сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

Р4-94-65

А.А.Скоблин

КИНЕТИКА КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ГАМИЛЬТОНИАНОМ, ПЕРИОДИЧЕСКИ ЗАВИСЯЩИМ ОТ ВРЕМЕНИ

1994

Скоблин А.А. P4-94-65
Кинетика квантово-механической системы с гамильтонианом, периодически зависящим от времени

Рассмотрена кинетика слабо неидеальной системы, помещенной в сильное, периодически зависящее от времени поле. Введен базис квазиэнергетических состояний, построенных в пренебрежении взаимодействием внутри системы. Показано, что в этом базисе поведение системы можно описать с помощью кинетического уравнения, являющегося обобщением известного уравнения Паули. Учтено взаимодействие системы с термостатом. Рассмотрены возможные типы ее равновесия.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1994

Перевод автора

Skoblin A.A. P4-94-65
The Kinetics of Quantum System with Time-Dependent Periodic Hamiltonian

The kinetics of faintly non-ideal quantum system located in time-dependent periodic strong field is considered. The basis is introduced of quasi-energy states constructed with neglect to the intersystem interaction. It is shown that in the indicated basis one can describe the system using the kinetic equation, that generalized the well-known Pauli equation. The system-thermostat interaction is taken into account. Possible types of system equilibrium are considered.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1994

1. Введение

Настоящая работа непосредственно примыкает к [1] и использует введенные там определения и полученные результаты.

Цель настоящей работы — обобщить основное кинетическое уравнение Паули [2] на случай системы, находящейся в сильном, периодическом во времени поле. Исследуются как изолированные, так и взаимодействующие с термостатом системы.

2. Объект описания

Рассмотрим систему с гамильтонианом H^0, не зависящим от времени. Основой для ее описания является наличие у такой системы полного набора $|n^0>$ собственных векторов гамильтониана H^0 и отвечающих им энергий E^0_n. Векторы $e^{-itE^0_n}|n^0>$ являются решениями уравнения Шредингера (t — время). Таким образом, состояния $|n^0>$ стационарны. Поэтому основным объектом описания являются вероятности ρ^0_n нахождения системы в состоянии $|n^0>$. На языке матрицы плотности это диагональные (в базисе $|n^0>$) ее элементы. В состоянии равновесия для описания изолированной системы используется микроканоническое распределение; для системы, контактирующей с термостатом — распределение Гиббса [3]. Если к гамильтониану H^0 имеется малая поправка V, вероятности ρ^0_n становятся функциями времени. Их динамику описывает основное кинетическое уравнение Паули. При $t \to \infty$ его решения асимптотически стремятся к микроканоническому распределению.

Рассмотрим теперь систему с гамильтонианом $H(t)$, зависящим от времени периодически, с периодом $T = 2\pi/\Omega$. Основой для ее описания является наличие у такой системы полного набора $|n>$ квазиэнергетических состояний (КЭС) гамильтониана $H(t)$, отвечающих им квазиэнергий E_n и периодически зависящих от времени t-КЭС $|n(t)>$ [1]. Векторы $e^{-itE_n}|n(t)>$ являются решениями уравнения Шредингера. Поэтому в качестве основных объектов описания выберем вероятности ρ_n нахождения системы в состоянии $|n(t)>$ в момент времени t. На языке матрицы плотности это диагональные (в базисе $|n(t)>$) ее элементы. Если к гамильтониану $H(t)$ имеется малая поправка $V(t)$, вероятности ρ_n становятся функциями времени. Их динамику удобнее всего описывать, переходя к H_T-представлению [1].

3. Принцип детального равновесия

Рассмотрим систему, описываемую периодическим во времени гамильтонианом $H(t) + V(t)$ или, в H_T-представлении, гамильтонианом

$$H_T + V_T(t)\,, \tag{1}$$

где $V_T(t)$ — малая поправка к H_T. Оператор $V_T(t)$ периодичен и эрмитов:

$$V_T(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} V_k e^{-ik\Omega t}\,, \qquad V_k = V^+_{-k}\,. \tag{2}$$

В соответствии с (1), (2) и формулами (52), (54) работы [1], скорость w_{mn} перехода из состояния m в состояние n в первом порядке по возмущению равна:

$$w_{mn} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} w_{mn}^{(k)}\,, \qquad w_{mn}^{(k)} = 2\pi |<n|V_k|m>|^2 \delta\Big(E_n - E_m - k\Omega\Big)\,. \qquad (3)$$

Из (2), (3) следует, что

$$w_{mn}^{(k)} = w_{nm}^{(-k)}\,, \qquad w_{mn} = w_{nm}\,. \qquad (4)$$

Соотношения (4) являются обобщением принципа детального равновесия на случай систем с гамильтонианом, периодически зависящим от времени.

4. Кинетическое уравнение для изолированной системы

Рассмотрим систему, имеющую в H_T-представлении гамильтониан (1). Поскольку скорость перехода из состояния m в состояние n известна, запишем уравнение баланса для вероятностей ρ_n нахождения в состояниях n:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_n = \sum_m (\rho_m w_{mn} - \rho_n w_{nm})\,. \qquad (5)$$

Мы предполагаем, что недиагональные элементы матрицы плотности $\rho_{mn}(t)$, $m \neq n$, тождественно равны нулю, как это обычно делается при выводе основного кинетического уравнения. Простейшее обоснование — принцип хаотизации фаз, восходящий к принципу молекулярного хаоса Больцмана [2]. Более строгое доказательство опирается на ту или иную процедуру сокращенного описания [4, 5].

Подставляя (3) в (5) и учитывая (4), получаем окончательную форму кинетического уравнения для изолированной системы с гамильтонианом, периодически зависящим от времени:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_m (\rho_m - \rho_n) |<n|V_k|m>|^2 \delta\Big(E_n - E_m - k\Omega\Big)\,. \qquad (6)$$

5. Эволюция изолированной системы.

Изучим свойства решений уравнения (5).

Прежде всего, из (5) следует сохранение полной вероятности:

$$\sum_n \rho_n(t) = \sum_n \rho_n(0) = 1 \qquad (7)$$

(последнее из равенств (7) постулируется).

Введем энтропию S, отвечающую диагональной матрице плотности ρ_n:

$$S = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n\,. \qquad (8)$$

Подставляя (8) в (5) и учитывая (7), (4), находим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{nm} w_{mn}(\rho_m - \rho_n)(\ln\rho_m - \ln\rho_n) \geq 0\,. \qquad (9)$$

Таким образом, даже при наличии внешнего периодического во времени поля, поведение изолированной системы, подчиняющейся (5), необратимо. При этом $\frac{dS}{dt} = 0$ лишь в том случае, когда для любых двух состояний m и n, для которых $w_{mn} \neq 0$, выполняется соотношение $\rho_m = \rho_n$. Учитывая (3), приходим к выводу: ансамбль изолированных систем стремится к равномерному распределению на квазиэнергетической поверхности.

6. Равновесие изолированной системы

Рассмотренное в конце предыдущего раздела равновесное состояние описывается не зависящим от времени решением, обобщающим на периодический случай микроканоническое распределение:

$$\rho_n = Z^{-1} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta\Big(E_n - E - k\Omega\Big)\,, \qquad (10)$$

где Z, E — константы. Из (7), (10) следует, что

$$Z(E) = \sum_n \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta\Big(E_n - E - k\Omega\Big)\,. \qquad (11)$$

Будем делить квантово-механические системы на два класса.

Если подсчитанное с помощью (11) $Z(E) < \infty$, будем называть систему квазитермодинамической, или КТ-системой. К КТ-системам относится ансамбль тождественных невзаимодействующих R-уровневых систем, где $R < \infty$. В качестве реального примера можно привести подсистему электронных спинов в периодическом магнитном поле, подсистему "двууровневых атомов", рассмотренную в [6], и т.д.

Если $Z(E) = \infty$, будем называть систему потоковой. Покажем, что система N бесспиновых невзаимодействующих частиц является потоковой. Действительно, пусть $\tilde{V}$ — объем, занимаемый системой, M — масса частиц, $\hbar$ — постоянная Планка, $\vec{p}$ —импульс, N — число частиц в системе. Тогда

$$\Big\{N!Z(E)\Big\}^{\frac{1}{N}} = \frac{\tilde{V}}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int d^3p\,\delta\Big(\frac{p^2}{2M} - E - k\Omega\Big) =$$

$$= \frac{\tilde{V}M^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \sum_{k\geq -E/\Omega} (E + k\Omega)^{\frac{1}{2}} = \infty\,.$$

Именно здесь начинается качественное отличие ситуации от случая не зависящего от времени гамильтониана. Большинство физических систем относится к классу потоковых. В изолированной же потоковой системе равновесие невозможно. Происходит заселение уровней со все более широким спектром квазиэнергий. Практически энергия из такой системы начнет оттекать за счет взаимодействия с тем или иным термостатом, например, с электромагнитным полем. В результате может установиться равновесие, но равновесие потоковое. Оно достигается при равенстве потока энергии, оттекающей в термостат, и потока энергии, потребляемой от переменного поля, обусловившего зависимость гамильтониана от времени. Для количественного описания потоковой системы необходимо учесть в кинетическом уравнении взаимодействие с термостатом. Это будет сделано в следующем разделе.

Рассмотрим теперь КТ-системы. Для изолированной КТ-системы существует стационарное решение (10), (11) уравнения (6), к которому стремятся зависящие от времени решения. Пусть система содержит термодинамически большое число частиц N. При этом расстояния между уровнями стремятся к нулю, и $E \sim N$ [3]. Положим в (10): $E_n = N\varepsilon_n$; $E = N\varepsilon$. В результате получим

$$\rho_n = Z^{-1}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\delta\Big(N\varepsilon_n - N\varepsilon - k\Omega\Big) = Z^{-1}\sum_{k=-\infty}^{\infty}\frac{1}{N}\delta\Big(\varepsilon_n - \varepsilon - \frac{k\Omega}{N}\Big) \approx$$

$$\approx (Z\Omega)^{-1}\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\phi\,\delta(\varepsilon_n - \varepsilon - \phi) = \frac{1}{Z\Omega}\,, \qquad (12)$$

где знак $\approx$ означает асимптотическое равенство при $N \to \infty$. Аналогично из (11) находим

$$Z = \frac{\tilde{N}}{\Omega}\,, \qquad \tilde{N} = \sum_n 1\,, \qquad (13)$$

то есть $\tilde{N}$ — число состояний на квазиэнергетической поверхности. Окончательно находим из (12), (13):

$$\rho_n = \frac{1}{\tilde{N}}\,. \qquad (14)$$

Таким образом, в изолированной КТ-системе, имеющей термодинамически большое число степеней свободы, устанавливается равномерное распределение в пространстве состояний. Это соответствует распределению Гиббса с бесконечно большой температурой.

Реальные КТ-системы взаимодействуют с термостатом. Полученный выше результат (14) применим к ним, если характерное время τ установления равномерного распределения за счет взаимодействия между внутренними степенями свободы много меньше характерного времени τ^* изменения ρ_n за счет взаимодействия с термостатом:

$$\tau << \tau^*, \qquad \tau \sim \max_{m,n}\left\{\frac{1}{w_{mn}}\right\}. \qquad (15)$$

Для определения τ^* необходимо учесть взаимодействие системы с термостатом. Если критерий (15) не выполняется, кинетика КТ-системы должна строиться с учетом взаимодействия с термостатом.

7. Кинетическое уравнение для системы, взаимодействующей с термостатом

Рассмотрим исследуемую нами систему и термостат как единую квантовомеханическую систему. Пусть индексы n, m ... нумеруют КЭС исходной системы, индексы $\alpha, \beta \ldots$ — собственные состояния термостата. Тогда состояния полной системы нумеруют мультииндексы $n\alpha, m\beta \ldots$. Обозначим через $R_{n\alpha}$ диагональные элементы матрицы плотности полной системы. Эти величины определяют вероятность нахождения исходной системы в состоянии n и одновременного нахождения термостата в состоянии α. В соответствии с (5), $R_{n\alpha}$ подчиняются кинетическому уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t}R_{n\alpha} = \sum_{m\beta}\Big(R_{m\beta}W_{m\beta,n\alpha} - R_{n\alpha}W_{n\alpha,m\beta}\Big)\,, \qquad (16)$$

где $W_{n\alpha,m\beta}$ — скорость перехода из состояния $n\alpha$ в состояние $m\beta$. В соответствии с (4):

$$W_{n\alpha,m\beta} = W_{m\beta,n\alpha}\,. \qquad (17)$$

Будем теперь полагать, что термостат находится в стационарном состоянии, и пренебрежем влиянием исследуемой системы на термостат:

$$R_{n\alpha} = \rho_n R_\alpha\,, \quad \frac{\partial}{\partial t}R_\alpha = 0\,, \quad \sum_\alpha R_\alpha = 1\,. \qquad (18)$$

Подставим (18) в (16), просуммируем по α и учтем (17). В результате получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_n = \sum_m(\rho_m w_{mn} - \rho_n w_{nm})\,, \qquad (19)$$

где

$$w_{mn} = \sum_{\alpha\beta}R_\beta W_{m\beta,n\alpha}\,, \qquad w_{mn} \neq w_{nm}\,. \qquad (20)$$

Пусть оператор взаимодействия содержит два члена: V, описывающий взаимодействие внутри исследуемой системы, и U, описывающий взаимодействие системы с термостатом. В H_T-представлении:

$$< m\beta|V_k + U_k|n\alpha > = < m|V_k|n > \delta_{\beta\alpha} + < m\beta|U_k|n\alpha >\,. \qquad (21)$$

Из (3), (20), (21) находим

$$w_{mn} = 2\pi\sum_{k=-\infty}^{\infty}\Big\{|< n|V_k|m >|^2 +$$

$$+2\mathrm{Re}\Big[\overline{< n|V_k|m >}\sum_\alpha R_\alpha < n\alpha|U_k|m\alpha >\Big]\Big\}\delta\Big(E_n - E_m - k\Omega\Big) +$$

$$+2\pi\sum_{k=-\infty}^{\infty}\sum_{\alpha\beta}R_\beta|< n\alpha|U_k|m\beta >|^2\delta\Big(E_n - E_m + E^*_\alpha - E^*_\beta - k\Omega\Big)\,, \qquad (22)$$

где черта означает комплексное сопряжение, Re — действительную часть; E_n — квазиэнергия КЭС $|n >$, E^*_α — энергия состояния $|\alpha >$.

Уравнение (19) (в более подробной записи — (22)) является искомым кинетическим уравнением для системы, взаимодействующей с термостатом.

Если термостат находится в равновесии, следует положить:

$$R_\alpha = Z_*^{-1} \exp\left\{-\frac{E_\alpha^*}{\Theta}\right\}, \qquad Z_* = \sum_\beta \exp\left\{-\frac{E_\beta^*}{\Theta}\right\}, \tag{23}$$

где Θ — температура термостата в энергетических единицах.

Изучим некоторые следствия (19) — (22).

Прежде всего, из (19), как и из (5), следует сохранение полной вероятности, то есть (7).

Далее, (22) позволяет оценить характерное время взаимодействия исследуемой системы с термостатом τ^*, использованное при написании критерия (15) изолированности КТ-системы:

$$\tau^* \sim \min_{m,n}\left\{\frac{1}{\tilde{w}_{mn}}\right\}, \tag{24}$$

где

$$\tilde{w}_{mn} = 2\pi \sum_{\alpha\beta} \sum_{k=-\infty}^{\infty} R_\beta |< n\alpha|U_k|m\beta >|^2 \delta\Big(E_n - E_m + E_\alpha^* - E_\beta^* - k\Omega\Big). \tag{25}$$

Наконец, поскольку $|\alpha >$ являются собственными векторами гамильтониана термостата, используемый подход позволяет просто описать обмен энергией между исследуемой системой и термостатом. Действительно, когда система в целом, включая термостат, переходит из состояния $m\beta$ в состояние $n\alpha$, энергия термостата изменяется на величину $E_\alpha^* - E_\beta^*$. Скорость этого процесса равна $W_{m\beta,n\alpha}$. Вероятность его реализации равна $R_{m\beta} = \rho_m R_\beta$. Поэтому количество энергии, поглощаемой термостатом в единицу времени, равно:

$$Q = \sum_{n\alpha,m\beta} (E_\alpha^* - E_\beta^*) R_\beta \rho_m W_{m\beta,n\alpha}, \tag{26}$$

или, с учетом (21):

$$Q = \sum_{n\alpha,m\beta} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (E_\alpha^* - E_\beta^*) \rho_m R_\beta |< n\alpha|U_k|m\beta >|^2 \delta\Big(E_n - E_m + E_\alpha^* - E_\beta^* - k\Omega\Big). \tag{27}$$

Если термостат находится в основном состоянии: $R_\alpha = \delta_{\alpha 0}$, $E_0^* = 0$, $E_\beta^* \geq 0$, то $Q \geq 0$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93 - 02 - 2535).

Список литературы

[1] Скоблин А.А. Сообщения ОИЯИ, P4–94–63. Дубна, 1994.

[2] Pauli W. In: Probleme der moderen Physik. Leipzig, 1928, s.30 – 45.

[3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. Наука. М., 1976.

[4] Zwanzig R. Physica, 1964, V.30, p.1109 – 1123.

[5] Зубарев Д.Н. В сб.: Современные проблемы математики. Т.15, с.128 – 226. М., 1980.

[6] Allen L., Eberly J.H. Optical resonance and Two-Level Atoms. New York — London — Sydney — Toronto, 1975.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 марта 1994 года.