta_{mn}$ и переходя к операторной записи, получаем:

$$\begin{aligned}
& \dot{\rho} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{\text{eff}}, \rho] = \\
& = \frac{1}{2} [\nu_{\perp} (\boldsymbol{\sigma} \rho \boldsymbol{\sigma} - 3\rho) + (\nu_{\parallel} - \nu_{\perp}) (\sigma_z \rho \sigma_z - \rho)]. \quad (7.29)
\end{aligned}$$

В случае изотропной релаксации получаем уравнение Вангснесса-Блоха [22, 14]:

$$\dot{\rho} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{\text{eff}}, \rho] = \frac{1}{2} \nu (\boldsymbol{\sigma} \rho \boldsymbol{\sigma} - 3\rho). \quad (7.30)$$

Упражнения

1. Получите решение уравнений Вангснесса-Блоха для электрона, находящегося в однородном магнитном поле $\mathbf{B} \parallel z$. Определите также временную зависимость продольной $P_{\parallel}(t)$ ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{B}$) и поперечной $P_{\perp}(t) = P_x(t) + P_y(t)$ ($\mathbf{P} \perp \mathbf{B}$) компонент поляризации спина электрона. Получите соотношение между продольным и поперечным временами релаксации. Считать, что спин-обменное взаимодействие изотропно.
2. Парамагнитная примесь, представляющая собой водородоподобный атом, находится в кристалле и взаимодействует с электронами проводимости изотропным образом. Определите поведение поляризации спина ядра $\mathbf{P}_N(t)$, если в начальный момент времени она была равна $\mathbf{P}_0 \parallel z$. Спин ядра парамагнитной примеси связан со спином электрона изотропным сверхтонким взаимодействием, так что спиновый гамильтониан равен

$$\hat{H}_0 = \hbar \frac{A}{4} \hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{S}},$$

где $\hat{\mathbf{i}}$ и $\hat{\mathbf{s}}$ – соответственно операторы спинов ядра и электрона, $i = 1/2$.

Глава 8

Метод моментов

8.1. Спектральная форма сигнала

В главе 6 мы рассмотрели уравнения, описывающие эволюцию матрицы плотности динамической подсистемы, взаимодействующей с окружением, в приближении коротких времен корреляции, т.е. в модели, когда можно пренебречь изменением состояния окружения (термостата) в результате его взаимодействия с динамической подсистемой. Такое приближение можно применять, когда в термостате быстро, по сравнению с характерными временами эволюции динамической подсистемы, устанавливается термодинамическое равновесие. В этом случае релаксация компонентов матрицы плотности динамической подсистемы определяется экспоненциальным законом. Однако такое приближение справедливо далеко не всегда. Если взаимодействия внутри окружения малы, время установления термодинамического равновесия в нем может оказаться сравнимым или даже большим, по сравнению с характерным временем эволюции динамической подсистемы. На первый взгляд в такой ситуации релаксации не должно наблюдаться, однако для ансамбля систем может наблюдаться эффективная релаксация, обусловленная не временной зависимостью неравновесного состояния в начальный момент времени, а неоднородностью взаимодействия между подсистемами ансамбля. В этом случае не будет возникать истинная релаксация в динамической подсистеме (в смысле установления равновесия), а будет наблюдаться эффективная релаксация за счет стохастического отличия спектра для различных систем ансамбля. Возникает так называемый эффект неоднородного уширения спектральных линий. Итак, в этой главе мы рассматри-

ваем гамильтониан в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{V} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.1)$$

где взаимодействие \hat{V} не зависит от времени.

Как было показано в главе 6, среднее значение любой величины может быть определено с помощью тензора $G_{ik}(t)$, полученного в результате разложения как операторов, так и матрицы плотности по системе ортогональных операторов. Назовем его *тензором релаксации*:

$$G_{ik}(t) = \text{Tr}(U_i(t)U_k) \equiv \langle U_i(t)U_k \rangle.$$

Тензор релаксации можно разложить в интеграл Фурье и получить спектральное разложение или форму линии (сигнала), соответствующую данной системе:

$$G_{ik}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} g_{ik}(\omega) e^{i\omega t}. \quad (8.2)$$

Соответственно, преобразование Фурье – форма линии – есть:

$$g_{ik}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{ik}(t) e^{-i\omega t}. \quad (8.3)$$

Релаксационный тензор обладает некоторыми свойствами симметрии, например, относительно перестановки индексов. Запишем по определению:

$$\begin{aligned} G_{ik}(t) &= \text{Tr} \left(e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} U_i e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} U_k \right) = \text{Tr} \left(U_i e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} U_k e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \right) = \\ &= \text{Tr} (U_i U_k(-t)) = \text{Tr} (U_k(-t) U_i) = G_{ki}(-t). \end{aligned}$$

Для дальнейших целей нам понадобится ввести некоторые обозначения¹. Поскольку мы интересуемся только величинами, характеризующими динамическую подсистему, вычисление следа удобно будет представлять в базисе собственных состояний

¹Далее и в параграфах 8.2 и 8.3 за основу взято изложение материала, представленное в монографии [23]

гамильтониана \hat{H}_a , которые мы по-прежнему будем обозначать латинскими буквами:

$$\hat{H}_a|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (8.4)$$

Рассмотрим сперва нулевое приближение, когда пренебрегается взаимодействием между динамической подсистемой и окружением. Временная зависимость в представлении Гайзенберга оператора $U_i(t)$ может быть записана в виде:

$$\langle n|e^{i\hbar^{-1}\hat{H}t}U_i e^{-i\hbar^{-1}\hat{H}t}|k\rangle = e^{i\omega_{nk}t}\langle n|U_i|k\rangle. \quad (8.5)$$

где ω_{nk} – частота перехода между состояниями n и k динамической подсистемы a . Напомним, что ортогональные операторы U_i в данном случае определены только для динамической подсистемы, а гамильтонианы двух подсистем между собой коммутируют. Введем оператор $\hat{u}_i(\omega_{nk})$ следующим образом:

$$\langle n|\hat{u}_i(\omega_{nk})|k\rangle = \begin{cases} \langle n|\hat{U}_i|k\rangle & \text{при } E_n - E_k = \omega_{nk}, \\ 0 & \text{при } E_n - E_k \neq \omega_{nk}. \end{cases} \quad (8.6)$$

Релаксационный тензор в нулевом приближении равен²:

$$G_{im}^{(0)}(t) = \sum_{n,k} e^{i\omega_{nk}t} \langle u_i(\omega_{nk})u_m \rangle. \quad (8.7)$$

Для релаксационного тензора (8.7) спектральная форма линии есть сумма δ -функций:

$$g_{im}^{(0)}(\omega) = 2\pi \sum_{n,k} \langle u_i(\omega_{nk})u_m \rangle \delta(\omega - \omega_{nk}). \quad (8.8)$$

Из формулы (8.8) видно, что как релаксационный тензор, так и его спектральная форма, определяются суммой независимых слагаемых, которые симметричны относительно соответствующей частоты ω_{nk} . Обозначим для краткости дальнейшей записи

²Здесь и далее в выражении для среднего полагаем $u_i \equiv U_i$, что не приведет к каким-либо недоразумениям.

$\omega_{nk} \equiv \omega_n$, тогда можно ввести соответствующие функции для *центральных линий*³:

$$g_n^{(0)}(\omega) = 2\pi \langle u_i(\omega_n) u_k \rangle \delta(\omega - \omega_n); \quad (8.9)$$

$$G_n^{(0)}(t) = \langle u_i(\omega_n) u_k \rangle e^{i\omega_n t}. \quad (8.10)$$

Еще раз отметим, что в нулевом приближении спектральные формы линий симметричны относительно соответствующей частоты ω_n .

8.2. Моменты основных линий

Для полного гамильтониана такую простую картину спектральных линий, вообще говоря, представить нельзя. Действительно, учет взаимодействия приведет не только к изменению спектра, но для большого числа степеней свободы подсистемы b приведет к большому числу поправок к уровням энергии динамической подсистемы, что в свою очередь приведет к большому числу близко расположенных частот в релаксационном тензоре $G_{ik}(t)$. Естественно, интенсивность (амплитуда) различных линий будет отличаться, что в спектральном распределении будет эффективно выглядеть как некоторое уширение линии⁴. Тем не менее можно ожидать, что спектральная линия будет близка к симметричной относительно центральной частоты, поэтому спектральное распределение должно характеризоваться моментами линии в соответствии с методами математической статистики. А именно, определим k -момент центральной линии ω_n :

$$\overline{\omega_n^k} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^k g_n(\omega) d\omega, \text{ где } g_n(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_n(t) e^{-i(\omega - \omega_n)t} dt. \quad (8.11)$$

³Мы здесь для простоты записи опустили тензорные индексы.

⁴Вместо хорошо разделенных линий, каждая из которых описывается δ -функцией, спектральное распределение заменяется огибающей этих отдельных линий, что и представляется в виде спектральной линии с центром, совпадающим с одной из невозмущенных частот перехода, имеющим конечную ширину. Отличие формы спектральной линии от δ -функции для релаксационного тензора будет эквивалентно наличию эффективной релаксации.

Мы здесь для простоты, как и в формулах (8.9)-(8.10) опустили тензорные индексы.

Дальнейшее рассмотрение задачи удобно провести в представлении взаимодействия. Тогда в формулах (8.7) и (8.8) оператор $u_i(\omega_n)$ также должен быть записан в представлении взаимодействия, и поэтому будет зависеть от времени $u_i(\omega_n, t)$. Парциальный релаксационный тензор $G_n(t)$ с учетом взаимодействия теперь определяется очевидным образом:

$$G_n(t) = \langle U_i(t) U_k \rangle = e^{i\omega_n t} \langle u_i(\omega_n, t) u_k \rangle \equiv e^{i\omega_n t} G_{I,n}(t), \quad (8.12)$$

где временная зависимость ортогонального оператора $u_i(\omega_n, t)$ определяется из соответствующего решения уравнения для оператора $U_{I,i}$ в представлении взаимодействия:

$$\frac{dU_{I,i}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [V_I(t), U_{I,i}], \quad (8.13)$$

а $G_{I,n}(t)$ – релаксационный тензор в представлении взаимодействия. Здесь оператор $V_I(t)$ также определен в представлении взаимодействия для системы с гамильтонианом (8.1).

Теперь легко получить выражение для моментов линий через производные от парциального релаксационного тензора:

$$\overline{\omega_n^k} = (-i)^k \frac{d^k}{dt^k} G_n(t) |_{t=0} \quad (8.14)$$

Таким образом, если известны все моменты линий, можно записать:

$$G(t) = \sum_n G_n(t) = \sum_n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^k}{k!} \overline{\omega_n^k} t^k. \quad (8.15)$$

Формулу (8.15) можно преобразовать, воспользовавшись определением (8.12):

$$G(t) = \sum_n e^{i\omega_n t} G_{I,n}(t) = \sum_n e^{i\omega_n t} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^k}{k!} \overline{\Delta \omega_n^k} t^k, \quad (8.16)$$

где теперь моменты линии определены в представлении взаимодействия:

$$\overline{\Delta \omega_n^k} = \frac{d^k}{dt^k} \langle u_i(\omega_n, t) u_k \rangle |_{t=0} \quad (8.17)$$

Моменты линии выражаются через коммутаторы. Действительно, в силу уравнения (8.13) имеем:

$$\frac{d^k}{dt^k} G_{I,n}(t) |_{t=0} = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^k \langle [V_I, \dots, V_I, u_i(\omega_n, t);]_k u_k \rangle. \quad (8.18)$$

Здесь введено обозначение:

$$[B_1, B_2, \dots, B_k; A]_k = [B_1, [B_2, \dots, [B_k, A] \dots]]. \quad (8.19)$$

К сожалению, вычислить моменты всех порядков для спектральных линий не удастся и, соответственно, не удастся и просуммировать ряд (8.15), поэтому его приходится обрывать. Однако это приводит сразу к следствию, что полученная формула оказывается справедливой только для коротких промежутков времени, когда выполняются критерии применимости временной теории возмущений в случае вычисления поправки соответствующего порядка. Поэтому, чтобы избежать нежелательного ограничения применимости формулы (8.15) с учетом конечного числа членов, заменяют ее другой, интерполяционной, которая обладает нужной асимптотикой и совпадает на малых промежутках времени с реальной функцией с точностью до соответствующего числа членов разложения в ряд Тейлора по степеням t .

Мы здесь не будем проделывать эту процедуру в общем виде, а проиллюстрируем только для одного из возможных приближений.

8.3. Секулярные взаимодействия. Метод семиинвариантов (кумулянтов)

Вспомним некоторые результаты теории возмущений. В стационарной теории возмущений (а именно этот случай рассматривается в данной главе) поправка первого порядка к уровням энергии для невырожденного спектра определяется диагональным матричным элементом. Для вырожденного спектра поправки к данному уровню энергии также будут определяться диагональными матричными элементами возмущения, но для *правильных* функций нулевого приближения. Всегда можно считать, что

для невозмущенного гамильтониана выбраны правильные функции. Тогда, очевидно, диагональные матричные элементы будут определяться только той частью возмущения, которая коммутирует с невозмущенным гамильтонианом. Иными словами, оператор возмущения всегда можно представить в виде:

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{sec}} + \hat{V}_{\text{ns}}, \quad (8.20)$$

где

$$[\hat{H}_0, \hat{V}_{\text{sec}}] = 0, \quad [\hat{H}_0, \hat{V}_{\text{ns}}] \neq 0.$$

Оператор \hat{V}_{sec} называется секулярной частью или просто секулярным взаимодействием. Очевидно, секулярное взаимодействие имеет отличные от нуля только диагональные элементы по состояниям невозмущенного гамильтониана, а несекулярная часть взаимодействия \hat{V}_{ns} имеет отличные от нуля только недиагональные элементы.

Секулярная часть взаимодействия приводит к расщеплению центральных спектральных линий, что и наблюдается как ее эффективное уширение. Несекулярная часть взаимодействия приводит к появлению новых, комбинированных частот $\omega_n + \omega_{n'}$, что проявляется как появление спутников (“крыльев”) основной линии. Если линий в спектре $g(\omega)$ много, спутники могут либо не проявляться, либо смешиваться с другими линиями, различить которые можно только при соответствующей точности (разрешающей способности) приборов. Если же точность приборов недостаточна или наблюдатель *специально не интересуется* детальной структурой линии, несекулярной частью взаимодействия можно пренебречь. Мы здесь будем интересоваться *только секулярными взаимодействиями*. Тогда $V_{\text{sec},I}(t) = \hat{V}_{\text{sec}}$ и не зависит от времени. Ограничимся разложением только до второго момента. В этом приближении в формуле (8.16) для парциального релаксационного тензора имеем:

$$\begin{aligned} G_{n;ik}(t) = & \quad (8.21) \\ = e^{i\omega_n t} \left(\langle U_i U_k \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle [V_{\text{sec}}, U_i] U_k \rangle t - \frac{1}{2\hbar^2} \langle [V_{\text{sec}}, [V_{\text{sec}}, U_i]] U_k \rangle t^2 \right). \end{aligned}$$

Вспомним свойства ортогональных операторов:

$$\begin{aligned}\langle U_i U_k \rangle &= \text{Tr}(U_i U_k) = \delta_{ik}, \\ \langle [V_{\text{sec}}, U_i] U_k \rangle &= \text{Tr}([U_i, U_k] V_{\text{sec}}) = -i c_{ik}^l \text{Tr}(V_{\text{sec}} U_l) = -i \hbar \Omega_{ik}; \\ \langle [V_{\text{sec}}, [V_{\text{sec}}, U_i],] U_k \rangle &= \hbar^2 \sigma_{lk}^2.\end{aligned}\quad (8.22)$$

В формулах (8.22) можно разложить секулярную часть взаимодействия по ортогональными операторам и получить выражение для моментов:

$$\hbar \Omega_{ik} = c_{ik}^l \text{Tr}(V_{\text{sec}} U_l) = c_{ik}^l V_j \text{Tr}(U_j U_l) = c_{ik}^l V_l - \quad (8.23)$$

поправка к частоте (сдвиг частоты). Мы здесь учли ортогональность операторов. Для второго момента получаем:

$$\begin{aligned}\langle [V_{\text{sec}}, [V_{\text{sec}}, U_i],] U_k \rangle &= -\langle [V_{\text{sec}}, U_i] [V_{\text{sec}}, U_k] \rangle = \\ &= V_j V_l \text{Tr}([U_i, U_j] [U_k, U_l]) = c_{ij}^m c_{kl}^n V_j V_l \text{Tr}(U_m U_n) = \hbar^2 \sigma_{lk}^2\end{aligned}\quad (8.24)$$

Как видно из формулы (8.24), второй момент всегда неотрицателен.

Обычно релаксационный тензор определяют для диагональных компонентов, тогда, в силу перестановочных антисимметричных свойств коэффициентов c_{ik}^l мы получаем, что первый момент равен нулю и остается только квадратичная зависимость от времени. Полученную функцию заменяют гауссовой экспонентой:

$$G_n(t) \approx \exp\left(i\omega_n t - \frac{1}{2}\sigma_n^2 t^2\right). \quad (8.25)$$

Проделанная выше процедура эквивалентна замене усреднения экспоненты усреднением ее показателя, когда в показатель подставляется среднее значение коррелятора отклонений от центральной частоты – семиинварианта (или кумулянта). Поэтому рассмотренный метод и называется методом семиинвариантов (полуинвариантов). Полная релаксационная функция (тензор) равна сумме парциальных релаксационных функций:

$$G(t) = \sum_n \exp\left(i\omega_n t - \frac{1}{2}\sigma_n^2 t^2\right). \quad (8.26)$$

Функцию (8.25) можно уточнять, вычисляя следующие моменты, однако следует помнить, что в следующих порядках уже необходимо учитывать несекулярную часть взаимодействия, когда наряду с затухающими слагаемыми появятся и сдвиги частоты.

Полученный результат, конечно же не описывает точную релаксационную функцию детально, однако его можно рассматривать как описание огибающей спектрального распределения частот в ансамбле подсистем, взаимодействие которых с окружающей большой системой (термостатом) имеет стохастическое распределение по ансамблю, но не по времени. В этом случае “истинная релаксация” отсутствует, поскольку нет механизма установления равновесия. Однако, благодаря стохастическому характеру взаимодействия подсистем в ансамбле, для средних по ансамблю величин с течением времени нарушается корреляция, что можно охарактеризовать как релаксацию средних величин (и информации) в ансамбле. Такую релаксацию называют неоднородным уширением спектральной линии. Часто в системах наблюдаются наряду с неоднородным взаимодействием также и нестационарные процессы, когда стохастическое взаимодействие может изменяться в различные моменты времени. Такой процесс можно описать с позиций диффузии, который рассматривается в следующем параграфе.

8.4. Тензор релаксации при наличии диффузии

Пусть взаимодействие в гамильтониане (8.1) по-прежнему не зависит от времени, однако сама динамическая подсистема a может изменять свое положение по отношению к термостату в произвольные моменты времени, так что эффективно взаимодействие скачкообразно изменяется в момент t_i перехода подсистемы. При этом изменяется не вид взаимодействия, а его параметры (величина взаимодействия). Видно, что сама постановка задачи эквивалентна рассмотрению марковского процесса [16]. Итак, сделаем некоторые предположения.

1. Взаимодействие случайно меняется (по величине) и описывается случайной функцией $\hat{V}(t)$ такой, что в моменты времени

между “соседними скачками” значения $\widehat{V}(t_i)$ и $\widehat{V}(t_{i+1})$ совершенно нескоррелированы.

2. Процесс изменения взаимодействия подсистемы с термостатом происходит мгновенно по сравнению с временем Δt_i нахождения подсистемы в каждом положении.

Обозначим вероятность “перескока” подсистемы в единицу времени λ , причем сама вероятность перескока от времени не зависит. Тогда очевидно, если подсистема оказалась в данном положении в момент времени t_{i-1} , плотность вероятности очередного перескока в момент времени t_i есть:

$$w(t_i, t_{i-1}) = \lambda \exp[-\lambda(t_i - t_{i-1})]. \quad (8.27)$$

В каждом положении поведение подсистемы полностью определяется релаксационным тензором $G_{ik}(t)$ с взаимодействием, стохастически распределенным по ансамблю подсистем. Мы видели, что релаксационный тензор определяет компоненты матрицы плотности в момент времени t , если задано значение компонент матрицы плотности в начальный момент времени. Поэтому параметры разложения матрицы плотности по ортогональным операторам будут зависеть от начального момента времени t_0 . Следовательно, формулу (8.22) главы 6 нужно обобщить:

$$\rho_i(t) = G_{ik}(t, t_0) \rho_k(t_0). \quad (8.28)$$

Если подсистема в момент времени $t_0 = \tau$ оказалась в окружении с взаимодействием $\widehat{V}(t_0) \sim V_0$, в момент времени t компоненты ее матрицы плотности определяются как:

$$\rho_i(t) = G_{ik}(t, t - \tau) \rho_k(\tau). \quad (8.29)$$

Учтем теперь, что моменты времени τ произвольны и усредним по ним компоненты матрицы плотности. Для ансамбля подсистем имеем:

$$\begin{aligned} \overline{\rho_i(t)} &\equiv \mathcal{G}_{ik}(t) \rho_k(0) = e^{-\lambda t} G_{ik}(t) \rho_k(0) + \\ &+ \lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} G_{ik}(t - \tau) \overline{\rho_k(\tau)} d\tau. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Из уравнения (8.30) получаем интегральное уравнение для определения релаксационного тензора $\mathcal{G}_{ik}(t)$:

$$\mathcal{G}_{ik}(t) = e^{-\lambda t} G_{ik}(t) + \lambda \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} G_{im}(t-\tau) \mathcal{G}_{mk}(\tau) d\tau. \quad (8.31)$$

Первый член в формуле (8.31) определяет вклад в компоненту ансамбля подсистем, не изменивших свое положение за время t .

Интегральное уравнение (8.31) обычно решается с помощью преобразования Лапласа⁵. При этом, как правило, для лаплас-образа

$$\tilde{\mathcal{G}}_{ik}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} \mathcal{G}_{ik}(t) dt \quad (8.32)$$

получается относительно простое выражение. Обратное преобразование определяется вычетами в полюсах получающегося лаплас-образа (8.32) и уже не приводят в общем случае к гауссовой экспоненте. В этом случае в подсистеме возникает истинная релаксация. В предельном случае медленной диффузии тензор

⁵Преобразование Лапласа функции $f(t)$ определяется как

$$\tilde{f}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} f(t) dt.$$

Обратное преобразование равно

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} e^{pt} \tilde{f}(p) dp.$$

Преобразование Лапласа свертки двух функций равно произведению лаплас-образов этих функций:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt e^{-pt} \int_0^t f(t-\tau) g(\tau) d\tau &= \int_0^\infty dt \int_0^t f(t-\tau) e^{-p(t-\tau)} g(\tau) e^{-p\tau} d\tau = \\ &= \int_0^\infty dx e^{-px} f(x) \int_0^\infty e^{-p\tau} g(\tau) d\tau = \tilde{f}(p) \tilde{g}(p) \end{aligned}$$

деполяризации остается эффективно гауссовым, а при быстрой диффузии он имеет экспоненциальный характер.

Сделаем преобразование Лапласа уравнения (8.31) и перейдем к системе алгебраических уравнений:

$$\tilde{\mathcal{G}}_{ik}(p) = \tilde{G}_{ik}(p + \lambda) + \lambda \tilde{G}_{im}(p + \lambda) \tilde{\mathcal{G}}_{mk}(p). \quad (8.33)$$

Оставляя слева неоднородную часть уравнения (8.33), получаем:

$$\left(\delta_{im} - \lambda \tilde{G}_{im}(p + \lambda) \right) \tilde{\mathcal{G}}_{mk}(p) = \tilde{G}_{ik}(p + \lambda). \quad (8.34)$$

Решение системы уравнений (8.34) можно представить в общем виде, если ее записать в матричной форме

$$\left(1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda) \right) \tilde{\mathcal{G}}(p) = \tilde{G}(p + \lambda). \quad (8.35)$$

Матрица $\tilde{\mathcal{G}}(p)$ определяется как

$$\tilde{\mathcal{G}}(p) = \left(1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda) \right)^{-1} \tilde{G}(p + \lambda) \quad (8.36)$$

Теперь можно записать временную зависимость тензора релаксации с помощью обратного преобразования Лапласа:

$$\mathcal{G}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} \left(1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda) \right)^{-1} \tilde{G}(p + \lambda) e^{pt} dp. \quad (8.37)$$

Свойства тензора релаксации удобно проанализировать, записав выражение (8.37) для компонент: ⁶

$$\mathcal{G}_{ik}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} \frac{\tilde{A}_{im}(p + \lambda) \tilde{G}_{mk}(p + \lambda)}{\det[1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda)]} e^{pt} dp, \quad (8.38)$$

где $\tilde{A}_{im}(p + \lambda)$ – соответствующее алгебраическое дополнение матрицы $1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda)$.

Запись решения уравнения (8.31) в общем виде (8.38) позволяет сделать выводы, обосновывающие вид уравнения Блоха

⁶По дважды повторяющимся индексам выполняется суммирование!

(6.99) так же, как и уравнения (6.92) и (6.93) для двухуровневой системы. Действительно, в этом случае динамическая система может быть описана в терминах эффективного спина $s = 1/26$ а полная система ортогональных операторов состоит из 4-х ортогональных операторов, (включая единичный), три из которых могут выбраны в виде матриц Паули. Для описания двухуровневой системы имеется всего три параметра, которые составляют вектор поляризации. Релаксационный тензор может быть представлен в виде матрицы 3×3 .

По своему физическому смыслу компоненты $\tilde{G}_{mk}(p + \lambda)$ и $\tilde{A}_{im}(p + \lambda)$ не имеют особенностей в полуплоскости $\Re p < 0$, в которой замыкается контур интегрирования. Определитель, стоящий в знаменателе, есть многочлен с действительными коэффициентами $3^{\text{й}}$ степени относительно p . Нули этого многочлена – полюсы подынтегрального выражения в формуле (8.38). Поскольку коэффициенты многочлена действительны, корни уравнения

$$\det[1 - \lambda \tilde{G}(p + \lambda)] = 0 \quad (8.39)$$

должны быть либо все действительны, либо один действительный, а два других комплексно сопряжены. Наиболее распространен второй случай, поскольку тензор $G_{ik}(t)$ содержит осциллирующие слагаемые. Очевидно, действительные части корней не могут быть положительными, поскольку, в противном случае, значение интеграла неограниченно возрастало бы с ростом времени. Обозначим корни уравнения (8.39) как

$$p_1 = -\frac{1}{\tau_1}, \quad p_2 = p_3^* = -\frac{1}{\tau_2} + i\Omega. \quad (8.40)$$

Интеграл (8.38) равен вычетам подынтегрального выражения в точках (8.40). Таким образом, сразу приходим к выводу, что компоненты тензора релаксации в данной модели имеют неосциллирующие составляющие, затухающие с характерным временем τ_1 , и осциллирующие с частотой Ω , которые затухают с характерным временем τ_2 . Сравнивая этот результат с результатами решения уравнений Блоха, можно сказать, что продольная компонента поляризации ансамбля диффундирующих эффективных спинов затухает со временем τ_1 , а поперечная компонента прецессирует с частотой Ω и затухает со временем τ_2 .

Упражнения

1. Две частицы со спинами s_1 и s_2 (в общем случае $s_1 \neq s_2$) обладающие магнитными моментами μ_1 и μ_2 соответственно, находятся во внешнем однородном магнитном поле $\mathbf{B} \parallel z$. Частицы находятся на расстоянии R друг от друга. Считая магнитное диполь-дипольное взаимодействие малым возмущением к зеемановскому гамильтониану, определите секулярную часть оператора возмущения.
2. В условиях предыдущей задачи определите второй момент для ансамбля систем.

Глава 9

Эффекты резонанса в спиновых системах

9.1. Сведение задачи к двухуровневой. Представление взаимодействия

Получим общую формулу, описывающую поведение поляризации спина частицы в переменном поле с резонансной частотой. Для этого рассмотрим поведение поляризации спина под воздействием возмущения, периодически изменяющегося во времени с частотой ω . Гамильтониан системы имеет вид:

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (9.1)$$

где H_0 - спиновый (эффективный) гамильтониан невозмущенной системы, в состав которой входит рассматриваемая частица (ядро примеси в решетке, ядро парамагнитной примеси и т.п.). В этом случае спин частицы связан с другими частицами, например сверхтонким, спин-орбитальным или другим магнитным взаимодействием. $V(t)$ - периодическое возмущение с частотой ω .

Временное поведение поляризации спина частицы удобно вычислять в представлении взаимодействия:

$$P_i(t) = \text{Tr } \sigma_i(t) \rho_I(t) \quad (9.2)$$

Здесь

$$\sigma_i(t) = \exp(i\hbar^{-1} H_0 t) \sigma_i \exp(-i\hbar^{-1} H_0 t) \quad (9.3)$$

- спиновый оператор в представлении взаимодействия. Матрица

плотности удовлетворяет известному уравнению:

$$\dot{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar}[V_I(t), \rho_I(t)], \quad (9.4)$$

где

$$V_I(t) = \exp(i\hbar^{-1}H_0t)V(t)\exp(-i\hbar^{-1}H_0t) \quad (9.5)$$

- оператор возмущения в представлении взаимодействия.

Задача о поведении квантовой системы под воздействием периодического возмущения хорошо известна (см., например [9]), однако нам нужно найти поляризацию спина в такой системе. Рассмотрим для определенности случай, когда H_0 имеет дискретный невырожденный спектр. Именно такая ситуация имеет место в ЯМР и ЭПР-исследованиях, в задачах спектроскопии. Тогда в представлении взаимодействия оператор произвольного периодического возмущения

$$V(t) = V \exp(-i\omega t) + \text{э.с.} \quad (9.6)$$

в базисе собственных функций гамильтониана H_0 имеет вид:

$$V_I(t) = \sum_{n,k} \{ \langle n|V|k \rangle \exp[i(\omega_{nk} - \omega)t] + \langle k|V|n \rangle \exp[-i(\omega_{nk} + \omega)t] \}. \quad (9.7)$$

Здесь $\hbar\omega_{nk} = \varepsilon_n - \varepsilon_k$; $|n\rangle$, $|k\rangle$ и ε_n , ε_k - собственные состояния и уровни энергии H_0 . Далее считаем, что $\varepsilon_n > \varepsilon_k$.

Как хорошо известно [9], если для каких-либо уровней энергии выполняется условие резонанса $\omega_{nk} \approx \omega$ ($|\omega_{nk} - \omega|/\omega \ll 1$) задача сводится к двухуровневой. Двухуровневую систему удобно описывать с помощью эффективного спина $\tau = 1/2$. Операторы эффективного спина $\hat{\tau}_i$ введем следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\tau}_z|n\rangle &= \frac{1}{2}|n\rangle, & \hat{\tau}_z|k\rangle &= -\frac{1}{2}|k\rangle, & \hat{\tau}_+|n\rangle &= 0, \\ \hat{\tau}_+|k\rangle &= |n\rangle, & \hat{\tau}_+ &= \hat{\tau}_x + i\hat{\tau}_y, & \hat{\tau}_- &= (\hat{\tau}_+)^+. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Естественно, операторы $\hat{\tau}_i$ удовлетворяют известным коммутационным соотношениям:

$$[\hat{\tau}_z, \hat{\tau}_{\pm}] = \pm\hat{\tau}_{\pm}, \quad [\hat{\tau}_+, \hat{\tau}_-] = 2\hat{\tau}_z. \quad (9.9)$$

В пространстве двух состояний $|n\rangle$ и $|k\rangle$ оператор (9.7) имеет вид:

$$V_I(t) = \hbar (\hat{\tau}_+ A e^{i\delta t} + \hat{\tau}_- A^* e^{-i\delta t}), \quad (9.10)$$

где $A = \langle n|A|k\rangle$, $\delta = \omega_{nk} - \omega$. В пространстве остальных состояний оператор возмущения полагаем равным нулю ($\langle m|A|l\rangle = 0$), поскольку мы рассматриваем систему в условиях, близких к резонансу. Соответственно, элементы матрицы плотности в представлении взаимодействия ρ_{nn} , ρ_{kk} и $\rho_{nk} = \rho_{kn}^*$ будут изменяться под воздействием возмущения (10), а остальные будут оставаться постоянными.

Пусть рассматриваемая частица в начальный момент времени имеет отличную от нуля поляризацию спина bfP_0 , а поляризация спина остальных частиц отсутствует или пренебрежимо мала. Полагая состояние системы в начальный момент времени сепарабельным по отношению к поляризованной частице, матрицу плотности системы в начальный момент времени можно записать как

$$\rho(0) = \rho_s(0)\rho_T(0), \quad (9.11)$$

где

$$\rho_s(0) = \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}\mathbf{P}_0) \quad (9.12)$$

- спиновая матрица плотности исследуемой частицы с начальной поляризацией \mathbf{P}_0 , $\rho_T(0)$ - матрица плотности остальной части системы. Направим ось $z\|\mathbf{P}_0$, тогда “резонансную” часть матрицы плотности $\rho_I(n, k; t)$ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \rho_I(n, k; t) = \frac{1}{2} \{ & 1 + P_0 \left[\frac{1}{2} (\sigma_{nn} + \sigma_{kk}) + (\sigma_{nn} - \sigma_{kk}) \tau_z(t) + \right. \\ & \left. + \sigma_{nk} \tau_+(t) + \sigma_{kn} \tau_-(t) \right] \}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Здесь σ_{nn} , σ_{kk} , $\sigma_{nk} = \sigma_{kn}^*$ - матричные элементы оператора σ_z в пространстве состояний $|n\rangle$ и $|k\rangle$, $\tau_z(t)$, $\tau_{\pm}(t)$ - операторы эффективного спина в представлении взаимодействия. Как известно (см., например, [?]), эти операторы подчиняются уравнению:

$$\dot{\tau}_i(t) = -\frac{i}{\hbar} [V_I(t), \tau_i(t)]. \quad (9.14)$$

Формальное решение уравнения (9.14) можно записать в виде итерационного ряда:

$$\begin{aligned}\tau_i(t) = & \hat{\tau}_i - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt_1 [V_I(t_1), \hat{\tau}_i] + \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 [V_I(t_1), [V_I(t_2), \hat{\tau}_i]] + \dots\end{aligned}\quad (9.15)$$

Для спина $1/2$ ряды (9.15) можно просуммировать.

9.2. Операторы эффективного спина $\hat{\tau}_z(t)$ и $\hat{\tau}_{\pm}(t)$

Свойства двухуровневых систем подробно были в свое время проанализированы в квантовой радиофизике (см., например, [15]), однако при этом использовался менее общий подход. Мы здесь проведем процедуру суммирования рядов и получим общие результаты, которые можно будет использовать для нахождения поляризации спина.

Вначале определим оператор $\hat{\tau}_z(t)$. Коммутаторы в первых двух членах ряда (9.15) равны:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\hbar} [V_I(t_1), \hat{\tau}_z] &= -Ae^{i\delta t} \hat{\tau}_+ + A^* e^{-i\delta t} \hat{\tau}_-, \\ \frac{1}{\hbar^2} [V_I(t_1), [V_I(t_2), \hat{\tau}_z]] &= \\ = [Ae^{i\delta t} \hat{\tau}_+ + A^* e^{-i\delta t} \hat{\tau}_-, -Ae^{i\delta t} \hat{\tau}_+ + A^* e^{-i\delta t} \hat{\tau}_-] &= \\ = 4|A|^2 \cos \delta(t_1 - t_2) \hat{\tau}_z.\end{aligned}\quad (9.16)$$

Таким образом ряд (9.15) для оператора $\hat{\tau}_z(t)$ принимает вид:

$$\begin{aligned}\hat{\tau}_z(t) = & \hat{\tau}_z - i \int_0^t (-Ae^{i\delta t_1} \hat{\tau}_+ + A^* e^{-i\delta t_1} \hat{\tau}_-) dt_1 - \\ & - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 4|A|^2 \cos \delta(t_1 - t_2) \hat{\tau}_z + \dots\end{aligned}\quad (9.17)$$

Легко теперь видеть, что ряд (9.17) можно записать в виде:

$$\hat{\tau}_z(t) = f(t)\hat{\tau}_z + iAf_+(t)\hat{\tau}_+ - iA^*f_-(t)\hat{\tau}_-. \quad (9.18)$$

Здесь функция $f(t)$ определяется из интегрального уравнения

$$f(t) = - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 4|A|^2 \cos \delta(t_1 - t_2) f(t_2), \quad (9.19)$$

а оставшиеся две функции связаны с $f(t)$ соотношениями:

$$f_{\pm}(t) = \int_0^t dt' f(t') \exp(\pm i\delta t').$$

Интегральное уравнение (9.19) сводится к простому дифференциальному, из которого легко находится единственная неизвестная функция. Действительно:

$$\begin{aligned} f'(t) &= -4|A|^2 \int_0^t dt' \cos \delta(t - t') f(t'), \\ f''(t) &= -4|A|^2 f(t) + 4|A|^2 \delta \int_0^t dt' \sin \delta(t - t') f(t'), \\ f'''(t) &= -4|A|^2 f'(t) + 4|A|^2 \delta^2 \int_0^t dt' \cos \delta(t - t') f(t'). \end{aligned} \quad (9.20)$$

Из уравнения (9.20) получаем искомое обыкновенное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами:

$$f''' + (4|A|^2 + \delta^2) f' = 0, \quad (9.21)$$

решение которого должно удовлетворять начальным условиям

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 0, \quad f''(0) = -4|A|^2. \quad (9.22)$$

Для искомой функции получаем:

$$f(t) = \Omega^{-2} (4|A|^2 \cos \Omega t + \delta^2), \quad \Omega^2 = 4|A|^2 + \delta^2. \quad (9.23)$$

Как видим, функция $f(t)$, а вместе с ней и операторы эффективного спина осциллируют с частотой Ω , которая называется *частотой Раби*.

Для операторов $\tau_{\pm}(t)$ можно записать выражение, аналогичное (9.18)

$$\tau_+(t) = [1 + AF_+(t)]\hat{\tau}_+ - A^*F_-(t)\hat{\tau}_- - iF(t)\hat{\tau}_z, \quad (9.24)$$

где

$$F(t) = \frac{2A^*}{\Omega} \left[\frac{i\delta}{\Omega} (1 + \cos \Omega t) - \sin \Omega t \right], \quad (9.25)$$

$$F_{\pm} = \int_0^t dt' F(t') e^{\pm i\delta t'}. \quad (9.26)$$

Соответственно

$$\tau_-(t) = [1 + A^*F_+^*(t)]\hat{\tau}_- - AF_-^*(t)\hat{\tau}_+ + iF^*(t)\hat{\tau}_z. \quad (9.24a)$$

9.3. Поведение поляризации спина в условиях резонанса

Используя формулы (9.13), (9.18), (9.24) и (9.2), можно записать поляризацию спина динамической подсистемы для произвольного периодического возмущения в условиях резонанса. Эффект наиболее четко проявляется в продольной поляризации в виде появления осцилляций с характерной частотой Ω .

Как правило поперечная поляризация спина динамической системы прецессирует со многими частотами, а при включении периодического возмущения приобретает еще более сложный вид. Однако, если поперечная составляющая имеет сохраняющуюся составляющую (как это имеет место для систем с анизотропным спиновым гамильтонианом), при резонансе также появятся осцилляции с частотой Ω . Исходя из этих соображений, будем в дальнейшем рассматривать только продольную составляющую поляризации, хотя приведенные формулы позволяют без особого труда получить также и поперечную поляризацию. Представим продольную поляризацию $P_{\parallel}(t)$ в виде:

$$P_{\parallel}(t) = P_{\parallel}^{(0)}(t) + \delta P_{\parallel}(t), \quad (9.27)$$

где $P_{\parallel}^{(0)}(t)$ – поляризация в отсутствие возмущения, а $\delta P_{\parallel}(t)$ – резонансная поправка, которая определяется частью матрицы плотности (9.13):

$$\delta P_{\parallel}(t) = \text{Tr } \sigma_z(n, k; t) (\rho_I(n, k; t) - \rho_I(n, k; 0)). \quad (9.28)$$

Обозначим

$$\sigma_{nk} = |\sigma_{nk}| e^{i\varphi}, \quad \sigma_{nk}(t) = \sigma_{nk} e^{i\omega_{nk}t}, \quad A = |A| e^{i\alpha}. \quad (9.29)$$

Проделав длинные, но несложные выкладки, получаем поправку к поляризации

$$\begin{aligned} \delta P_{\parallel}(t) = & |\sigma_{nk}|^2 (\cos \Omega t \cos \omega t - \cos \omega_{nk} t) + \\ & + (1 + \cos \Omega t) \frac{|A|}{\Omega} \left\{ 2|\sigma_{nk}|^2 \frac{|A|}{\Omega} [\cos \omega t + \cos(\omega t + 2(\varphi - \alpha))] + \right. \\ & + (\sigma_{nn} - \sigma_{kk}) |\sigma_{nk}| \frac{\delta}{\Omega} [\cos(\omega t + \varphi - \alpha) + \cos(\varphi - \alpha)] - \\ & - \frac{|A|}{\Omega} (\sigma_{nn}^2 - \sigma_{kk}^2) \left. \right\} - \sin \Omega t \left\{ (\sigma_{nn} - \sigma_{kk}) |\sigma_{nk}| \frac{|A|}{\Omega} \right. \\ & \left. [\sin(\omega t + \varphi - \alpha) + \sin(\varphi - \alpha)] + \frac{\delta}{\Omega} |\sigma_{nk}|^2 \sin \omega t \right\}. \quad (9.30) \end{aligned}$$

Формула (9.30) существенно упрощается, если частота $\omega \sim 10^9 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$ так велика, что не разрешается экспериментальной аппаратурой. Усредняя по большой (ненаблюдаемой) частоте, получаем наблюдаемую поляризацию:

$$\begin{aligned} \overline{\delta P_{\parallel}}(t) = & - (1 + \cos \Omega t) \frac{|A|}{\Omega} (\sigma_{nn} - \sigma_{kk}) \left[\frac{|A|}{\Omega} (\sigma_{nn} + \sigma_{kk}) - \right. \\ & - \frac{\delta}{\Omega} |\sigma_{nk}| \cos(\varphi - \alpha) \left. \right] - \sin \Omega t \frac{|A|}{\Omega} (\sigma_{nn} - \sigma_{kk}) |\sigma_{nk}| \sin(\varphi - \alpha). \quad (9.31) \end{aligned}$$

Наиболее эффективно наблюдать резонанс по изучению зависимости средней продольной поляризации от внешнего поля. Пусть в динамической подсистеме происходит деполяризация с

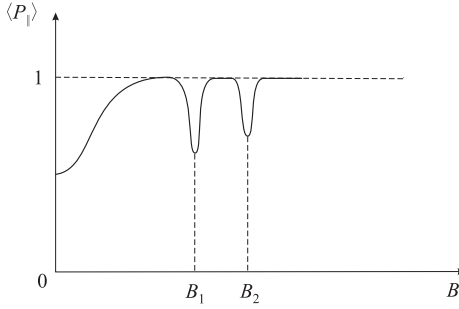


Рис. 9.1. Характерное поведение $\langle P_{\parallel}(B) \rangle$ при наличии периодического возмущения

некоторой скоростью Λ . Для простоты будем считать что процесс деполяризации определяется одной константой. Определим среднюю продольную поляризацию следующим образом:

$$\langle P_{\parallel} \rangle = \Lambda \int_0^{\infty} P_{\parallel}(t) e^{-\Lambda t} dt. \quad (9.32)$$

Пусть теперь деполяризация происходит медленно, т.е. скорость деполяризации $\Lambda \ll \omega_{nk}$, характерных частот осцилляции (прецессии) поляризации. Именно этот предельный случай имеет практическое значение, поскольку в противном случае никаких осцилляций наблюдаться не может. Поскольку $\omega_{nk} \gg \Lambda$ вклад в $\langle P_{\parallel} \rangle$ дадут только сохраняющиеся члены $P_{\parallel}^{(0)}$ и медленно осциллирующие слагаемые поправки $\delta P_{\parallel}(t)$.

Имеем

$$\langle \delta P_{\parallel} \rangle \approx -(\sigma_{nn}^2 - \sigma_{kk}^2) \left[1 - \frac{|\sigma_{nk}| \cos(\varphi - \alpha)}{|A|(\sigma_{nn} + \sigma_{kk})} \right] \frac{|A|^2}{\Omega^2 + \Lambda^2}. \quad (9.33)$$

Как видно, в условиях точного резонанса появляется характерный минимум в $\langle P_{\parallel}(B) \rangle$, глубина которого равна

$$\langle \delta P_{\parallel} \rangle_{\text{res}} = -(\sigma_{nn}^2 - \sigma_{kk}^2) \frac{|A|^2}{\Omega^2 + 4|A|^2} \quad (9.34)$$

Характерное поведение $\langle P_{\parallel}(B) \rangle$ при наличии периодического возмущения показано на рис.10.3. Частота осцилляций в формуле (9.33) или глубина минимума определяет величину взаимодействия.

Упражнения

1. Парамагнитная примесь в кристалле представляющая собой водородоподобный атом, (спин ядра равен $i = 1/2$) помещена в сильное магнитное поле \mathbf{B} . Считая, что примесь находится в основном $1s$ состоянии, определите равновесную спиновую матрицу плотности. Определите поляризацию спина электрона.
2. В условиях предыдущей задачи определите поведение продольной поляризации спина электрона в радиочастотном поле $\mathbf{b}(t) \perp \mathbf{B}$ в условиях резонанса.

Глава 10

АЛС резонанс в спиновых системах

10.1. Пересечение уровней энергии сверхтонкой структуры в парамагнитной системе

Динамические подсистемы часто представляют собой системы нескольких взаимодействующих между собой спинов. Например, это может быть парамагнитный центр в кристаллической решетке, ядра которой обладают отличными от нуля спинами. Это может быть также парамагнитный радикал, у которого ядра (часто это - протоны) с отличными от нуля спинами связаны сверхтонким взаимодействием с неспаренным электроном. В таких системах имеется возможность измерения параметров сверхтонкой структуры с высокой точностью в полях, когда уровни энергии, полученные в секулярном приближении, пересекаются: возникает ситуация, которая может быть условно названа как *резонанс на квазипересечении уровней* (level crossing resonance - LCR). Строго говоря наблюдаемый эффект возможен как раз в случае, когда с учетом несекулярной части гамильтониана уровни энергии не пересекаются, поэтому корректнее можно было бы назвать этот эффект как резонанс на непересекающихся уровнях энергии (*avoided level crossing resonance*), поэтому его чаще обозначают как АЛС-резонанс.

Рассмотрим простейший случай парамагнитного радикала, в котором два ядра со спинами $i_1 = i_2 = 1/2$ связаны изотропным сверхтонким взаимодействием с неспаренным электроном.¹

¹Мы рассматриваем такой простейший случай, чтобы упростить вид гамильтониана и исключить взаимодействия, связанные с электрическими квадрупольными моментами ядер, обладающих спинами $i > 1/2$. Для нас также важно, что это две нетождественные частицы, чтобы исключить до-

Запишем гамильтониан такой системы:

$$\widehat{H} = 2\mu_B B(s_z - \zeta i_{1,z} - \varkappa i_{2,z}) + \hbar A_1 \widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{i}}_1 + \hbar A_2 \widehat{\mathbf{s}}\widehat{\mathbf{i}}_2, \quad (10.1)$$

где $\widehat{\mathbf{s}}$ – оператор спина электрона, $\zeta = |g_1\mu_N/\mu_B|$, $\varkappa = |g_2\mu_N/\mu_B|$, μ_N – ядерный магнетон, g_1 и g_2 – соответственно g -факторы двух ядер, а остальные обозначения очевидны.

В сильном магнитном поле основной вклад вносит зеемановское взаимодействие, поэтому гамильтониан (10.1) можно представить в виде:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}, \quad (10.2)$$

где в невозмущенном гамильтониане учтена секулярная (по отношению к зеемановскому взаимодействию) часть свертонного взаимодействия

$$\widehat{H}_0 = \omega(s_z - \zeta i_{1,z} - \varkappa i_{2,z}) + A_1 s_z i_{1,z} + A_2 s_z i_{2,z}, \quad (10.3)$$

а возмущение представляется несекулярной частью:

$$\widehat{V} = \frac{1}{2}A_1(s_+ i_{1,-} - s_- i_{1,+}) + \frac{1}{2}A_2(s_+ i_{2,-} + s_- i_{2,+}). \quad (10.4)$$

Мы здесь положили $\hbar = 1$.

Собственные состояния невозмущенного гамильтониана определяются определенными проекциями трех “независимых” спинов:

$$|\alpha\rangle = |m_e\rangle|m_1\rangle|m_2\rangle, \quad (10.5)$$

а невозмущенные уровни энергии равны

$$\varepsilon_\alpha^0 = \omega(m_e - \zeta m_1 - \varkappa m_2) + A_1 m_e m_1 + A_2 m_e m_2. \quad (10.6)$$

Легко видеть, что могут пересекаться только уровни энергии с положительной проекцией спина электрона. Действительно, перенумеруем невозмущенные состояния (10.5) следующим образом:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |+\rangle|+\rangle|+\rangle, & |2\rangle &= |+\rangle|+\rangle|-\rangle, \\ |3\rangle &= |+\rangle|-\rangle|+\rangle, & |4\rangle &= |+\rangle|-\rangle|-\rangle, \end{aligned} \quad (10.7)$$

полнительные ограничения, накладываемые принципами симметрии систем тождественных частиц.

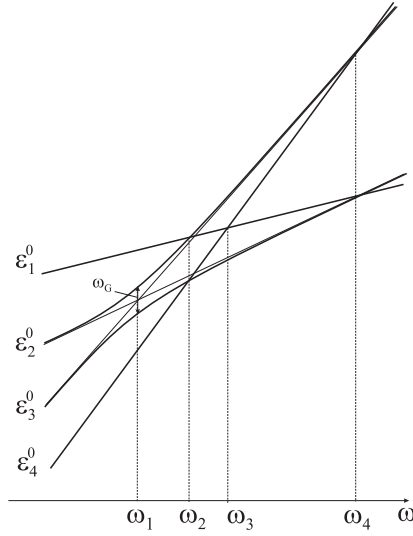


Рис. 10.1. Схема пересекающихся уровней энергии парамагнитного радикала в сильном магнитном поле

тогда соответствующие уровни энергии (10.6) равны

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1^0 &= \frac{1}{2}\omega(1 - \zeta m_1 - \varkappa m_2) + \frac{1}{4}(A_1 + A_2), \\
 \varepsilon_2^0 &= \frac{1}{2}\omega(1 - \zeta m_1 + \varkappa m_2) + \frac{1}{4}(A_1 - A_2), \\
 \varepsilon_3^0 &= \frac{1}{2}\omega(1 + \zeta m_1 - \varkappa m_2) - \frac{1}{4}(A_1 - A_2), \\
 \varepsilon_4^0 &= \frac{1}{2}\omega(1 + \zeta m_1 + \varkappa m_2) - \frac{1}{4}(A_1 + A_2).
 \end{aligned} \tag{10.8}$$

Уровни энергии ε_2^0 и ε_3^0 пересекаются при

$$\omega_1 = \frac{A_1 - A_2}{2(\zeta - \varkappa)},$$

пары уровней энергии ε_1^0 , ε_3^0 и ε_2^0 и ε_4^0 пересекаются при одинаковом значении поля, когда

$$\omega_2 = \frac{A_1}{2\zeta}.$$

Уровни энергии ε_1^0 и ε_4^0 пересекаются при

$$\omega_3 = \frac{A_1 + A_2}{2(\zeta + \varkappa)},$$

пары уровней энергии ε_1^0 , ε_2^0 и ε_3^0 и ε_4^0 пересекаются при одинаковом значении поля, когда

$$\omega_4 = \frac{A_2}{2\varkappa}.$$

Схема пересечения уровней энергии показана на рис.10.1. Для оставшихся четырех состояний (10.5) с отрицательной проекцией спина электрона невозмущенные уровни энергии в сильном магнитном поле расходятся.

Возмущение (10.4) не имеет отличных от нуля матричных элементов для четырех рассматриваемых состояний (10.5), что формально означает отсутствие поправок к уровням энергии (10.6). Однако не следует забывать, что состояния с определенными проекциями спинов могут служить хорошим приближением только в полях, когда уровни энергии не пересекаются. В области значений внешнего поля, где уровни энергии пересекаются, для корректного решения задачи в качестве нулевого приближения следует выбирать исправленные состояния, а именно: нулевое приближение должно учитывать, что состояния получены в предельном случае $\omega \gg A_1, A_2$ из состояний с определенными значениями полного момента системы $\mathbf{F} = \mathbf{s}^e + \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2$. Для наших целей достаточно учесть поправки к состояниям (10.5) в первом порядке теории возмущений по несекулярной части оператора сверхтонкого взаимодействия (10.4). При этом к состояниям (10.5) “примешаются” состояния с отрицательной проекцией спина электрона, уровни энергии (10.6) останутся, естественно, прежними. Обозначим состояния нулевого приближения как

$|\varepsilon_\alpha^0\rangle$ и получим:

$$|\varepsilon_1^0\rangle = |1\rangle + \frac{A_1}{2\omega(1+\zeta)}|6\rangle + \frac{A_2}{2\omega(1+\varkappa)}|7\rangle, \quad (10.9)$$

$$|\varepsilon_2^0\rangle = |2\rangle + \frac{A_1}{2\omega(1+\zeta+\varkappa)}|5\rangle, \quad (10.10)$$

$$|\varepsilon_3^0\rangle = |3\rangle + \frac{A_2}{2\omega(1+\zeta+\varkappa)}|5\rangle, \quad (10.11)$$

$$|\varepsilon_4^0\rangle = |4\rangle, \quad (10.12)$$

где

$$|5\rangle = |- \rangle|+ \rangle|+ \rangle, |6\rangle = |- \rangle|+ \rangle|- \rangle, |7\rangle = |- \rangle|- \rangle|+ \rangle.$$

Для состояний нулевого приближения (10.9)–(10.12) оказывается отличным от нуля недиагональный матричный элемент только для состояний $|\varepsilon_2^0\rangle$ и $|\varepsilon_3^0\rangle$, поэтому поведение уровней энергии в окрестности точки ω_1 следует рассматривать с позиций теории возмущений для двух близких уровней. Поскольку все остальные недиагональные матричные элементы от несекулярной части сверхтонкого взаимодействия равны нулю, поправки к уровням энергии получаются во втором порядке теории возмущений и для наших целей особого интереса не представляют.

10.2. Элементы теории возмущений для двух близких уровней энергии

Рассмотрим специально такой случай, когда два уровня энергии оказались близки, так что теория возмущений для невырожденного спектра неприменима, однако тем не менее спектр гамильтониана \hat{H}_0 невырожден: случай двух близких уровней. Такие системы часто называют двухуровневыми, поскольку при решении задачи в первом приближении рассматриваются только эти два близких уровня. Этот простой пример имеет большие применения. Подобная задача часто встречается, например, при рассмотрении атома во внешнем поле. Уровни энергии атома зависят от поля, и может оказаться, что при некотором значении внешнего поля какие-либо два уровня энергии близки или даже пересекаются (см. рис. 10.2).

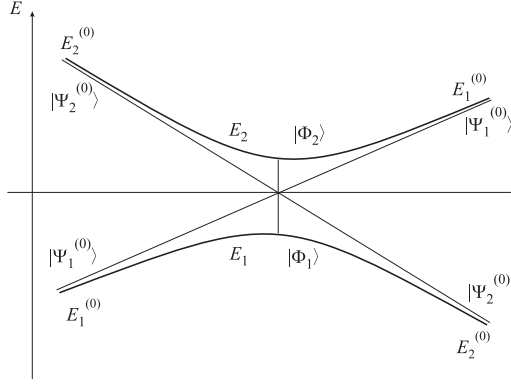


Рис. 10.2. Схема пересекающихся уровней энергии, зависящих от некоторого параметра B

Тогда без учета малых взаимодействий

$$\begin{cases} \hat{H}_0 |\psi_2^{(0)}\rangle = E_2^{(0)} |\psi_2^{(0)}\rangle, \\ \hat{H}_0 |\psi_1^{(0)}\rangle = E_1^{(0)} |\psi_1^{(0)}\rangle. \end{cases} \quad (10.13)$$

Однако даже очень малые взаимодействия могут теперь привести к качественному изменению спектра: они не малы по сравнению с расстоянием между уровнями. В этом случае вновь надо искать решение в виде линейных комбинаций, как для вырожденного спектра:

$$|\Phi\rangle = c_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + c_2 |\psi_2^{(0)}\rangle \quad (10.14)$$

и соответственно

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Phi\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{V})(c_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + c_2 |\psi_2^{(0)}\rangle) = \\ &= E(c_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + c_2 |\psi_2^{(0)}\rangle). \end{aligned} \quad (10.15)$$

Умножая уравнение (10.15) на $\langle\psi_1^{(0)}|$ и $\langle\psi_2^{(0)}|$, получаем систему двух уравнений для нахождения уровней энергии и коэффициентов в линейной комбинации (10.14):

$$\begin{pmatrix} V_{11} + E_1^{(0)} - E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} + E_2^{(0)} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (10.16)$$

Формально задача очень проста, но мы сейчас постараемся на ее примере проиллюстрировать некоторые общие свойства двухуровневых квантовых систем.

Пусть $V_{12} = |V_{12}|e^{i\phi}$, тогда матрица H в системе уравнений (10.16) диагонализуется с помощью унитарного преобразования:

$$T = \begin{pmatrix} \cos(\vartheta/2) e^{i\phi/2} & \sin(\vartheta/2) e^{i\phi/2} \\ -\sin(\vartheta/2) e^{-i\phi/2} & \cos(\vartheta/2) e^{-i\phi/2} \end{pmatrix}, \quad (10.17)$$

где

$$\operatorname{tg} \vartheta e^{i\phi} = \frac{2V_{12}}{H_{22} - H_{11}}.$$

Преобразованная гамильтонова матрица $\tilde{H} = T^+ H T$ диагональна. Диагональные элементы есть искомые уровни энергии:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1,2} &= E_0 \pm \Delta E = \\ &= \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \mp ((H_{11} - H_{22}) \cos \vartheta + |V_{12}| \sin \vartheta) = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ H_{11} + H_{22} \mp \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|V_{12}|^2} \right\}. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Соответственно

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} |\Phi_1\rangle \\ |\Phi_2\rangle \end{pmatrix} &= T^+ \begin{pmatrix} |\psi_1^{(0)}\rangle \\ |\psi_2^{(0)}\rangle \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\vartheta/2) e^{-i\phi/2} |\psi_1^{(0)}\rangle - \sin(\vartheta/2) e^{i\phi/2} |\psi_2^{(0)}\rangle \\ \sin(\vartheta/2) e^{-i\phi/2} |\psi_1^{(0)}\rangle + \cos(\vartheta/2) e^{i\phi/2} |\psi_2^{(0)}\rangle \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (10.19)$$

Как видно, если $V_{12} \neq 0$, уровни энергии нигде не пересекаются и минимальное расстояние между ними равно $2|V_{12}|$. Вдали от точки “пересечения” слева правильные функции совпадают с исходными, однако справа функции “меняются” местами. Формально матрица преобразования совпадает с матрицей поворота для спиновой функции частицы со спином $1/2$. Эта аналогия имеет весьма большие применения в спектроскопии и квантовой радиофизике, поскольку позволяет вводить понятие эффективного (фиктивного) момента, величина которого определяется числом близких уровней. Действительно, в нашей двухуровневой задаче гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} = E_0 + (\mathcal{N}_E \boldsymbol{\sigma}), \quad (10.20)$$

где

$$E_0 = \frac{1}{2} (V_{11} + V_{22} + E_1^{(0)} + E_2^{(0)}), \quad (10.21)$$

$$\mathcal{N}_E^z = \frac{1}{2} (V_{11} - V_{22} + E_1^{(0)} - E_2^{(0)}), \quad \mathcal{N}_E^\pm = \frac{1}{2} |V_{12}| e^{\pm i\phi}. \quad (10.22)$$

Здесь \mathcal{N}_E – вектор в энергетическом пространстве, а σ – матрицы Паули.

10.3. Поведение поляризации спина при пересечении уровней

Применим теперь результаты предыдущего параграфа для решения нашей задачи. Недиagonalный матричный элемент равен:

$$V_{23} = V_{32} = \frac{A_1 A_2}{2\tilde{\omega}} \equiv \frac{\omega_G}{2}, \quad (10.23)$$

где $\tilde{\omega} = \omega(1 + \zeta + \varkappa)$.

Диагональные матричные элементы имеют вид:

$$H_{22} = \frac{1}{2} \omega(1 + \zeta - \varkappa) - \frac{1}{4} (A_1 - A_2) + \frac{A_1^2}{2\tilde{\omega}}, \quad (10.24)$$

$$H_{33} = \frac{1}{2} \omega(1 - \zeta + \varkappa) + \frac{1}{4} (A_1 - A_2) + \frac{A_2^2}{2\tilde{\omega}}, \quad (10.25)$$

Разность диагональных матричных элементов (10.24) и (10.25) равна:

$$H_{22} - H_{33} \equiv \omega_x = \omega(\zeta - \varkappa) - \frac{A_1 - A_2}{2\tilde{\omega}} (\tilde{\omega} - A_1 - A_2). \quad (10.26)$$

Таким образом параметр ϑ преобразования определяется из условия

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\omega_G}{\omega_x}, \quad \text{или} \quad \sin \vartheta = \frac{\omega_G}{\Omega}, \quad \cos \vartheta = \frac{\omega_x}{\Omega}, \quad (10.27)$$

где $\Omega = \sqrt{\omega_G^2 + \omega_x^2}$.

Соответствующие правильные состояния и уровни энергии равны:

$$|\varepsilon_2\rangle = \cos \frac{\vartheta}{2} |\varepsilon_2^0\rangle - \sin \frac{\vartheta}{2} |\varepsilon_3^0\rangle, \quad (10.28)$$

$$|\varepsilon_3\rangle = \sin \frac{\vartheta}{2} |\varepsilon_2^0\rangle + \cos \frac{\vartheta}{2} |\varepsilon_3^0\rangle, \quad (10.29)$$

$$\varepsilon_{2,3} = \frac{1}{2} \left[\omega + \frac{A_1^2 + A_2^2}{2\tilde{\omega}} \pm \Omega \right]. \quad (10.30)$$

В сильном магнитном поле продольная поляризация спина сохраняется, однако картина может сильно измениться, когда при некотором значении поля уровни энергии в нулевом приближении пересекаются. При пересечении уровней энергии может происходить резонансный переход одновременно в спиновых состояниях как ядер, так и электрона, что приводит к появлению осциллирующей составляющей в продольной компоненте поляризации спинов ядер. Действительно, запишем продольную поляризацию спина “первого ядра” (i_1) в рассматриваемой системе²:

$$P_z(t) = \text{Tr} \sigma_{1,z} \rho(t) = \frac{1}{8} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | \sigma_{1,z}(t) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \sigma_{1,z} | \alpha \rangle P(0), \quad (10.31)$$

где $\sigma_{1,z}$ – спиновый оператор Паули ядра со спином i_1 , а суммирование ведется по всем спиновым состояниям системы и считается, что в начальный момент времени поляризация спина ядра направлена по полю.

Матрицу оператора $\sigma_{1,z}$ следует записать в базисе состояний (10.5) с учетом двух “исправленных” состояний (10.28) и (10.29). Таким образом в диагональной матрице 8×8 появится недиагональная подматрица 2×2 :

$$\sigma_z^\mu(\varepsilon_2, \varepsilon_3) = \begin{pmatrix} \cos \vartheta & \sin \vartheta \\ \sin \vartheta & -\cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (10.32)$$

В соответствии с этим в *сохраняющейся* продольной поляриза-

²Здесь, как и в предыдущей главе, считаем, что спин “первого” ядра поляризован, и в начальный момент времени его поляризация $\mathbf{P}(0) \parallel \mathbf{B}$, $\mathbf{B} \parallel z$.

ции появится осциллирующая составляющая

$$P_z(t) = \left\{ \frac{3}{4} + \frac{1}{4\Omega^2} [\omega_x^2 + \omega_G^2 \cos \Omega t] \right\} P(0). \quad (10.33)$$

Как видим, наличие перехода между уровнями энергии (10.30) определяет появление осциллирующей составляющей с частотой Ω . Частота ω_x обращается в ноль в некотором поле B_R , что соответствует условию полного резонанса и дает два необходимых уравнения для определения констант сверхтонкой структуры парамагнитного радикала.

Легко видеть, что LCR -резонанс в случае изотропного СТВ наблюдается только для переходов с $\Delta m = 0$ (здесь $m = m_e + m_\mu + m_I$) и определяется вторым порядком по сверхтонкому взаимодействию. Если сверхтонкое взаимодействие анизотропно, LCR -резонанс может наблюдаться и для переходов с $\Delta m = \pm 1, \pm 2$, причем теперь будет иметь место линейный по сверхтонкому взаимодействию эффект.

Наличие осцилляций в продольной поляризации хорошо проявляется при изучении средней поляризации. Пусть, как и в предыдущей главе, в парамагнитном радикале наблюдается медленная деполяризация со скоростью Λ . Вновь определим среднюю поляризацию как

$$P_z(B) = \Lambda \int_0^\infty e^{-\Lambda t} P_z(t) dt. \quad (10.34)$$

Средняя поляризация имеет лоренцеву форму и равна:

$$P_z(B) = \left\{ 1 - \frac{\omega_G^2}{4(\Lambda^2 + \Omega^2)} \right\} P_z(0). \quad (10.35)$$

Общий случай нескольких ядер со спином $i \geq 1/2$ приводит к результату [24]:

$$P_z(B) = \left[1 - \frac{2}{N} \sum_a \frac{\omega_{G,a}^2}{\Lambda^2 + \Omega_a^2} \right] P_z(0). \quad (10.36)$$

Частота резонансов $\omega_{G,a}$ определяется из условия пересечения уровней энергии в поле $B = B_{Ra}$ с учетом только секулярной части возмущения.

Таким образом, в средней продольной поляризации при $B = B_{Ra}$ должны появляться острые минимумы с относительной глубиной $2\omega_{G,a}^2/N(\Lambda^2 + \omega_{G,a}^2)$. Качественно наблюдаемая картина не отличается от той, которая обсуждалась нами в задаче о поведении поляризации спина при воздействии периодического возмущения с резонансной частотой и может быть представлена схематически так, как показано на рис. .

В заключение параграфа сформулируем суть эффекта LCR -резонанса. Пусть есть две слабо связанные между собой подсистемы, так что каждая может быть описана своими состояниями и соответствующими им уровнями энергии. В силу закона сохранения энергии одна подсистема может изменить свое состояние (перейти на другой уровень энергии), если при этом одновременно другая подсистема тоже перейдет на свой другой уровень, чтобы при этом полная энергия сохранилась. Такой резонансный переход обеспечивается слабым взаимодействием между подсистемами. Скорость перехода при этом, естественно, определяется величиной взаимодействия. Например, в парамагнитном радикале взаимодействие обеспечивается сверхтонким взаимодействием, поэтому скорость перехода велика. Если спин динамической подсистемы связан, например, магнитным диполь-дипольным взаимодействием с магнитными моментами ядер решетки металла, скорость перехода будет на несколько порядков меньше.

Упражнения

1. Свободный парамагнитный радикал содержит группу $(H\mu)^+$ (μe), в которой спины двух ядер i и s_μ связаны сверхтонким взаимодействием с “неспаренным” электроном. Запишите эффективный спин-гамильтониан в магнитном поле \mathbf{B} и постройте зависимость уровней энергии сверхтонкой структуры от магнитного поля B .
2. В условиях предыдущей задачи исследуйте изменение состояний с ростом поля, когда справедливо секулярное приближение. Определите значения магнитного поля, при которых уровни энергии с учетом только секулярного взаимодействия пересекаются. Найдите поправки к уровням энергии и состояниям секулярного приближения.
3. Пусть в начальный момент времени спин мюона был поляризован и $\mathbf{P}(0) \parallel \mathbf{B}$. определите поведение поляризации спина мюона в условиях, когда наблюдается квазипересечение уровней энергии сверхтонкой структуры.

Литература

1. L.D. Landau. Das Dämpfungsproblem in der Wellenmechanik. // Zeitschrift für Physik, v.45, pp.430-441, 1927.
2. J. von Neuman. Warscheinlichkeitstheoretischer Aufbau der Quantenmechanik. // Göttingen Nachr., 1927, pp.245-272.
3. E.P. Wigner On the quantum corrections for thermodynamic equilibrium // Phys. Rev. v.40., pp. 749–750, 1932.
4. J.E. Moyal Qyantum mechanics as a statistical theory // Proc. Camb. Phil. Soc., v. 45, pp.99–124, 1949.
- 5.
6. A. Peres, Phys. Rev. Lett., v.77, p.1413, 1996.
7. M. Horodecki, P. Horodecki, R. Horodecki, Phys. Lett. A, v.223, p.8, 1996.
8. R.F. Werner, Phys. Rev., v.40, p.4277, 1989.
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория.* // М.: Наука, 2002.
10. *Давыдов А.С.* Квантовая механика. – М.: Наука, 1973.
11. *Варшавович А.Д., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Аппарат неприводимых тензоров. Сферические функции, $3nj$ -символы. – Л., Наука, 1975.
- 12.

13. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. – М.: Мир, 1983.
14. U. Fano. Rev. Mod. Phys., v.29, p.74, 1957.
15. В.М. Файн. *Квантовая радиофизика. Фотоны и нелинейные среды.* // М.: Сов. Радио, 1972.
16. В.П. Смилга, Ю.М. Белоусов. *Мюонный метод исследования вещества.* // М.: Наука, 1991.
17. Ю.М. Белоусов, В.П. Манько. *Теория матрицы плотности. Представления и применения в статистической механике.* Части 1 и 2. // М.: МФТИ, 2004.
18. A. Kossakowski. Rep. Math. Phys. v.3, p.247, 1972.
19. V. Gorini, A. Kossakowski and E.C.C. Sudarshan. J. Math. Phys., v.17, p.821, 1976.
20. G. Lindblad. Commun. Math. Phys., v.48, p.119, 1976.
21. D. Chruściński and S. Pascazio.
22. R.K. Wangsness and F. Bloch. Phys. Rev., v.124, p.1468, 1953.
23. И.В. Александров. *Теория магнитной релаксации.* // М.: Наука, 1975.
24. M. Heming, E. Roduner, B.D. Patterson et al. Chem. Phys. Lett., v.128, p. 100, 1986.