

В.Н. Иванов

КИНЕТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИИ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

На основе метода интегралов Фейнмана предложен такой вариант описания релаксации молекул (взаимодействующих с электромагнитным полем и находящихся в термостате), когда феноменологическая постоянная фигурирует в самом уравнении Шрёдингера.

Проблема релаксации квантовой системы, взаимодействующей с полем, всегда имела большое значение для атмосферной оптики [1]. В линейной спектроскопии с релаксацией связаны полуширина и сдвиг спектральной линии и здесь анализ затухания квантовых состояний давно уже стал конкретным. Иная ситуация в случае, когда поле сильное — многие вопросы, в том числе и касающиеся атмосферных газов, решаются пока в модельном варианте (см., например, [2–7]). В то же время эти вопросы существенны для оценки перспективности методов нелинейной спектроскопии в атмосферной оптике и предполагают поэтому наличие своих эффективных приемов анализа.

Хорошо известно [8] практически точное описание взаимодействия изолированной системы с резонансным полем на языке оператора эволюции. Однако введение каких-либо дополнительных взаимодействий (столкновений молекул, например), а они, собственно, и приводят к релаксации, радикально усложняют задачу (см., например, [9]), и избавиться от этих трудностей можно лишь ценой значительных уступок физического характера (например, модель сильных столкновений [10], где при описании эффекта насыщения фигурирует лишь одно время релаксации). При рассмотрении взаимодействия излучения с веществом с помощью формализма матрицы плотности константы релаксации появляются сразу же в соответствующих кинетических уравнениях ([11–13] и др.), но исчезает возможность решений, свойственных [8].

Центральная идея настоящей статьи — обсуждение возможности введения константы релаксации непосредственно в уравнение Шрёдингера в надежде объединить достоинства обоих только что цитированных подходов. Разумеется, предлагаемый нами прием является эвристическим и требует соответствующего обоснования и тестовой проверки.

Исходным является метод интегралов по траекториям [14]. В [15–16] выдвинуто предположение об ограниченности длины возможных альтернативных траекторий l релятивистским условием $l < ct$ (c — скорость света, t — время). Иными словами, предлагается писать

$$\psi(\mathbf{r}, t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, \tau) \psi(\mathbf{r}_1, t) d^3\mathbf{r}_1, \quad (1)$$

где

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, \tau) = K_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, \tau) f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \tau). \quad (2)$$

Здесь $\psi(\mathbf{r}, t)$ — волновая функция частицы в момент времени t (моменты t и $t + \tau$ достаточно близки); K_0 — обычный пропагатор (см. ниже); f — весовая функция, введенная для математической реализации идеи об ограничении l .

Вообще говоря, введение весовой функции может показаться излишним, т. к. формально при $l > ct$ релятивистски точный пропагатор превращается из осциллирующей функции в экспоненциально убывающую. Однако возникающие при наличии в (1) $f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \tau) = f(\mathbf{x}, \tau)$ особенности уравнения можно использовать для реализации идеи с введением релаксации в уравнения для ψ .

В [15] показано, что присутствие весовой функции в (1) приводит к появлению в гамильтониане неэрмитового слагаемого, вызывающего «затухание» $\psi(t)$. Сейчас этот факт предлагается интерпретировать в том духе, что ограничение траекторий «срабатывает» как статистический шум, который и является физической причиной релаксации; продолжая эту трактовку, будем полагать, что f связано со случайным изменением направления траекторий. Если это изменение имеет марковский характер, то

$$f(\mathbf{x}, \tau) = \exp \left[-\frac{1}{\tau} \left(\frac{x_x^2}{D_x} + \frac{x_y^2}{D_y} + \frac{x_z^2}{D_z} \right) \right], \quad (3)$$

где D_x , D_y и D_z — некоторые «коэффициенты диффузии» конца траекторий вдоль выделенных направлений в термостате.

Дискриминация траекторий с помощью (3) позволяет, как представляется, учитывать влияние окружения на ψ -функцию, т. к. при суммировании альтернативных амплитуд вероятности учитывается не только их фаза, обусловленная в первую очередь регулярными внешними полями, но и «интенсивность», зависящая от случайных воздействий.

Для частицы в электромагнитном поле пропагатор K_0 с точностью до нормировочной константы B можно представить в виде

$$K_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, \tau) = B \exp \left[\frac{i}{\hbar} \tau L \left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}}{2}, \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}}{\tau}, t + \frac{\tau}{2} \right) \right], \quad (4)$$

где

$$L \left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}}{2}, \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}}{\tau}, t + \frac{\tau}{2} \right) = \frac{m(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})^2}{2\tau^2} - e\varphi \left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}}{2}, t + \frac{\tau}{2} \right) + \frac{e}{c\tau} \left((\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \mathbf{A} \left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}}{2}, t + \frac{\tau}{2} \right) \right) \quad (5)$$

(e – заряд частицы, m – ее масса, $\varphi(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ – скалярный и векторный потенциалы внешнего поля).

Если положить в (3) $D_x = D_y = D_z = D$, то, действуя стандартно, легко прийти к уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{1 + i\alpha} \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi \right] + e\varphi \psi \quad (6)$$

с $\alpha = (2\hbar/mD) > 0$.

Тот факт, что изменения в (6), обусловленные (3), касаются оператора кинетической энергии, выглядит вполне приемлемо: чем больше скорость, тем больше размеры объема, где может оказаться частица в течение фиксированного отрезка времени; следовательно, больше вероятность столкновения, а с нею и вероятность изменения состояния.

Уже отмечавшаяся неэрмитовость гамильтониана в (6) приводит, естественно, к несохранению нормировки волновой функции. Если при обсуждении нестабильных частиц [15] это обстоятельство вполне приемлемо (кстати, такая возможность (6) иллюстрирует известную гибкость предлагаемого приема), то применение полученного уравнения к стабильным системам предполагает дополнительную модификацию.

Чтобы получить уравнение, пригодное для описания молекул, имеющих значительно большее, нежели время затухания возбужденных квантовых состояний, время жизни доопределим $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, t, \tau)$. При этом учтем, что (3) представляет собой устойчивое распределение [17] и поэтому совместно с (4) сохраняет важнейшие групповые свойства пропагатора. В силу этого обстоятельства изменения разумно вносить в лагранжиан. Это тем более можно сделать, если принять во внимание, что лагранжиан вообще определяется с точностью до полной производной по времени. Добавим к (5) некий функционал от волновой функции $\Phi(\psi(\mathbf{r}, t))$, причем будем полагать, что он зависит только от времени, и потребуем, чтобы кроме соотношения (1) ψ -функция удовлетворяла бы еще и условию нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t + \tau)|^2 d^3\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} + O(\tau^2). \quad (7)$$

Соответствующие вычисления показывают, что простейшим функционалом оказывается

$$\Phi(\psi(\mathbf{r}, t)) = -\frac{i\alpha}{1 + \alpha^2} \langle \psi | \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle. \quad (8)$$

Теперь, скорректировав с помощью (8) пропагатор, после обычной процедуры получим вместо (6) интегро-дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию системы в электромагнитном поле при наличии марковского возмущения:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1 - i\alpha}{1 + \alpha^2} \cdot \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi + e\varphi \psi - \Phi(\psi(\mathbf{r}, t)) \psi. \quad (9)$$

Таким образом, из весьма общих соображений вытекает, что поведение стабильной квантовой системы, взаимодействующей с термостатом, может быть описано нелинейным уравнением (в (8) естественно положить $\langle \psi / \psi \rangle = 1$). Нахождение в общем случае волновой функции, удовлетворяющей (9), — задача достаточно сложная. Однако простая подстановка показывает, что одним из возможных решений является выражение:

$$\psi = \frac{\psi_1}{(\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle)^{1/2}}, \quad (10)$$

где ψ_1 — функция, удовлетворяющая (6) (некоторые решения уравнения (6) содержатся в [16]). Замена (10) раскрывает, кстати говоря, прагматический смысл всей «процедуры перенормировки», приводящей от (6) к (9).

Обобщение уравнения (9) на случай, когда «коэффициенты диффузии» вдоль различных осей различны, элементарно. Пусть $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$; $D_k = D_{xk}$; $A_k = A_{xk}$; $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$ и $\alpha = 2\hbar/mD_k$, тогда

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\sum_{k=1}^3 \left[\frac{1 - i\alpha_k}{1 + \alpha_k^2} T_k + \frac{i\alpha_k}{1 + \alpha_k^2} \langle \psi | T_k | \psi \rangle \right] \right) \psi + e\varphi\psi, \quad (11)$$

где введено обозначение

$$T_k = \frac{1}{2m} P_k^2 - \frac{e}{mc} A_k P_k + \frac{i\hbar e}{2mc} \frac{\partial A_k}{\partial x_k} + \frac{e^2}{2mc^2} A_k^2. \quad (12)$$

Уравнения (9), (12) написаны, ради иллюстрации идеи, для одной частицы. Вследствие этого они содержат малое число фенологических параметров, что при расчетах конкретных систем может оказаться недостаточным. Кроме того, заметим, что при построении стандартным образом, исходя из (9), (12), уравнения для оператора эволюции возникают определенные сложности, в частности, зависимость оператора эволюции от первоначального состояния квантовой системы, что является очевидным следствием нелинейности исходных соотношений. Принимая во внимание эти обстоятельства, перейдем от (12) к более общему уравнению. Прежде всего учтем, что в многочастичной системе (атом или молекула) взаимодействие между электронами можно достаточно полно учесть в операторе потенциальной энергии, вследствие чего кинетическая часть лагранжиана записывается в виде аддитивной функции, каждое слагаемое которой соответствует отдельной частице. Кроме того, частицы молекулы могут по разному взаимодействовать с термостатом, поэтому каждой из них поставим в соответствие свою весовую функцию, характеризующуюся своими координатами и своими «коэффициентами диффузии». Тогда, переходя в (1)–(5) к многочастичному варианту, запишем после обычных преобразований

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{1 + i\alpha_k^2} \left(\hat{P}_k - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \right] \right) \psi + U\psi. \quad (13)$$

В (13) суммирование ведется по всем электронам, \hat{P}_k — оператор импульса k -й частицы, $\alpha_k = 2\hbar/mD_k$ (полагаем, что $D_{kx} = D_{ky} = D_{kz} = D_k$). И уравнение (13) и сопоставляемое ему уравнение для «нормированной функции»

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{1 + i\alpha_k^2} \left(\hat{P}_k - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{i\alpha_k}{1 + \alpha_k^2} \langle \psi | \left(\hat{P}_k - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 | \psi \rangle \right] \right) \psi + U\psi \quad (14)$$

формально по структуре совпадают с (6), (11) соответственно, однако могут содержать значительно большее число варьируемых параметров (очевидно, что в случае необходимости часть из них можно брать одинаковыми).

Теперь в (14) перейдем к дипольному приближению. Это можно сделать, представив волновую функцию в виде произведения [8, 18]:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \sum_k e \mathbf{r}_k \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (15)$$

$\mathbf{A}(\mathbf{R}, t)$ — векторный потенциал, определенный в центре масс молекулы. После несложных преобразований получаем

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \sum_k \left(\frac{1}{1 + i\alpha_k} \mathbf{P}_k^2 + \frac{i\alpha_k}{1 + \alpha_k^2} \langle \Psi | \mathbf{P}_k^2 | \Psi \rangle \right) \Psi + U\Psi + V\Psi, \quad (16)$$

где $V = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}, t)$ — оператор возмущения; (\mathbf{d} — дипольный момент, $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ — электрическое поле). Уравнение же (16) можно приближенно заменить:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Pi (H_0 - U) \Psi + \frac{1}{2} \langle \Psi | (\Pi^* - \Pi) (H_0 - U) | \Psi \rangle \Psi + U\Psi + V\Psi, \quad (17)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной молекулы, а Π — супероператор, имеющий на главной диагонали матричные элементы

$$\Pi_{jj} = 1/(1 + i\alpha_j), \quad (18)$$

вводящий в соответствие каждому уровню энергии свою константу релаксации, связанную с α_j . По аналогии вместо (13) введем

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Pi (H_0 - U) \Psi + U\Psi + V\Psi. \quad (19)$$

Записанные уравнения, особенно (19) (при учете «нормировки» (10)), позволяют рассматривать поведение молекулы, испытывающей статистическое возмущение, в электромагнитном поле, пользуясь стандартными методами решения уравнения Шредингера, в частности, «разбивать» задачу на две: сначала находить «ненормированные» базисные волновые функции, описывающие состояние молекулы в термостате, решая для этого уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Pi (H_0 - U) \Psi + U\Psi, \quad (20)$$

а затем уже учитывать влияние излучения. Что, в общем-то, и требуется. Таким образом, поставленная в данной работе задача представляется в значительной степени решенной. Построены уравнения, являющиеся, по сути, уравнениями Шредингера, но записаны они для волновых функций, усредненных по состояниям термостата, и, следовательно, должны учитывать релаксационные процессы. Проведенная с помощью (19, 10) тестовая проверка поведения двухуровневой системы в сильном гармоническом поле и ее релаксации после его выключения дает правильные результаты: осцилляции заселенностей уровней с частотой Раби и затухание по экспоненциальному или (в зависимости от условий) по биэкспоненциальному (что наблюдается в ряде экспериментов [3]) закону свободной поляризации.

При переходе к оператору эволюции $\hat{g}(t, t_0)$ квантовой системы, взаимодействующей с термостатом, в силу того, что, (16), (17) по-прежнему нелинейны, уравнение должно формально несколько отличаться от (17):

$$i\hbar \frac{\partial \hat{g}}{\partial t} = \Pi (H_0 - U) \hat{g} + U\hat{g} + V\hat{g} + \Pi_1 \hat{g}. \quad (21)$$

где Π_1 — нелинейный относительно \hat{g} супероператор, удовлетворяющий кроме (21) еще одному операторному соотношению

$$\hat{g}^* ([\Pi (H_0 - U)] - [\Pi (H_0 - U)]^*) \hat{g} = \hat{g}^* (\Pi_1 \hat{g}) - (\Pi_1 \hat{g})^* \hat{g}. \quad (22)$$

Таким образом, несмотря на то, что все уравнения в статье получены с использованием гауссовой весовой функции, предположение о марковском характере возмущения не является обязательным. Единственным условием, налагаемым на $f(x, \tau)$, является требование о том, чтобы пропагатор (2) при малых τ был элементом группы. Это обстоятельство дает надежду, что специальным выбором весовой функции можно не только описывать релаксацию различных подсистем квантовых ансамблей, но и их взаимодействие через термостат, например взаимное влияние электронных и колебательно-вращательных термов молекул.

1. Зуев В.Е. Распространение лазерного излучения в атмосфере. М.: Радио и связь, 1981. 288 с.
2. Пестов Э.Г., Раутиан С.Г. //ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 2032–2039.
3. Апаносевич П.А., Килин С.Я., Низовцев А.П. //Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 47. № 6. С. 887–911.
4. Агеев Б.Г., Гордов Е.П., Пономарев Ю.Н., Творогов С.Д. //Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1985. Т. 49. № 3. С. 459–465.
5. Зубова М.С., Кочанов В.П. //Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. Вып. 9. С. 376–378.
6. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптикоакустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
7. Агеев В.Г., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Сапожников В.А., Чистякова Л.К. //Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 1. С. 49–54.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1963. 702 с.
9. Пестов Э.Г. //Труды ФИАН. 1988. Т. 187. 60 с.
10. Karplus R., Schwinger J. //Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1020–1032.
11. Аллен Л., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. М.: Мир, 1978. 222 с.
12. Апаносевич П.А. Основы взаимодействия света с веществом. Минск: Наука и техника, 1977. 495 с.
13. Раутиан С.Г., Смирнов Г.И., Шалагин А.М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука, 1979. 312 с.
14. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. 382 с.
15. Иванов В.Н. К вопросу о рассеянии нестабильных частиц. М., 1986. 13 с. Деп. в ВИНТИ 02.12.86. № 8176-B86.
16. Иванов В.Н. //Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 11. С. 10–14.
17. Боровков А.А. Курс теории вероятностей. М.: Наука, 1972. 287 с.
18. Арекки Ф., Скалли М., Хакен Г., Вайдлих В. Квантовые флуктуации излучения лазера. М.: Мир, 1974. 236 с.

Омский государственный университет

Поступила в редакцию
9 сентября 1990 г.

V. N. Ivanov. The Kinetic Method for Describing the Relaxation of Quantum Systems.

Based on the use of Feinman integrals a method of describing the relaxation of molecules interacting with electromagnetic field and placed into a thermostate is suggested. In the suggested version of the description the phenomenological constant enters the Schrödinger's equation itself.