

С.Д. Творогов

## О физическом содержании слагаемых резольвенты Фано

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 9.07.2002 г.

Показано, что формально возникающее представление супероператора релаксации в резольвенте Фано как суммы двух слагаемых означает автоматическое разделение асимптотик «большие и малые смещенные частоты».

### 1. Исходные соотношения. Постановка вопроса

В методе, ассоциирующемся с термином «резольвента Фано», характеристики контура спектральной линии вычисляются через величину  $\langle \hat{M}(\omega) \rangle_{st} \equiv \text{Sp}_y \hat{M}(\omega) R$ . По своему математическому определению  $\hat{M}$  – супероператор  $x$  по переменным «активной» (взаимодействующей с полем частоты  $\omega$ ) молекулы и  $y$  – по переменным «диссипативной подсистемы» («буферная» молекула, центры масс) с гиббсовской матрицей плотности  $R$  ( $\text{Sp}_y$  – шпур по  $y$ ). В соответствии с предыдущими определениями гамильтониан задачи

$$H = H_1(x) + H_2(y) + U(x, y) \equiv H_0 + U, \quad (1)$$

где  $H_1$  и  $H_2$  – гамильтонианы «активной» и «диссипативной» подсистем;  $U$  – энергия их взаимодействия.

В [1] показано, что матричные элементы супероператора  $\hat{M}$

$$\langle nm | \hat{M} | n'm' \rangle = \langle nm | \hat{M}_1 | n'm' \rangle + \langle nm | \hat{M}_2 | n'm' \rangle, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle nm | \hat{M}_1 | n'm' \rangle &= \delta_{mm'} \langle n | T \left( \omega + \frac{1}{\hbar} E_m^{(0)} \right) | n' \rangle - \\ &- \delta_{mm'} \langle m | T^* \left( \frac{1}{\hbar} E_n^{(0)} - \omega \right) | m' \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle nm | \hat{M}_2 | n'm' \rangle &= \\ &= \delta_{mm'} \langle nm | \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty+i\eta}^{+\infty+i\eta} dz \left( \frac{1}{z - \frac{1}{\hbar} \hat{H}_0} - \frac{1}{z - \omega - \frac{1}{\hbar} \hat{H}_0^*} \right) \times \\ &\times \hat{T}(z) \hat{T}^*(z - \omega) \left( \frac{1}{z - \frac{1}{\hbar} \hat{H}_0} - \frac{1}{z - \omega - \frac{1}{\hbar} \hat{H}_0^*} \right) | n'm' \rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $|n\rangle, |m\rangle, \dots, E_n^{(0)}, E_m^{(0)}, \dots$  – собственные функции и собственные значения  $H_0$  из (1);  $\hat{H}_0 = H_0 \otimes I$ ;  $\hat{H}_0^* = I \otimes H_0$ ;  $\hat{T} = T \otimes I$ ,  $\hat{T}^* = I \otimes T$  с символом  $\otimes$  прямого произведения и единичным оператором  $I$ ;  $1/A \equiv A^{-1}$ ; «\*» – знак эрмитова

сопряжения и  $\eta \rightarrow 0$ . Добавим еще, что по сугубо математическим мотивам в (2) и (3)  $\omega \rightarrow \omega + i\varepsilon$  с  $\varepsilon \rightarrow +0$ .

Оператор  $T$  – решение уравнения Липпманна–Швингера:

$$T(z) = \frac{1}{\hbar} U + \frac{1}{\hbar} U \frac{1}{z - \frac{1}{\hbar} H_0} T(z), \quad (5)$$

где комплексное  $z$  играет роль параметра;  $\hbar$  – постоянная Планка. Тот фактор, что (2) оказывается выраженным через  $T$ , естественно назвать, имея в виду физический смысл [2] уравнения (5), «теоремой Фано».

Содержание статьи – точное выяснение назначения слагаемых в (2): (3) превалирует при малых смещенных частотах и (4) – при больших (смещенная частота  $\Delta\omega = |\omega - \omega_0|$ , когда  $\omega_0$  исполняет роль центра линии; асимптотики определены неравенствами  $\Delta\omega \ll \gamma$  и  $\Delta\omega \gg \gamma'$  с полушириной линии  $\gamma$ ).

Предварительно надо заметить, что  $\langle \hat{M} \rangle_{st}$  (как супероператоры по  $x$ ) фигурируют в качестве супероператора релаксации в кинетических уравнениях теории контура спектральных линий, и обстоятельство это было отмечено уже в [1] (см. также [3–5]).

### 2. Выражение (3) и резонанс ( $\Delta\omega \rightarrow 0$ )

В теории контура весьма популярны [6–9 и др.] варианты кинетических уравнений, при написании которых привлекаются эвристические соображения, характерные именно для резонансной ситуации. Имея в виду предельную физическую ясность таких акций, можно утверждать смысл (3), сопоставляя с ним соответствующие супероператоры релаксации.

Напомним сначала предшественников подобных построений. В общем случае матрицу плотности и волновые функции  $\varphi_n$  связывает сумма  $\sum_{mm} a_{mm} \bar{\varphi}_n \varphi_m$  с числами  $a_{mm}$  из статистической части задачи (черта – знак комплексного сопряжения). Если  $\varphi_n$  отождествить с собственными функциями  $H_0$  из (1), т.е. с  $|in\rangle$  – волновыми функциями «до столкновения молекул», то «после столкновения» ими становятся  $|out\rangle = s |in\rangle$  с оператором «матрица рассеяния»  $s$ . Поэтому изменения матрицы плотности при столкновении надо писать, как  $s^* \rho s$ . При этом сама матрица плотно-

сти  $\rho$  не является известной – собственно, для нее и строится кинетическое уравнение.

Значимость условия «резонанс» вполне очевидна. При  $\omega \approx \omega_0$  для исполнения «золотого» правила Ферми достаточно самого факта столкновения молекул (исчерпывающая информация на этот счет представлена, например, в [8]), а динамика соударения несущественна; это и предоставляет возможность использовать  $s$  для вычисления «приращения»  $\rho$ .

В последующих выражениях индексы  $n \rightarrow na\alpha$ ,  $m \rightarrow mb\beta$ ..., где  $n, m$ ... нумеруют состояния «активной» молекулы,  $a, b$ ... – «буферной» и  $\alpha, \beta$ ... – центров масс. Символ  $\rho$  объявляется матрицей плотности «активной» молекулы (взаимодействующей с диссипативной подсистемой), т.е.  $\rho \rightarrow \rho R$ . Для гиббсовской  $R$  матричные элементы  $\langle a'\alpha' | R | b'\beta' \rangle = R_{a'\alpha' b'\beta'} \delta_{\alpha'\beta'}$ . В этих обозначениях матричный элемент  $\langle n | \dots | m \rangle$  статистического среднего  $\langle \dots \rangle_{st}$  от приращения матрицы плотности приводит к выражению  $\hat{K} \rho - \rho$ , где супероператор  $\hat{K}$  по  $x$  будет иметь матричные элементы

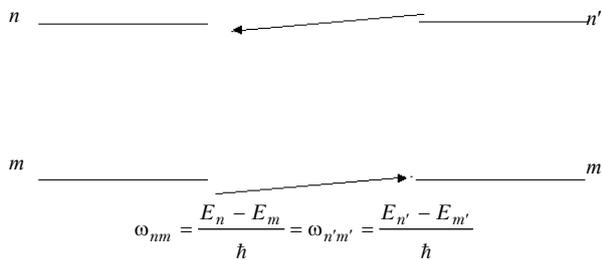
$$\hat{K}_{nm, n'm'} = \sum_{a\alpha a'\alpha'} \langle na\alpha | S^* | n'a'\alpha' \rangle \langle m'a'\alpha' | S | ma\alpha \rangle R_{a'\alpha'}. \quad (6)$$

Квантовая теория рассеяния (см., например, [2]) гласит о связи

$$\begin{aligned} \langle na\alpha | S | mb\beta \rangle &= \delta_{nm} \delta_{ab} \delta(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_\beta) (2\pi)^3 - 2\pi i \times \\ &\times \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle na\alpha | T \left( E_m + E_b + \frac{k_\beta^2 \hbar^2}{2\mu} + i\varepsilon \right) | mb\beta \rangle \times \\ &\times \delta \left( E_m + E_b + \frac{k_\beta^2 \hbar^2}{2\mu} - E_n - E_a - \frac{k_\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

между матричными элементами  $S$  и  $T$  из (5). В (7)  $E_n, E_m, \dots, E_a, E_b, \dots$  – собственные значения гамильтонианов «активной» и «буферной» молекул;  $k^2 \hbar^2 / 2\mu = mv^2/2$  со скоростью  $v$  относительно движения центров масс,  $\mu$  – их приведенная масса и  $\mathbf{k}$  – волновой вектор волны де Бройля для центров масс.

Появляющееся в (6) произведение вторых слагаемых из (7) окажется отличным от нуля только для ситуации, схематично представленной на рисунке.



Стрелки – переходы при столкновении

Эта картина – следствие смысла матричных элементов  $T$  и обращения в нуль аргументов  $\delta$ -функций. Но она никак не соответствует правилам отбора для квантовых переходов.

Подстановка (7) в (6) порождает математическую проблему – появление произведения  $\delta$ -функций. Квантовая теория рассеяния рекомендует устранить ее интегрирова-

нием по малому слою энергетической поверхности ( $\varepsilon \rightarrow 0$  в (7)). При этом, конечно же, уровни сталкивающихся молекул остаются дискретными, а скорости центров масс непрерывны (собственно, поэтому в (7) фигурируют именно  $\delta$ -функции, а не  $\delta$ -символы). Иными словами, обсуждаемое интегрирование ассоциируется со «слоем скоростей».

Далее,  $\delta$ -функции после матричных элементов  $T$  есть закон сохранения энергии, и исполнение его, при фиксированных дискретных индексах, означает соответствующие изменения  $v$ . Поэтому интегрирование по «слою скоростей» превратит рассматриваемые  $\delta$ -функции в единицу. Однако  $\delta(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_\beta) \rightarrow \delta(\mathbf{k}_\alpha^{(0)} - \mathbf{k}_\beta^{(0)} + \Delta\mathbf{k}_{\alpha\beta})$ , где  $\mathbf{k}_\alpha^{(0)}, \mathbf{k}_\beta^{(0)}$  – фиксированные слои, а  $\Delta\mathbf{k}_{\alpha\beta}$  – их «толщина», меняющаяся в окрестности «нуль». Ясно, что интеграл по слою будет нулем, если  $\mathbf{k}_\alpha^{(0)} \neq \mathbf{k}_\beta^{(0)}$ , т.е.  $\delta(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_\beta)$  превратится в  $\delta_{\alpha\beta}$ .

После приведенных соображений произведение первых членов (7) даст в (6) слагаемое  $\delta_{nn'} \delta_{mm'}$ , и оно взаимно уничтожится с  $\rho$  в  $\hat{K} \rho - \rho$ . Наконец, «перекрестные» произведения окажутся эквивалентными (3). («Лишний» множитель  $i\hbar$  просто связан с подстановкой (2) в уравнение для матрицы плотности).

К (3) ведет еще и процедура построения кинетического уравнения для матрицы плотности «активной» молекулы по цепочке БГКИ с ранним ее «разрывом» – игнорируется коммутатор и с уже трехчастичной матрицей плотности [7].

Далее  $\rho_1(1, t)$  и  $\rho_1(2, t)$  – одночастичные матрицы плотности для «активной» (1) и «буферной» (2) молекул. Их гамильтонианы  $H(1)$  и  $H(2)$  теперь, помимо внутримолекулярных степеней свободы, включают операторы кинетической энергии центров масс. Через  $\rho_2(t)$  обозначена двухчастичная полоса плотности. Введем еще супероператор коммутатора для произвольного оператора  $z$

$$\hat{L}_z = [H, z] \quad (8)$$

с соответствующим гамильтонианом  $H$ . В частности,  $\hat{L}_0$  отвечает  $H_0 = H(1) + H(2)$ ,  $\hat{L}_1 = H(1)$ ,  $\hat{L}' = U$ .

После последующих приближений

$$\left. \begin{aligned} \rho_2(0) &= \rho_1(1, 0) \rho_1(2, 0) && \text{с гиббсовской } \rho_1 \\ e^{+\hat{L}_0} \rho_2(0) &= \rho_1(1, t) \rho_2(2, t) && \text{в уравнении для } \rho_2 \\ \rho_1(2, t-t') &= \rho_1(2, 0) && \text{в уравнении для } \rho_2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

появляется кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho_1(1, t)}{\partial t} &= \hat{L}_1 \rho_1 + \frac{N}{2\pi\hbar} Sp_2 \int_0^{\dagger} dt' \int dz e^{z/\hbar}, \\ \hat{L}' \frac{1}{z - \hat{L}} (z - \hat{L}_0) \rho_1(1, t-t') \rho_1(2, 0), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\hat{L} = (8)$  с  $H = H(1) + H(2) + U$ ;  $N$  – число «буферных» молекул в единице объема.

Возникающий в (10) супероператор

$$\hat{T} = \hat{L}' (z - \hat{L})^{-1} (z - \hat{L}_0) - \text{решение уравнения}$$

$$\hat{T} = \hat{L}' + \hat{L}' \frac{1}{z - \hat{L}_0} \hat{T}. \quad (11)$$

Уравнение (11), сопоставляя его с (5), следует назвать уравнением Липпманна–Швингера в супероператорном варианте. И далее уже совершенно стандартные вычисления убеждают, что матричные элементы  $\hat{T}$  из (11) совпадают с (3). Предварительно надо (10) подвергнуть преобразованию Лапласа (для аргумента  $s = -i\omega$ ), и возникающая тогда сингулярная функция влечет за собой замену  $z \rightarrow \hbar\omega$ .

Сопоставляя этот результат с предыдущим общим анализом через матрицу рассеяния, можно констатировать, что ранний (уже на втором шаге) разрыв цепочки ББГКИ – описание резонансной ситуации, когда речь идет о теории контура спектральной линии. Собственно, это же подчеркивает и (9) – ведь за ним стоит малость энергии межмолекулярного взаимодействия в сравнении с внутримолекулярной. А подобное характерно для достаточно больших межмолекулярных расстояний, столкновения некоторых и формируют центр линии.

Существенное методическое уточнение предыдущей схемы есть в [9] – переход от первого (9) ко второму предстает уже как математически корректное преобразование. Начальное условие переносится в  $t = -\infty$ , когда  $\lim_{t' \rightarrow -\infty} \rho_2(t) = \rho_1(1, t) \rho_2(2, t)$  становится физически совершенно оправданным. Стандартная процедура дает затем

$$\delta_2 = \Omega(t) \rho_1(1, t) \rho_1(2, t) \Omega^*(t) \quad (12)$$

с определением

$$\Omega(t) = \lim_{t' \rightarrow -\infty} g(t, t') g_0^*(t, t'), \quad (13)$$

где фигурируют операторы эволюции для  $H$  и  $H_0$  из (1). В терминах квантовой теории рассеяния (13) оказывается независимым от  $t$  оператором Меллера, и решением уравнения (5) будет

$$T = U\Omega. \quad (14)$$

Последующая подстановка (12) в соотношения первого шага цепочки ББГКИ и привлечение третьего уравнения (9) дают для  $\rho_1$  кинетическое уравнение с интегралом столкновения

$$\frac{1}{i\hbar} S\rho_2 [U, \Omega\rho_1(1, t) \rho_2(2, 0) \Omega^*]. \quad (15)$$

Теперь (14) превращает (15) в (3) при формальном  $\Omega \rightarrow 1$ . По смыслу оператора Меллера  $\Omega |in\rangle = |\psi\rangle$ , где  $|\psi\rangle$  – волновая функция взаимодействующих молекул при их максимальном сближении. Иными словами,  $\Omega \rightarrow 1$  означает характерное для центра спектральной линии условие  $|\psi\rangle = |in\rangle$ .

В сущности, в [9] сохраняется прежний «ранний» разрыв цепочки ББГКИ, и поэтому утверждение о резонансном характере (15) вполне естественно. К тому же за (12), как и за (9), фактически стоит приближение – малость  $U$  в сравнении с внутримолекулярной энергией.

### 3. Выражение (4) и периферия контура ( $\Delta\omega \rightarrow \infty$ )

В [10] для больших смещенных частот написано кинетическое уравнение (типа (10)) с супероператором релаксации (в обозначении (8), (1))

$$\int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Sp}_y \hat{L}' e^{\hat{L}} \hat{L}' R \equiv \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \text{Sp}_y \hat{F}(t) R. \quad (16)$$

Физический смысл (16), как приближения, становится ясным, если использовать эквивалентный [3] прием из [11]. Формальное условие – малость  $NR(i\hbar(\partial r/\partial t) - [H_1, r])N$  в сравнении с  $NU, RrN$ , где оператор  $r = \text{Sp}_y gDpRp^{-1}$  с оператором  $D$  дипольного момента «активной» молекулы. Первое выражение после перехода к преобразованию Лапласа и применения теоремы Абеля даст  $O(Ng(0)N)$  при  $\Delta\omega \rightarrow \infty$ ; второе выражение, при повторении того же приема, оценивается как  $O(N\hat{L}'N Ng(0)N/\hbar\Delta\omega)$  с естественным добавлением, что  $N\hat{L}'N > O(\gamma)$ . В итоге появляется условие  $\Delta\omega \gg \gamma$  для исполнения (16).

Как выясняется (см. [4]), (16) – частный случай точного варианта кинетического уравнения, в котором  $\hat{F} \rightarrow \hat{L}' (\exp(t/i\hbar) (1 - \hat{P}) \hat{L}) \hat{L}'$ . Если экспоненциальный супероператор написать как  $(\exp(t/i\hbar) \hat{L}) \hat{C}$ , то после совершенно стандартных преобразований условием замены  $\hat{C} \rightarrow 1$  станет прежнее  $(\gamma/\Delta\omega) \ll 1$ . Это, собственно, и заканчивает аргументацию того, что (16) – супероператор релаксации для больших смещенных частот.

Самый простой путь от (4) к (16) – вычисление преобразования Фурье

$$\hat{B}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \hat{M}_2(\omega) \quad (17)$$

для супероператора  $\hat{M}_2$  из (4). Последующий переход к преобразованию Лапласа вида (16) почти очевиден: для  $t > 0$  супероператор  $\hat{F}(t) = \hat{B}(t)$ ; момент времени  $t = 0$  определен начальным условием задачи.

Предварительно формальное решение (5) – оператор

$$T = \left( z - \frac{1}{\hbar} H_0 \right) \frac{1}{z - \frac{1}{\hbar} H} \frac{1}{\hbar} U \quad (18)$$

преобразуется представлением резольвенты в виде

$$\frac{1}{z - \frac{1}{\hbar} H} = \sum_j \frac{|j\rangle\langle j|}{z - \frac{1}{\hbar} E_j}, \quad (19)$$

где  $|j\rangle$  и  $E_j$  – собственные функции и собственные значения гамильтониана (1). Теперь подстановка (18) и (19) в (17) позволяет провести интегрирование по оси  $z$ , применяя вычеты, и итогом окажется  $\hat{F}$  из (16). Собственно, это и утверждает декларированный прежде смысл (4).

1. Fano U. Pressure Broadening as a Prototype of Relaxation // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 1. P. 259–268.
2. Тейлор Дж. Теория рассеяния. М.: Мир, 1975. 565 с.
3. Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 5. P. 1338–1341.
4. Tvorogov S.D., Rodimova O.B. Spectral line shape. I. Kinetic equation for arbitrary frequency detunings // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 22. P. 8736–8745.
5. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Ренке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Т. 1. М.: Физматлит., 2001. 431 с.

6. *Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков А.Е.* Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1973. 319 с.
7. *Roy R.L.* Theory of spectral line shape. II. Collision time theory and the line wing // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 2. P. 1050–1060.
8. *Бурштейн А.И., Темкин С.И.* Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. Н.: Наука, 1982. 119 с.
9. *Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М.* Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Н.: Наука, 1979. 312 с.
10. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Н.: Наука, 1986. 215 с.
11. *Лэкс М.* Флуктуации и когерентные явления. М.: Мир, 1974. 299 с.

*S.D. Tvorogov.* **On physical meaning of terms in Fano resolvent.**

It is shown that the formal representation of the relaxation superoperator as a sum of two terms means automatic separation of the asymptotic cases of large and small frequency detunings.