

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.14; 535.342 : 539.196

**Проблема центров масс в задаче
о контуре спектральных линий.
II. Волновая функция и матрица плотности
поглощающей свет молекулы
после оптически активного столкновения**

С.Д. Творогов, О.Б. Родимова*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

Получена волновая функция «приготовленного» состояния активной (поглощающей квант) молекулы, возникающего после столкновения с поглощением кванта с частотой, далекой от резонанса, и не совпадающего с каким-либо из ее собственных состояний, построена соответствующая неравновесная матрица плотности. Показано возникновение зависимости матрицы плотности подсистемы центров масс от флуктуаций координат и импульсов центров масс.

Ключевые слова: длинноволновое приближение, поглощение света, крылья спектральных линий, нарушение ЛТР, неравновесная матрица плотности; longwave approximation, light absorption, spectralline wings, nonLTE, nonequilibrium density matrix.

Введение

При отказе от длинноволнового приближения для центров масс молекул в выражении для коэффициента поглощения появляются дополнительные операторы, связанные с волновым вектором поля и с координатами центров масс [1]. Их наличие приводит к возникновению соотношений между коэффициентами поглощения и смещенными частотами, называемых правилами сумм. В выражения для правил сумм входят коммутаторы дополнительных операторов с гамильтонианом активной (поглощающей свет) молекулы. На основе правил сумм в [1] было сделано заключение о необходимости траекторий, выходящих за пределы элементарного объема при нерезонансном поглощении света, так как при отсутствии таковых возникает несовместность математических следствий из закона сохранения энергии, принципа причинности и стационарности динамических процессов при термодинамическом равновесии.

Физическая гипотеза «дрейфа», объясняющая появление «длинных» (сопоставимых с длиной световой волны) траекторий, выходящих за пределы элементарного объема, заключается в предположении, что активная молекула из состояния $|n\rangle$ переходит в возбужденное, «приготовленное» нерезонансным поглощением кванта, состояние $|nm\rangle$, не являющееся собственным для ее гамильтониана. Дальнейшая

эволюция молекулы состоит в постепенном переходе, в процессе ряда столкновений (дрейфа), из «приготовленного» в собственное состояние $|m\rangle$, регламентируемое правилами отбора, чем и завершится начатый поглощением света квантовый переход $n \rightarrow m$.

Длинные траектории свидетельствуют о некотором упорядочении молекулярного хаоса в элементарном объеме ΔV , иначе и длинная траектория может не вывести молекулу из элементарного объема. Несовпадение $|nm\rangle$ с собственной функцией гамильтониана активной молекулы является тем нарушением локального статистического равновесия, которое приводит к появлению негиббсовской матрицы плотности в объеме ΔV . При обращении к методу полуклассического представления оказывается, что возможность увидеть направленное перемещение активной молекулы во время распада приготовленного состояния связана с учетом квантовых флуктуаций.

Ниже получена волновая функция приготовленного состояния активной (поглощающей квант) молекулы, возникающего после столкновения с поглощением кванта с частотой, далекой от резонанса, и не совпадающего с каким-либо из ее собственных состояний, построена соответствующая неравновесная матрица плотности. Факторизация полной матрицы плотности приводит к неравновесности подсистемы центров масс.

Отметим, что в обсуждении известной задачи о столкновении двух молекул в присутствии поля мы выделим лишь те аспекты, которые существенны

* **Станислав Дмитриевич Творогов**; Ольга Борисовна Родимова (rod@iao.ru).

для обоснования гипотезы о дрейфе, включая, как наиболее значимый, нерезонансный (частота ω поля достаточно далека от центра линии ω_0).

1. Волновая функция активной молекулы после нерезонансного поглощения кванта

Итак, речь идет о «приготовленном состоянии», возникающем из-за нерезонансного поглощения кванта во время соударения молекул. Значимость этой проблемы для всей концепции дрейфа вынуждает обратиться к квантовой электродинамике — она позволяет исключить все эвристические элементы на стадии построения исходного соотношения [2–5]. Такой постановке соответствует гамильтониан

$$H = H_1 + H_2 + K_1 + K_2 + U + H_R + H_{1R} = H_0 + H_{1R} = H + H_R + H_{1R}. \quad (1)$$

Здесь H_1 , K_1 , H_2 , K_2 — гамильтонианы внутримолекулярных степеней свободы и операторы кинетической энергии активной (индекс 1) и буферной (индекс 2) молекул; U — кулоновская энергия межмолекулярного взаимодействия; H_{1R} описывает взаимодействие активной молекулы с квантовым полем, гамильтониан которого H_R .

Теперь можно привлечь формальную теорию рассеяния [2, 6, 7], когда невозмущенной объявляется система с гамильтонианом H_0 , а момент максимального сближения трактуется как время фактического исполнения закона сохранения энергии. Поэтому должно фигурировать уравнение для оператора Мёллера

$$\Pi(z) = 1 + \frac{1}{z - H_0} H_{1R} \Pi(z) \quad (2)$$

на энергетической поверхности

$$z = E_a + N\hbar\omega + i\varepsilon, \quad \varepsilon \rightarrow 0.$$

Через ζ_a , E_a обозначены собственные функции и собственные значения H из (1) с квантовым индексом a ; Ψ_N — волновые функции поля частоты ω с N фотонами. Произведение $\Psi_N \zeta_a$ имеет смысл начального состояния системы с H_0 ; выбор z определяется этими стартовыми условиями. Искомая волновая функция получается из $\Psi_N \zeta_a$ с помощью оператора Мёллера

$$\theta_{Na} = \Pi \Psi_N \zeta_a. \quad (3)$$

Из (2), (3) в первом порядке теории возмущений по H_{1R} (линейная оптика) следует, что

$$\theta_{Na} = \Psi_N \zeta_a + \frac{1}{E_a + N\hbar\omega - H_0 + i\varepsilon} H_{1R} \Psi_N \zeta_a. \quad (4)$$

Рассмотрим разложение

$$\theta_{Na} = \sum_{N'} \Psi_{N'} \langle \Psi_{N'} | \theta_{Na} \rangle,$$

коэффициенты которого трактуются как определяющие переход $\Psi_N \rightarrow \Psi_{N'}$. Далее предполагаем, что произошло однофотонное поглощение, $N' = N - 1$. Состоянием всей системы после поглощения будет $\Psi_{N-1} \Xi_a$ (Ξ_a — состояние системы с гамильтонианом H) и

$$\begin{aligned} \Xi_a &= \langle \Psi_{N-1} | \theta_{Na} \rangle = \\ &= \frac{1}{E_a + \hbar\omega + i\varepsilon - H_0} \langle \Psi_{N-1} | H_{1R} | \Psi_N \rangle \zeta_a. \end{aligned} \quad (5)$$

Конечно, подобное выделение лишь одного слагаемого в разложении θ_{Na} ведет к ненормированной функции Ξ_a . Ее восстановление устраняет из Ξ_a плотность фотонов, утверждая присущую линейной оптике независимость волновой функции молекул от поля, но отнюдь не от частоты.

Теперь можно перейти к более реалистичному для вычислений варианту с классическим полем. Гамильтонианом задачи будет $H + H_{1R}$ из (1) с энергией взаимодействия молекул с классическим полем

$$H_{1R} = -M[\varepsilon \exp(-i\omega t) + k.c.],$$

t — время; M — проекция дипольного момента активной молекулы на орт поляризации поля с амплитудой ε . Начальным моментом в уравнении для оператора эволюции будет $t = 0$, и после перехода к представлению взаимодействия [с H из (1)] итогом будет оператор эволюции

$$g = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{t'}{i\hbar} H\right] H_{1R}(t') \exp\left[\frac{t'}{i\hbar} H\right], \quad t \rightarrow \infty, \quad (6)$$

и предельный переход соответствует финалу столкновения.

Введем еще обозначения: ψ_n , n и φ_α , α — собственные функции и индексы гамильтонианов H_1 и H_2 ; ξ_p — собственные функции оператора $K_1 + K_2$; p — совокупность импульсов центров масс. Далее, $\zeta_{nap} = \hat{g} \psi_n \varphi_\alpha \xi_p$ — волновая функция сталкивающихся в присутствии поля молекул при начальном их состоянии $\psi_n \varphi_\alpha \xi_p$. В разложении ζ_{nap} по $\psi_n \varphi_\alpha \xi_{p'}$ останется только слагаемое с $\tilde{p} = \tilde{p}(p)$, регламентированное квантовыми законами сохранения [7]. Известная физическая картина нерезонансного поглощения кванта [8] позволяет оставить в \sum_α лишь слагаемое с индексом α . Появляется естественная возможность объявить

$$\begin{aligned} \Psi^{nap} &= \sum_{n'} \Psi_{n'} \langle \psi_{n'} \varphi_\alpha \xi_{\tilde{p}} | \int_0^t dt' \exp\left[-\frac{t'}{i\hbar} H\right] \times \\ &\times M \exp\left[\frac{t'}{i\hbar} H\right] (e^{-i\omega t'} + e^{i\omega t'}) | \psi_{n'} \varphi_\alpha \xi_p \rangle, \quad t \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (7)$$

волновой функцией активной молекулы (ненормированной) непосредственно после поглощения кванта.

Стандартным приближением в дальнейшем расчете является классическое описание центров масс. Теперь межмолекулярное взаимодействие зависит от времени, $U \rightarrow U(t)$ (аргумент t входит в классическую траекторию) и надо рассматривать гамильтониан

$$\tilde{H}(t) = H_1 + H_2 + U(t). \quad (8)$$

Оператор эволюции C есть решение уравнения

$$i\hbar \frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{H}(t)C. \quad (9)$$

С формальной стороны приближение олицетворяют замены

$$\exp((t/i\hbar)H) \rightarrow C, \quad \exp(-(t/i\hbar)H) \rightarrow C^{-1} \text{ в (7).}$$

Сейчас нет необходимости проследить «обратные связи» в системе «центры масс – внутримолекулярные степени свободы», так как вопрос стоит лишь о квантовом состоянии активной молекулы. Траектория центров масс может быть просто задана, и начальная относительная скорость \mathbf{v} заменит в (7) индексы p и \bar{p} . Однако начальное значение вектора \mathbf{r} , соединяющего центры масс, в число индексов не входит, поэтому он не должен фигурировать в конечном выражении и операцию $\langle \xi_{\bar{p}} | \dots | \xi_p \rangle$

заменит просто $\int r dr$.

Иными словами, сейчас речь идет о волновой функции индивидуального столкновения без усреднения по статистическим характеристикам.

Следующее приближение – адиабатическое [8]:

$$C\Psi_{n\phi\alpha} \cong \exp\left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t E_{n\alpha}(t') dt'\right] \chi_{n\alpha}(t).$$

Здесь $\chi_{n\alpha}(t)$ и $E_{n\alpha}(t)$ – собственные функции и собственные значения гамильтониана (8), когда t трактуется как параметр. При любом приеме решения последней задачи

$$E_{n\alpha}(t) = E_n^{(0)} + E_\alpha^{(0)} + \Delta E_{n\alpha}(t),$$

где $E_n^{(0)}$, $E_\alpha^{(0)}$ – собственные значения H_1 , H_2 .

Предыдущие соотношения преобразуют (7) к виду

$$\begin{aligned} \Psi^{(n\alpha v)} &= \sum_{n'} \Psi_{n'} \int r dr \int_0^t dt' \langle \chi_{n'\alpha}(t) | M | \chi_{n\alpha}(t) \rangle \times \\ &\times \exp\left[i\omega_{n'n} t' + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt'' (\Delta E_{n\alpha}(t'') - \Delta E_{n'\alpha}(t'')) \right] \times \\ &\times (e^{-i\omega t'} + e^{i\omega t'}), \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\omega_{n'n} = (E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)})/\hbar.$$

Можно сразу же воспользоваться выражением (10) для обсуждения резонансного варианта $\omega \cong \omega_{n'n}$.

Ради определенности полагаем $\omega_{n'n} > 0$. Сейчас имеется в виду столкновение на достаточно большом межмолекулярном расстоянии, когда $\chi_{n\alpha} \rightarrow \Psi_n \Phi_\alpha$, и $\langle \chi_{n'\alpha}(t) | M | \chi_{n\alpha}(t) \rangle = \langle \Psi_{n'} | M | \Psi_n \rangle \equiv M_{n'n}$ с соответствующими правилами отбора. Для того же слабого возмущения $|\Delta E_{n\alpha} - \Delta E_{n'\alpha}| \ll \hbar\omega_{n'n}$, и, как обычно, можно игнорировать интегралы от быстро осциллирующих функций. В сумме (8) останется единственное слагаемое, и поэтому любой множитель перед $\Psi_{n'}$ окажется устраненным нормировкой. Следовательно, при резонансе

$$\Psi^{(n\alpha v)} \cong \Psi_{n'} \quad (11)$$

и индекс n' регламентируется законом сохранения энергии и правилами отбора.

Естественно, результат (11) дополняет аргументацию в пользу разумности определения волновой функции (7).

2. Нерезонансное поглощение

Вычисление интегралов типа (10) при нерезонансном взаимодействии (ω весьма удалена от ω_0) детально прокомментировано в [8], включая «организацию» большого, гарантирующего асимптотическую оценку, параметра, утверждение о медленности $\langle \chi_{n'\alpha} | M | \chi_{n\alpha} \rangle$ в сравнении с экспоненциальным множителем и достаточную аппроксимацию $(\Delta E_{n\alpha} - \Delta E_{n'\alpha})$. Единственная дополнительная акция – асимптотическое интегрирование по r – не требует никаких дополнительных соображений, поэтому ограничимся только сводкой результатов.

Ненормированной волновой функцией будет

$$\begin{aligned} \Psi^{(n\alpha)} &= \sum_{n' \in (E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}) > 0} \Psi_{n'} \langle \chi_{n'\alpha}(r_{nn'\alpha}^{(-)}) | M | \chi_{n\alpha}(r_{nn'\alpha}^{(-)}) \rangle \times \\ &\times \frac{1}{a^{(-)}} \frac{r_{nn'\alpha}^{(-)2}}{|\omega_{n'n} - \omega|} + \sum_{n' \in (E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}) < 0} \Psi_{n'} \langle \chi_{n'\alpha}(r_{nn'\alpha}^{(+)}) | \times \\ &\times M | \chi_{n\alpha}(r_{nn'\alpha}^{(+)}) \rangle \frac{1}{a^{(+)}} \frac{r_{nn'\alpha}^{(+)2}}{|\omega_{n'n} - \omega|}. \end{aligned} \quad (12)$$

Как выясняется при вычислениях, v войдет в устранимый нормировкой множитель, и поэтому фигурируют только индексы n , α . Фактически параметром собственных функций $\chi_{n\alpha}$ оператора (8) будет межмолекулярное расстояние (t появится после подстановки классической траектории), и в (12) это указано явно. Далее, во время асимптотической оценки $\int dt'$ стационарная точка будет корнем уравнения

$$\omega_{n'n} \mp \omega = (\Delta E_{n\alpha} - \Delta E_{n'\alpha}) \quad (13)$$

фактически для межмолекулярного расстояния r (как и в случае с $\chi_{n\alpha}$). Правую часть (13) в окрестности предполагаемого корня можно аппроксимировать выражением вида $C_{nn'\alpha}/r^a$ с постоянными $C_{nn'\alpha}$ и a .

При этом $C_{nn'a}$ и $(\omega_{n'n} \mp \omega)$ должны иметь одинаковые знаки и a соответствует «минимальному» мультиполю с выписанным условием для $C_{nn'a}$. Через $r_{nn'a}^{(\pm)}$ обозначены корни (13), и верхние знаки у r и a совпадают со знаком перед ω . Эмпирическое расчетное правило [8] гласит, что затем $C_{nn'a}$ могут быть включены в устраняемый нормировкой множитель.

Соотношения (10) и (12) призваны быть первым аргументом при обосновании гипотезы о дрейфе — его начало, как и предполагается в [1], как раз инициировано отличием (13) от собственной функции гамильтониана активной молекулы.

Как видно из (11), в случае резонанса представленная в [1] схема приводит к тому, что этап дрейфа оказывается излишним, и мы возвращаемся к традиционной картине релаксации сразу же после поглощения кванта. Соответствующая (11) матрица плотности «чистого» состояния $|\psi_n\rangle\langle\psi_{n'}|$, конечно же, коммутирует с H_1 , нет никакого распада «приготовленного» состояния, и несколько столкновений, никак не влияющих на молекулярный хаос, восстанавливают гиббсовскую матрицу плотности.

Ясно, что соответствующая (12) матрица плотности чистого состояния с H_1 не коммутирует, и непременно, в соответствии с принципами квантовой теории [6, 7], должен прежде всего состояться распад состояния (12).

По самому смыслу дрейфа в его описании должна фигурировать матрица плотности чистого состояния — ведь нужно следить за судьбой одной активной молекулы. Поэтому объектом вычислений надо объявить $\Gamma_{na} = |\tilde{\chi}^{(na)}\rangle\langle\tilde{\chi}^{(na)}|$ с $\tilde{\chi}^{(na)}$ — уже нормированными функциями (12).

Напишем сейчас (12) в виде

$$\chi^{(na)} = \sum_n \psi_{n'} A_{n'na},$$

и тогда

$$\tilde{\chi}^{(na)} = \sum_n a_{n'na} \psi_{n'}, \quad a_{n'na} = \frac{A_{n'na}}{\left(\sum_{n'} |A_{n'na}|^2\right)^{1/2}}.$$

Из предыдущего следует, что необходимая матрица плотности

$$\sigma^{(n)} = \sum_\alpha \rho_\alpha^{(0)} \Gamma_{an},$$

где $\rho_\alpha^{(0)} = \langle\phi_\alpha|\rho^{(0)}|\phi_\alpha\rangle$ — диагональные матричные элементы гиббсовской матрицы плотности буферной молекулы. В уже введенных обозначениях

$$\sigma^{(n)} = \sum_{an'n'} \overline{a_{n'na} \rho_\alpha^{(0)} a_{n'na}} |\psi_n\rangle\langle\psi_{n'}| \quad (14)$$

и матрица плотности (14) должна фигурировать в последующем описании дрейфа.

3. Метод полуклассического представления в описании дрейфа

Гипотеза о дрейфе предполагает, что «приготовленное» нерезонансным поглощением кванта частоты ω во время столкновения (назовем такое соударение оптически активным) состояние активной (взаимодействующей с полем) молекулы превращается в некоторую собственную функцию ее гамильтониана после серии межмолекулярных столкновений (дрейф); только затем начинается статистическая релаксация — восстановление гиббсовской матрицы плотности. Продолжением обсуждения будет формализация перевода задачи на язык статистической физики.

Для дальнейшего изложения необходимо привести некоторые детали метода полуклассического представления [9, 10]. Метод эффективен при описании взаимодействия двух подсистем, одна из которых квантовая, а поведение другой близко к классическому. В нашем случае подобное деление совершенно естественно: квантовые внутримолекулярные степени свободы (включая вращение молекулы), классические центры масс; и дрейф — следствие взаимоотношений внутримолекулярного распада состояния, возмущенного нерезонансным поглощением кванта, и направленного перемещения активной молекулы.

Исходный элемент метода полуклассического представления — математически точно определенная процедура представления операторов \hat{A} относительно \hat{q} в виде

$$\hat{A} = A_0 + \Delta\hat{A}. \quad (15)$$

Разбиение (15) таково, что, независимо от смысла \hat{A} , все соответствующие A_0 между собой коммутируют. Естественно поэтому, что классический предел ассоциируется с первым слагаемым в (15), а собственные функции совокупности A_0 образуют подходящий базис. Слагаемые $\Delta\hat{A}$ интерпретируются как «операторы квантовых флуктуаций».

Задача определяется гамильтонианом H из (1), и оператор эволюции \hat{S} удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} = H\hat{S}. \quad (16)$$

В последующем ξ — внутримолекулярные переменные; α — индекс степени свободы подсистемы «центры масс»; он объединяет и номер молекулы (включая и активную), и символ векторной компоненты \mathbf{r} , \mathbf{r}_j . Обозначения q и p относятся далее к величинам со смыслом «координата» и «импульс». Через $\tilde{q}_\alpha(t; \dots q_{\alpha\dots}, p_{\alpha\dots})$, $\tilde{p}_\alpha(t; \dots q_{\alpha\dots}, p_{\alpha\dots})$ обозначим решение уравнений классической механики (относительно центров масс) с «классическим» потенциалом V и при начальных условиях $\dots q_{\alpha\dots}, p_{\alpha\dots}$. В этих обозначениях, например:

$$U = U(\xi | \dots \tilde{q}_\alpha(t; \dots q_{\alpha\dots}, \dots p_{\alpha\dots})).$$

В методе полуклассического представления решение уравнения (16) строится как произведение

$$\hat{S} = \hat{B}\hat{C}\hat{Q}. \quad (17)$$

Оператор \hat{C} является решением уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = \left\{ \hat{H} + U[\xi | \dots \tilde{q}_\alpha(t; \dots q_\alpha \dots, \dots p_\alpha \dots)] \right\} \hat{C}, \quad (18)$$

являющегося уравнением Шредингера относительно внутримолекулярных переменных при заданном движении классических центров масс (естественно, классический потенциал взаимодействия V сейчас полагается известным). Понятно, что

$$\hat{C} = \hat{C}(\xi | \dots \tilde{q}_\alpha(t; \dots q_\alpha \dots, \dots p_\alpha \dots)).$$

Оператор \hat{B} действует только на \mathbf{r}, \mathbf{r}_j , и не зависящий от t гамильтониан \hat{H}_B определяется уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \hat{B}}{\partial t} = \hat{H}_B \hat{B}. \quad (19)$$

«Разделение переменных» в задачах (18) и (19) корректирует оператор \hat{Q} , и уравнение для него имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = \hat{H}_Q \hat{Q} \quad (20)$$

с гамильтонианом \hat{H}_Q , вид которого устанавливается подстановкой (18), (19) в (16). Оператор \hat{Q} должен удовлетворять условию: его норма $\|\hat{Q}\|$ должна быть как можно меньше — тогда для (20) появится быстро сходящаяся теория возмущений. Такое требование совершенно естественно, так как смысл акции (17) как раз и состоит в том, чтобы проблему (16) свести к более простым \hat{B} и \hat{C} . Потенциал V пока не определен и выбирается так, чтобы гарантировать эффективную теорию возмущений для (20). Как выясняется, это требование влечет за собой уравнение

$$\frac{\partial V}{\partial \tilde{q}_\alpha} = \text{Tr}_\xi \beta \hat{C}^{-1} \frac{\partial U(\xi | \dots \tilde{q}_\alpha(t; \dots q_\alpha \dots))}{\partial \tilde{q}_\alpha} \hat{C} \quad (21)$$

с матрицей плотности β квантовой подсистемы (с гамильтонианом \hat{H}). Чтобы найти V , надо (21) решать совместно с (17) и уравнениями классической механики для \tilde{q}_α .

Именно оператор \hat{Q} берет на себя описание «обратной связи» в системе «квантовое состояние молекулы — ее центр масс». Действительно, при $\hat{Q} \rightarrow 1$ переменные ξ останутся лишь в (18); однако это уравнение позволит найти только изменение квантовых состояний молекул во время их столкновения при заданных траекториях центров масс, но не деформацию последних из-за этих соударений. Конечно, можно прибегнуть к уравнениям квантовой химии (см., например, [11]), когда к (18) добавля-

ются классические уравнения для относительного движения центров масс и квантовое определение V через U . Однако возникающие здесь вычислительные трудности вряд ли сейчас преодолимы, и обращение к \hat{Q} обретает поэтому и прагматическое значение [12].

Далее, если при вычислении коэффициентов кинетического уравнения для контура линии [4, 8] положить $\hat{Q} = 1$ в (17) и \hat{C} представить в виде бинарной цепочки, то появится величина W , интерпретируемая по правилам квантовой механики как вероятность распада приготовленного состояния активной молекулы в стационарное состояние после серии последовательных столкновений с буферными молекулами. Вероятность, разумеется, условная — ведь события происходят на некоторой заданной траектории центров масс и ее классическая вероятность вычисляется известным образом [8, 13]. Создается впечатление, что проблема описания дрейфа решена (по крайней мере, в принципе), — ведь достаточно W усреднить по вероятности траектории. Однако анализ убеждает, что вычисленная по приведенному сценарию вероятность $W \rightarrow 1$.

Таким образом, полный переход к классическим центрам масс исключает возможность увидеть направленное перемещение активной молекулы во время распада приготовленного состояния. Но в выражении (17) только в операторе \hat{Q} присутствуют ξ и \hat{q} , и этот оператор поэтому обязательно будет фигурировать в физической картине дрейфа.

Следующее качество \hat{Q} — его непосредственная связь с квантовыми флуктуациями. В гамильтониан \hat{H}_Q входят $\Delta \hat{q}$ и $\Delta \hat{p}$, которые возникают при представлении операторов импульсов центров масс \hat{p}_α в виде (15), а также «квантовые корреляторы» — разность между операторами относительно ξ и их квантовыми средними по ξ . Последнее — следствие (21), и оно же гарантирует исполнение «флуктуационных» свойств $\text{Tr}_\xi \beta \hat{H}_Q = 0$.

Констатации очередного свойства \hat{Q} предшествует преобразование стандартного квантового среднего $\langle \Xi \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} S^{-1} \Xi S$ оператора $\Xi(\xi; \hat{q}; \hat{p})$; $\hat{\rho}$ — гиббсовская плотность системы с гамильтонианом \hat{H} . В соответствии с рецептом метода полуклассического представления \hat{q} и \hat{p} в $\hat{\Xi}$ можно заменить на \hat{q}_0 и \hat{p}_0 , и тогда подстановка (17) даст $\langle \Xi \rangle = \text{Tr} \hat{\rho}_Q \hat{C}^{-1} \Xi(\xi; \hat{q}; \hat{p}) \hat{C}$ с усреднением по матрице плотности $\hat{\rho}_Q = \hat{Q} \hat{\rho} \hat{Q}^{-1}$.

Итак, оператор \hat{Q} переносится на статистическую часть задачи, образуя матрицу плотности $\hat{\rho}_Q$. Это соответствует «флуктуационному» смыслу \hat{Q} , и замена $\hat{\rho}$ на $\hat{\rho}_Q$ гласит об изменении статистического равновесия из-за квантовых флуктуаций.

В приближениях, характерных для задач статистической физики, и с привлечением средств метода

полуклассического представления устанавливается факторизация

$$\hat{\rho}_Q \cong \hat{\rho}^{(0)} \hat{F},$$

где $\hat{\rho}^{(0)}$ — гиббсовская матрица плотности квантовой подсистемы на старте дрейфа, и \hat{F} зависит от переменных подсистемы «центры масс». Недиagonальные матричные элементы последнего оператора в базе полуклассического представления можно игнорировать. Диагональные в том же базисе элементы — функции $F(t; q, p)$, где q и p — матричные элементы \hat{q}_0 и \hat{p}_0 , играющие роль начальных условий классической задачи для $\tilde{q}(t)$ и $\tilde{p}(t)$. Из предыдущего ясно, что именно $F(t; q, p)$ должна входить в уравнения для вероятности дрейфа.

Как уже упоминалось, можно убедиться, что полный переход к классическим центрам масс [учет только членов типа A_0 в (15)] исключает возможность увидеть направленное перемещение активной молекулы во время распада приготовленного состояния.

Таким образом, появляется проблема уточнения структуры H_Q и V .

Вспомним еще, что дрейф имеет принципиальное значение как единственное средство оставить в задаче центры масс и согласовать ее с «первыми» принципами [1]. Но дрейф может появиться только из-за корреляций скорости и смещения во время релаксации приготовленного состояния, и формально это невозможно, если в гамильтониане H_Q не появится производная $\partial/\partial q$. Отсюда возникает необходимость несколько пересмотреть реализацию метода полуклассического представления в рассматриваемой задаче

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} = \left[H_1(\xi) + H_2(\hat{p}_0) + \frac{\partial H_2(\hat{p}_0)}{\partial \hat{p}_0} \Delta \hat{p}_0 + U(\xi, \hat{q}_0) + \frac{\partial U(\xi, \hat{q}_0)}{\partial \hat{q}_0} \Delta \hat{q}_0 \right] \hat{S}, \quad (22)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = \left[H_1(\xi) + U(\xi, \hat{q}) \right] \hat{C}, \quad (23)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{B}}{\partial t} = \left[H_2(\hat{p}_0) + \frac{\partial H_2(\hat{p}_0)}{\partial \hat{p}_0} \Delta \hat{p}_0 + V(\hat{p}_0, \hat{q}_0) + \frac{\partial V(\hat{p}_0, \hat{q}_0)}{\partial \hat{p}_0} \Delta \hat{p}_0 + \frac{\partial V(\hat{p}_0, \hat{q}_0)}{\partial \hat{q}_0} \Delta \hat{q}_0 \right] \hat{B}, \quad (24)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} = \hat{H}_Q \hat{Q}. \quad (25)$$

Эти соотношения дают возможность уточнить гамильтониан H_Q , который после ряда преобразований примет вид

$$H_Q = \hat{C}^{-1} \frac{\partial U(\xi, \tilde{q})}{\partial \tilde{q}} \hat{C} \Delta \tilde{q}(t) - \frac{\partial V(\tilde{p}, \tilde{q})}{\partial \tilde{p}} \Delta \tilde{p}(t) - \frac{\partial V(\tilde{p}, \tilde{q}_0)}{\partial \tilde{q}} \Delta \tilde{q}(t), \quad (26)$$

что в дальнейшем позволит оценить взаимосвязи между смещением и скоростью.

Заключение

В статье получено выражение для волновой функции молекулы, поглотившей квант с частотой ω , далекой от резонанса. Волновая функция такого внутримолекулярного состояния, «приготовленного» однофотонным поглощением, не является собственной функцией гамильтониана активной молекулы. В процессе следующего за поглощением движения молекула, находящаяся в приготовленном состоянии, в ряде оптически неактивных столкновений (т.е. таких, во время которых не происходит поглощения света частоты ω) эволюционирует в некоторое собственное состояние, чем завершается оптический переход. Ряд таких оптически неактивных столкновений обозначается термином «дрейф», и расчет вероятности этого процесса использует волновую функцию приготовленного состояния активной молекулы и соответствующую неравновесную матрицу плотности в качестве начальных условий.

Для получения вероятности дрейфа предстоит решить следующие задачи.

Как показано выше, благодаря полуклассическому представлению корректирующий оператор Q переносится на статистическую часть задачи введением оператора типа матрицы плотности с определением $\hat{\rho}_Q = \hat{Q} \hat{\rho} \hat{Q}^{-1}$. Для классической функции распределения, относящейся к движению центров масс, $F = \text{Tr} \xi \rho_Q$, нужно записать уравнение с учетом квантовых флуктуаций, коэффициенты которого содержат комбинации операторов из H_Q . Под знаком $\text{Tr} \xi$ благодаря отсутствию длинноволнового приближения будут присутствовать дополнительные операторы D и A , из-за которых появится выражение для смещения центров масс $\exp \left[i \frac{\omega}{c} (\tilde{q}(t) - q) \right] \tilde{p}(t)$.

Далее, пусть ψ_n — волновая функция активной молекулы после оптически активного соударения в начале дрейфа; κ_m собственная функция гамильтониана активной молекулы с $m \neq n$ в конце дрейфа; сценарий дрейфа представляет собой ряд последовательных соударений $C^{(j)}(t) = C(a)C(a-1) \dots C(2)C(1)$, где $C(a)$ — оператор эволюции для соответствующего столкновения. Квантовая вероятность дрейфа при заданном сценарии j есть $W^{(j)} = \left| \langle \kappa_m \phi_B | \hat{C}^{(j)} | \psi_n \phi_A \rangle \right|^2$. Если P_j — вероятность j -го сценария, можно ввести среднюю вероятность дрейфа $W(t) = \sum_j P_j W_j$.

Непосредственный расчет $W(t)$ с учетом полуклассического представления дает следующее выражение:

$$W(t) = \left(\text{Tr} \sigma^{(n)} \rho_Q C^{-1} \hat{P}_m C \right)_{av},$$

где $\hat{P}_m = |\kappa_m\rangle \langle \kappa_m|$ — оператор проектирования. Таким образом, $W(t)$ включает функцию $F(q, p, t)$,

зависящую от координат центров масс. Далее должно быть получено уравнение для $W(t)$.

Таким образом, ближайшей задачей является получение уравнения для классической функции распределения с учетом квантовых флуктуаций.

Итак, полная матрица плотности рассматриваемой системы включает в себя часть, относящуюся к движению центров масс. Классические траектории движения центров масс в этом случае не являются хаотическими, а имеют преимущественные направления, порождаемые неравновесностью подсистемы центров масс и позволяющие молекуле покидать элементарный объем. Они могут появиться из-за корреляций скорости и смещения во время релаксации приготовленного состояния, что, в свою очередь, является следствием учета квантовых флуктуаций в гамильтониане полуклассического представления. Полученные в статье выражения для волновой функции и матрицы плотности приготовленного состояния и для матрицы плотности, отвечающей подсистеме центров масс, позволяют в дальнейшем перейти к вычислению вероятности дрейфа.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 08-05-00317.

1. [Творогов С.Д.](#) Проблема центров масс в задаче о контуре спектральных линий. I. Существование длинных

траекторий // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22. № 5. С. 413–419.

2. [Гайтлер В.](#) Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 491 с.
3. [Anderson P.W.](#) Pressure broadening in the microwave and infrared regions // Phys. Rev. 1949. V. 76. N 5. P. 647–661.
4. [Tsao C.J., Curnutte B.](#) Line-widths of pressure-broadened spectral lines // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1962. V. 2. N 1. P. 41–91.
5. [Лоудон Р.](#) Квантовая теория света. М.: Мир, 1976. 488 с.
6. [Гольдбергер М., Ватсон К.](#) Теории столкновений. М.: Мир, 1967. 824 с.
7. [Тейлор Дж.](#) Теория рассеяния. М.: Мир, 1975. 565 с.
8. [Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.](#) Контуры спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
9. [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.
10. [Гордов Е.П., Творогов С.Д.](#) Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
11. [Никитин Е.Е.](#) Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
12. [Творогов С.Д.](#) Применение метода полуклассического представления в квантовой теории рассеяния // Изв. вузов. Физ. 1996. № 10. С. 103–113.
13. [Терлецкий Я.П.](#) Статистическая физика. М.: Высшая школа, 1966. 236 с.

[S.D. Tvorogov](#), [O.B. Rodimova](#). Centre-of-mass problem in the spectral line shape task. II. Wave function and density matrix of the light absorbing molecule after optically active collision.

Wave function of the “prepared” state of the active (absorbing the light) molecule, appeared after collision accompanied by the absorption of quantum at a frequency, far from resonance, is obtained. This wave function does not coincide with any of its eigenstates. The corresponding nonequilibrium density matrix is constructed. The dependence of the density matrix of the center of mass subsystem on fluctuations of the center of mass coordinates and impulses is shown.