

Вторичное квантование. Сжатое состояние света.

Средняя по времени объемная плотность энергии бегущей электромагнитной волны в вакууме

$$\langle w \rangle_t = \left\langle \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi} + \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi} \right\rangle_t = \left\langle \frac{\mathcal{E}^2}{4\pi} \right\rangle_t = \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\pi}.$$

(в системе СИ: $\langle w \rangle_t = \left\langle \frac{\varepsilon_0 \mathcal{E}^2}{2} + \frac{\mu_0 \mathcal{H}^2}{2} \right\rangle_t = \langle \varepsilon_0 \mathcal{E}^2 \rangle_t = \frac{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2}{2}$).

Число фотонов в объеме V равно

$$a^2 = \frac{W}{\hbar\omega} = \frac{\langle w \rangle V}{\hbar\omega} = \frac{\mathcal{E}_0^2 V}{8\pi\hbar\omega} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E}_0 = a \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}.$$

(в системе СИ: $a^2 = \frac{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2 V}{2\hbar\omega}$ и $\mathcal{E}_0 = a \cdot \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{\varepsilon_0 V}}$).

Напряженность светового поля в комплексной форме

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 e^{i\varphi_0} e^{-i\omega t},$$

где \mathcal{E}_0 — вещественная амплитуда, φ_0 — начальная фаза.

Световое поле в вещественной форме

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{E}_0 \cos(\omega t - \varphi_0) = \mathcal{E}_0 \cos(\varphi_0) \cos(\omega t) + \mathcal{E}_0 \sin(\varphi_0) \sin(\omega t) = \\ &= \mathcal{E}_{01} \cos(\omega t) + \mathcal{E}_{02} \sin(\omega t), \end{aligned}$$

где $\mathcal{E}_{01} = a_1 \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}$ и $\mathcal{E}_{02} = a_2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}$.

В системе СИ: $\mathcal{E}_{01} = a_1 \cdot \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{\varepsilon_0 V}}$ и $\mathcal{E}_{02} = a_2 \cdot \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{\varepsilon_0 V}}$.

Тогда

$$\mathcal{E}(t) = \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}} (\alpha_1 \cos(\omega t) + \alpha_2 \sin(\omega t)),$$

(в системе СИ: $\mathcal{E}(t) = \sqrt{\frac{2\hbar\omega}{\varepsilon_0 V}} (\alpha_1 \cos(\omega t) + \alpha_2 \sin(\omega t))$)

где $a_1 = a \cdot \cos(\varphi_0)$, $a_2 = a \cdot \sin(\varphi_0)$ и $\alpha^2 = a_1^2 + a_2^2$ — величина, такая что $\alpha^2 = \frac{W}{\hbar\omega}$ — это число фотонов в объеме V , $\hbar\omega$ — энергия одного фотона, ω — частота света, $W = wV$ — энергия светового поля в том же объеме V , w — объемная плотность энергии. С амплитудой поля \mathcal{E}_0 в вакууме связана интенсивность света $I = wc$ и $I = \frac{c}{8\pi} \mathcal{E}_0^2$ (в системе СИ: $I = \frac{c\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2}{2}$).

Будем далее считать, что V — объем когерентности. Из аналогии между квантовым описанием груза на пружинке и световым полем следует, что в

объеме когерентности в каждой из двух ортогональных поляризации не может быть энергия меньше половины фотона (нулевые флуктуации светового поля):

$$\langle (\Delta\alpha_1)^2 \rangle + \langle (\Delta\alpha_2)^2 \rangle \geq \frac{1}{2},$$

что следует из теории вторичного квантования (квантования светового поля).

Теория квантования света строится по аналогии с квантовым описанием гармонического осциллятора. Рассмотрим в качестве осциллятора груз, висящий на пружинке. В результате квантового рассмотрения осциллятора можно получить, что возможные уровни энергии осциллятора имеют вид $E_n = \frac{1}{2}h\nu + nh\nu$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ — целое число, ν — резонансная частота колебаний осциллятора.

Нижний уровень энергии осциллятора оказывается отличным от нуля $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Это связано с соотношением неопределенности Гейзенберга $\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$. Согласно этому соотношению грузик осциллятора не может полностью остановиться, так как в этом случае оказалось бы, что $\Delta y = 0$. Со средним квадратом импульса связан средний квадрат кинетической энергии, а со средним квадратом отклонения от равновесия связано среднее значение потенциальной энергии. В результате среднее значение полной энергии осциллятора в нижнем энергетическом состоянии не может быть меньше $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ и равно этой величине.

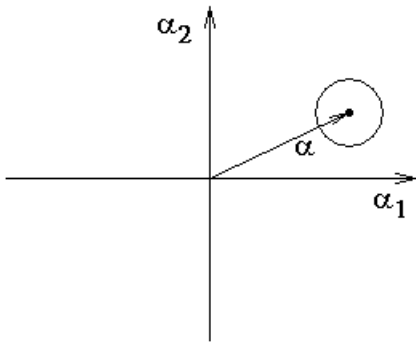
Уравнения для светового поля оказываются очень похожими на уравнения для осциллятора. Роль координаты и импульса играют слагаемые с косинусом и синусом в выражении

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_{01} \cos(\omega t) + \mathcal{E}_{02} \sin(\omega t).$$

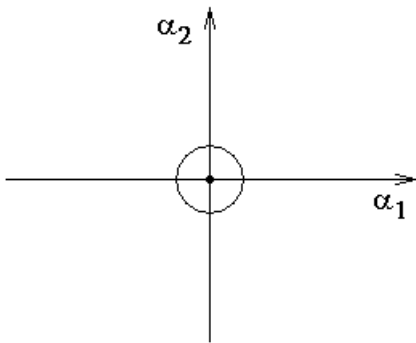
По этой причине считают, что энергия светового поля в каждом объеме когерентности $E_n = \frac{1}{2}h\nu + nh\nu$, и минимальная энергия в одной поляризации в каждом объеме когерентности $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Отсюда и следует соотношение

$\langle (\Delta\alpha_1)^2 \rangle + \langle (\Delta\alpha_2)^2 \rangle \geq \frac{1}{2}$ по аналогии с минимальной суммой кинетической и потенциальной энергии осциллятора.

Введем в рассмотрение плоскость с координатами α_1 и α_2 . На этой плоскости границу неравенства можно отобразить, как окружность с радиусом $\alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$:

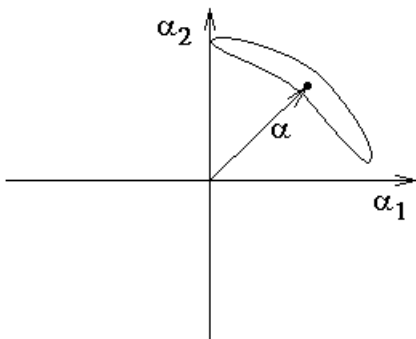


Если света совсем нет, то в каждом объеме когерентности, тем не менее, содержится энергия светового поля $\langle \alpha_1^2 \rangle + \langle \alpha_2^2 \rangle = \frac{1}{2}$ равная энергии половины фотона $\frac{\hbar\omega}{2}$:



Это та самая энергия вакуума, под действием которой происходят спонтанные переходы с возбужденных уровней энергии на более низкие уровни с одновременным излучением кванта света аналогично вынужденным переходам под действием света.

Оказывается границу неравенства на плоскости α_1 и α_2 можно сжать, но только так, что площадь внутри границы не изменится:



На этом рисунке неопределенность амплитуды поля и, соответственно, числа фотонов уменьшилась ценой увеличения неопределенности фазы светового поля. Здесь фаза — это угол поворота на плоскости α_1, α_2 .

Создать такое сжатое состояние света можно, например, с помощью среды, показатель преломления которой зависит от амплитуды световой волны $n = n_0 + n_2 \mathcal{E}_0^2$.

Пусть с ростом амплитуды показатель преломления уменьшается. Есть эксперимент, в котором излучение лазера пропускается через длинное стекловолокно из такого материала. Если амплитуда света на входе испытывает случайное увеличение, то показатель преломления уменьшается, что приводит к увеличению фазовой скорости света в веществе. При этом излучение лазера, вышедшее из него в единицу времени, занимает в стекловолокне объем с большей длиной. Следовательно, уменьшается объемная плотность энергии светового поля, и амплитуда поля обратно уменьшается. Эта отрицательная обратная связь стабилизирует величину амплитуды поля на выходе волокна.

Таким образом, случайное увеличение амплитуды поля на входе волокна ведет к его незначительному увеличению на выходе волокна. В результате формируется свет, сжатый по амплитуде.

Эффект Казимира.

Взаимное притяжение проводящих незаряженных тел. В стоячей волне между двумя параллельными плоскими зеркалами должно укладываться целое число полуволн. Следовательно, не может быть световое поле перпендикулярное зеркалам с длиной волны превышающей расстояние между зеркалами больше, чем в два раза. В результате между зеркалами меньше флуктуаций вакуума, оказывающих давление на зеркала, чем снаружи зеркал. В результате зеркала притягиваются друг к другу.

Амплитуда вероятности.

Амплитуды вероятности — это коэффициенты разложения волновой функции по волновым функциям с определенным значением какой-либо физической величины. По аналогии с импульсом и энергией для любой функции \hat{F} справедливо $\hat{F}\Psi_n = F_n\Psi_n$ для состояния Ψ_n с определенным значением F_n физической величины F . Квадрат модуля амплитуды вероятности — вероятность соответствующего значения физической величины.

Рассмотрим разложение волновой функции по собственным функциям невозмущенного оператора Гамильтона \hat{H}_0 .

Собственные функции оператора энергии \hat{H}_0 отличаются от волновых функций в состоянии с определенной энергией.

Невозмущенный оператор Гамильтона \hat{H}_0 не зависит от времени. И действительно, энергия складывается из кинетической энергии $\frac{p^2}{2m}$ и потенциальной $V(\vec{r})$. Заменяя \vec{p} на $-i\hbar\vec{\nabla}$, получаем, что оператор \hat{H}_0 зависит только от пространственных координат и производных по ним.

Поскольку \hat{H}_0 не зависит от времени t , то и его собственные функции не зависят от времени, а волновые функции в состоянии с определенной энергией зависят от времени.

Собственные функции оператора \hat{H}_0 — это решения дифференциального уравнения

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n.$$

Здесь строчные буквы пси $\psi_n(\vec{r})$ — собственные функции, E_n — собственные значения оператора \hat{H}_0 .

Другое дело — состояния с определенной энергией или волновая функция Ψ_n такого состояния. Здесь Ψ_n — заглавная буква пси. Волновая функция Ψ_n подчиняется тому же уравнению, что и собственные функции ψ_n :

$$\hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n,$$

так как в состоянии Ψ_n с определенным значением любой физической величины F справедливо уравнение:

$$\hat{F} \Psi_n = F_n \Psi_n.$$

Найдем, как волновая функция Ψ_n в состоянии с определенной энергией зависит от времени:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \\ \hat{H}_0 \Psi_n = i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} \end{cases} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E_n \Psi_n \Rightarrow \Psi_n \sim e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}.$$

Тогда

$$\Psi_n(t, \vec{r}) = \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}},$$

здесь Ψ_n — волновая функция с определенной энергией, ψ_n — собственная функция оператора энергии.

Совокупность собственных функций оператора Гамильтона $\{\psi_n\}$ образует полный набор (базис) в пространстве произвольных локализованных функций координат. Локализованные функции координат — это функции, для которых интеграл $\int_{V=\infty} |\psi|^2 dV$ имеет конечное значение. Функции $\{\psi_n\}$ образуют базис, и это означает, что коэффициенты разложения константы, которые не зависят от координат.

Совокупность волновых функций $\{\Psi_n\}$ со всевозможными значениями энергии E_n тоже образует базис в пространстве любых локализованных функций координат, но не базис в пространстве любых функций координат и времени. Для базиса в пространстве любых функций координат и времени нужны все частоты по времени при каждой функции ψ_n координат, чего на

самом деле нет. Если бы функции $\{\Psi_n\}$ образовывали базис в пространстве любых функций координат и времени, то коэффициенты разложения любой функции по этому базису не зависели бы ни от координат, ни от времени.

Совокупность $\{\Psi_n\}$ образует базис в пространстве волновых функций, если считать, что коэффициенты разложения могут быть произвольными функциями времени.

 Волновую функцию можно представить в виде различных сумм:

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n \Psi_n(t, \vec{r}) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r}) = \sum_n A_n(t) \cdot \psi_n(\vec{r})$$

Мы будем использовать разложение:

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r}),$$

в котором максимально подробно описана и зависимость волновой функции от времени и от координат. Здесь a_n — амплитуды вероятности.

Если $\hat{H} = \hat{H}_0$, то коэффициенты разложения a_n не зависят от времени. Если оператор Гамильтона возмущен $\hat{H} \neq \hat{H}_0$, то коэффициенты разложения волновой функции по волновым функциям с определенными энергиями энергии $\{\Psi_n\}$ зависят от времени $a_n(t)$.

Дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности $a_n(t)$:

Подставим разложение

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r})$$

в уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, где оператор Гамильтона с учетом взаимодействия атома или молекулы со световым полем в дипольном приближении имеет вид $\hat{H} = \hat{H}_0 - (\vec{p}, \vec{E}(t))$, тогда уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\left(\hat{H}_0 - (\vec{p}, \vec{E}(t)) \right) \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r}).$$

Подействуем на это равенство оператором $\int_{V=\infty} \psi_n^*(\cdot) dV$ и после преобразований получим дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности:

$$\dot{a}_n = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k e^{-i\omega_{kn}t} \cdot \int_{V=\infty} \psi_n^*(-\vec{p}, \vec{E}(t)) \psi_k dV.$$

Здесь $\int_{V=\infty} \psi_n^*(-\vec{p}, \vec{E}(t)) \psi_k dV$ — так называемые матричные элементы

оператора возмущения $(-\vec{p}, \vec{E}(t))$ оператора Гамильтона световым полем.

Аналогично, для любой другой физической величины $F(\vec{r}, \vec{p})$ матричные элементы оператора \hat{F} имеют вид:

$$F_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV, \text{ где оператор физической величины } \hat{F} \text{ получается}$$

из функции $F(\vec{r}, \vec{p})$ путем замены \vec{p} на $-i\hbar\vec{\nabla}$. То есть $\hat{F} \equiv F(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla})$.

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где $\hat{V} = -(\vec{p}, \vec{E}(t))$ — оператор возмущения.

$$V_{nk} = \left(-(\vec{p}, \vec{E}(t))\right)_{nk} = -(\vec{p}_{nk}, \vec{E}(t)), \text{ где дипольный момент } \vec{p} = \sum_j q_j \vec{r}_j, \text{ а}$$

электрическое поле

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} \vec{e} \mathcal{E}_0 e^{i((\vec{k}, \vec{r}) - \omega t + \varphi_0)} + \text{к.с.}$$

где \vec{e} — единичный вектор поляризации, \mathcal{E}_0 — вещественная амплитуда светового поля, к.с. — комплексно сопряженное выражение.

Для краткости введем обозначение для фазы:

$$\varphi \equiv -((\vec{k}, \vec{r}) - \omega t + \varphi_0).$$

Нас обычно будет интересовать зависимость от времени, а не от координат, поэтому удобно выбрать фазу φ так, чтобы она имела тот же знак, что и слагаемое ωt .

Тогда

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} \vec{e} \mathcal{E}_0 e^{-i\varphi} + \text{к.с.}$$

Для линейной поляризации единичный вектор поляризации вещественен $\vec{e} = \vec{e}^*$, тогда

$$\vec{E}(t) = \vec{e} \mathcal{E}_0 \cos(\varphi).$$

Используем это выражение для преобразования матричных элементов оператора возмущения, которые входят в дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности:

$$V_{nk} = \left(-(\vec{p}, \vec{E}(t))\right)_{nk} = -(\vec{p}_{nk}, \vec{e} \mathcal{E}_0 \cos(\varphi)) = -(\vec{p}_{nk}, \vec{e}) \mathcal{E}_0 \cos(\varphi) = -p_{nk} \mathcal{E}_0 \cos(\varphi),$$

где $p_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^*(\vec{p}, \vec{e}) \psi_k dV$ — матричный элемент проекции дипольного

момента на единичный вектор поляризации световой волны.

Тогда дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности примут вид:

$$\dot{a}_n = i \frac{\mathcal{E}_0 \cos(\varphi)}{\hbar} \sum_k a_k e^{-i\omega_{kn}t} p_{nk}.$$

Количество дифференциальных уравнений бесконечно, как и число собственных функций ψ_n невозмущенного оператора Гамильтона.

Рассмотрим атом или молекулу в состоянии Ψ_n с определенной энергией E_n , тогда $\Psi = \Psi_n$. Соответственно, среднее значение любой физической величины F :

$$\langle F \rangle = \int_{V=\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi dV = \int_{V=\infty} \Psi_n^* \hat{F} \Psi_n dV = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_n dV = F_{nn}$$

Следовательно, если молекула находится в n -ом состоянии, то среднее значение любой физической величины $\langle F \rangle$ совпадает по величине с соответствующим n -му состоянию диагональным матричным элементом F_{nn} рассматриваемой физической величины.

Так, например, $p_{nn} = \langle p \rangle$ в состоянии Ψ_n . Для любого атома в состоянии с определенной энергией $p_{nn} = 0$. Для полярной молекулы $p_{nn} \neq 0$, например для молекулы NaCl. Но на оптические свойства молекулы ее постоянный дипольный момент почти не влияет, поэтому будем считать, что $p_{nn} = 0$ всегда.

Атом в двухуровневом приближении.

Часто рассмотрение уровней энергии ограничивается двухуровневой схемой. Для двухуровневой схемы дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности примут вид:

$$\begin{cases} \dot{a}_1 + \frac{\gamma_1}{2} a_1 = i \frac{p_{12} \mathcal{E}_0}{\hbar} a_2 e^{-i\omega_{21}t} \cos(\varphi) \\ \dot{a}_2 + \frac{\gamma_2}{2} a_2 = i \frac{p_{21} \mathcal{E}_0}{\hbar} a_1 e^{-i\omega_{12}t} \cos(\varphi) \end{cases}.$$

Здесь добавлены слагаемые $\frac{\gamma_1}{2} a_1$ и $\frac{\gamma_2}{2} a_2$, которые представляют собой феноменологическое затухание, то есть слагаемые добавлены для согласования с опытом.

Почему слагаемые содержат коэффициент $\frac{1}{2}$? Если светового поля нет $\mathcal{E}_0 = 0$, то

$$\dot{a}_n + \frac{\gamma_n}{2} a_n = 0 \quad \Rightarrow \quad a_n(t) = a_n(0) \cdot e^{-\frac{\gamma_n}{2} t}.$$

Вероятность находиться в n -ом состоянии равна квадрату модуля амплитуды вероятности:

$$|a_n(t)|^2 = |a_n(0)|^2 \cdot e^{-\gamma_n t}.$$

Экспоненциальная зависимость вероятности от времени соответствует опыту, а измеряемая на опыте константа γ_n в показателе экспоненты называется скоростью распада уровня.

Теоретически спонтанный распад возбужденного уровня энергии обосновывается только при квантовании светового поля, то есть в теории вторичного квантования. При этом спонтанный распад можно рассматривать, как вынужденное излучение под действием квантовых шумов вакуума. В вакууме в каждом объеме когерентности находится энергия половины фотона, которую нельзя изъять, но которая является причиной спонтанного излучения атомов и молекул. То есть спонтанное излучение — это излучение вынужденное квантовыми шумами вакуума.

Зачем амплитуды вероятности введены в рассмотрение? Почему недостаточно рассмотрения волновых функций?

Преимущество дифференциальных уравнений для амплитуд вероятности по сравнению с уравнением Шредингера в том, что во многих случаях для амплитуд вероятности отпадает необходимость решать неразрешимое дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных с $3N$ переменными, где N — число заряженных частиц в молекуле.

Сложная задача решения уравнения Шредингера заменена парой задач. Одна задача сложная — поиск собственных функций ψ_n невозмущенного оператора Гамильтона с помощью уравнения $\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$. Вторая задача простая — решение пары дифференциальных уравнений первого порядка для амплитуд вероятности.

Собственные функции понадобятся для вычисления константы $p_{12} = p_{21}^*$. Выбором фазы функции ψ_1 можно сделать комплексную величину p_{12} вещественной, так как $p_{12} = \int_{V=\infty} \psi_1^*(\vec{p}, \vec{e}) \psi_2 dV$, тогда окажется

$$p_{12} = p_{21} \equiv p$$

Здесь p — недиагональный матричный элемент оператора проекции дипольного момента перехода на единичный вектор поляризации световой волны или короче — дипольный момент перехода.

Формализм амплитуд вероятности удобен еще и тем, что среднее значение любой физической величины выражается через амплитуды вероятности a_n . И действительно, подставим в выражение $\langle F \rangle = \int_{V=\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi dV$

представление волновой функции $\Psi = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n$ через амплитуды вероятности a_n и получим:

$\langle F \rangle = \sum_{n,k} a_n^* a_k F_{nk} e^{-i\omega_{kn}t}$, где введено обозначение для частоты перехода

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}, \quad F_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV \quad \text{— матричные элементы оператора } \hat{F}$$

физической величины F .

Среднее значение физической величины $\langle F \rangle$ — это единственное, что можно измерять на опыте. Для теоретических предсказаний результатов измерений достаточно знать амплитуды вероятности a_n и матричные элементы F_{nk} .

Матрица плотности.

Если молекула находится в суперпозиционном состоянии одновременно на верхнем и нижнем уровнях энергии разрешенного перехода, то она имеет осциллирующий дипольный момент.

Если рассматривать среду из таких молекул, то возможны варианты, когда все диполи колеблются в одинаковых фазах, и когда диполи колеблются в разных фазах. Если диполи колеблются в разных фазах, то средний дипольный момент отсутствует. В том и другом случае среда по-разному взаимодействует со светом. Для описания такой усредненной молекулы или молекулы в смешанном состоянии и вводится формализм матрицы плотности.

Хотелось бы ввести матрицу плотности так, чтобы среднее значение любой физической величины можно было бы выразить через элементы этой матрицы плотности.

Рассмотрим среднее значение физической величины F в некотором суперпозиционном состоянии

$$\langle F \rangle = \sum_{n,k} a_n^* a_k F_{nk} e^{-i\omega_{kn}t}.$$

Рассмотрим молекулу в смешанном состоянии, когда она с вероятностью W_β находится в суперпозиционном состоянии $|\beta\rangle$ с волновой функцией

$$\Psi^{(\beta)} = \sum_n a_n^{(\beta)} e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n, \quad \text{где от } \beta \text{ зависят только коэффициенты разложения } a_n^{(\beta)}.$$

Среднее значение в смешанном состоянии выражается через вероятности W_β по классической формуле

$$\langle F \rangle = \sum_\beta W_\beta \langle F \rangle^{(\beta)},$$

где $\langle F \rangle^{(\beta)}$ — среднее значение величины F в квантовом смысле в состоянии β :

$$\langle F \rangle^{(\beta)} = \sum_{n,k} a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} F_{nk}.$$

Подставляем это выражение в формулу для $\langle F \rangle$ и получаем:

$$\langle F \rangle = \sum_{\beta, n, k} W_{\beta} a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} F_{nk} \equiv \sum_{k, n} \rho_{kn} F_{nk},$$

где последнее равенство является определением элементов матрицы плотности ρ_{kn} , из которого следует:

$$\rho_{kn} \equiv \sum_{\beta} W_{\beta} a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} = \left\langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn}t} \right\rangle_{\text{по ансамблю атомов}}.$$

Часто, в отличие от нашего определения, матрицу плотности определяют так, что она содержит дополнительный сомножитель в виде распределения концентрации молекул N по скоростям или по проекции скорости на луч. Название матрицы плотности (было бы точнее сказать матрица концентрации) связано с тем, что с учетом сомножителя N диагональные элементы равны среднему значению концентрации на каждом из уровней энергии. Без сомножителя N матрицу плотности было бы логичнее называть матрицей вероятности.

В нашем определении среднее значение физической величины находится, как след матрицы произведения матрицы плотности на матрицу оператора соответствующей физической величины:

$$\langle F \rangle = \sum_{k, n} \rho_{kn} F_{nk} = Sp(\hat{\rho} \hat{F}) = Sp(\hat{F} \hat{\rho}).$$

Физический смысл элементов матрицы плотности.

Рассмотрим сначала диагональные элементы матрицы плотности.

$$\rho_{nn} = \sum_{\beta} W_{\beta} a_n^{*(\beta)} a_n^{(\beta)} = \left\langle a_n^* a_n \right\rangle_{\text{по атомам}}$$

Диагональный элемент матрицы плотности равен вероятности обнаружения молекулы или атома на соответствующем уровне энергии.

Обсудим теперь недиагональные элементы матрицы плотности. Рассмотрим среднее значение проекции дипольного момента на единичный вектор поляризации световой волны:

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = Sp(\hat{\rho}(\hat{p}, \vec{e})) = \sum_{n, k} \rho_{kn} p_{nk}.$$

Рассмотрим двухуровневую схему уровней энергии. Диагональный элемент матрицы p_{nk} оператора проекции дипольного момента молекулы на единичный вектор поляризации световой волны равен среднему значению дипольного момента молекулы в состоянии с соответствующей энергией. Этот постоянный дипольный момент для атома всегда равен нулю, а для молекулы, если и отличен от нуля, то не влияет на оптические свойства молекулы. Тогда можно считать, что $p_{11} = p_{22} = 0$. Тогда в двухуровневом приближении

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = \sum_{n \neq k} \rho_{kn} p_{nk} = \rho_{12} p_{21} + \rho_{21} p_{12}, \text{ где в общем случае } p_{21} = p_{12}^*.$$

Выбором фазы собственной функции ψ_1 можно добиться вещественности недиагонального элемента матрицы оператора проекции дипольного момента перехода на единичный вектор поляризации световой волны.

$$p_{21} = \int \psi_2^* (\vec{p}, \vec{e}) \psi_1 dV = \int \psi_2^* \left(\sum_i q_i \vec{r}_i, \vec{e} \right) \psi_1 dV$$

Тогда $p_{12} = p_{21} = p$ — недиагональный матричный элемент оператора проекции дипольного момента перехода $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ на единичный вектор \vec{e} поляризации световой волны, который называют дипольным моментом перехода.

Тогда

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = p(\rho_{12} + \rho_{21}) = 2p \cdot \text{Re}(\rho_{21}) \quad (2.4).$$

Здесь недиагональный элемент матрицы плотности ρ_{21} вращается на комплексной плоскости с частотой оптического перехода

$$\rho_{21} = \left\langle a_1^* a_2 e^{-i\omega_{21}t} \right\rangle_{\text{по атомам}} \sim e^{-i\omega_{21}t}.$$

Из равенства (2.4) следует физический смысл недиагональных элементов $\rho_{12} = \rho_{21}^*$ матрицы плотности. Дипольный момент молекулы осциллирует на частоте оптического перехода, как вещественная часть вращающегося на комплексной плоскости недиагонального элемента матрицы плотности.

Дифференциальное уравнение для матрицы плотности (уравнение фон Неймана или квантовое уравнение Лиувилля).

$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ — дифференциальное уравнение для оператора матрицы плотности или уравнение фон Неймана. Это уравнение может быть выведено из дифференциальных уравнений для амплитуд вероятности. Мы не будем рассматривать этот вывод.

Здесь $\hat{\rho}$ — оператор, соответствующий матрице плотности, $[\hat{H}, \hat{\rho}] \equiv \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$ — коммутатор операторов.

Обсудим подробнее, что представляет собой оператор $\hat{\rho}$.

Оператор ставит в соответствие одной функции другую функцию, например, $\frac{\partial}{\partial x}$ — оператор.

Что такое оператор $\hat{\rho}$?

Чтобы ответить на этот вопрос, вернемся к рассмотрению собственных функций невозмущенного оператора Гамильтона $\{\psi_n\}$:

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n.$$

Волновая функция произвольного состояния выражается через собственные функции невозмущенного оператора Гамильтона:

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n = \sum_n a_n \Psi_n.$$

В таком случае волновые функции соответствующие определенным значениям энергии $\{\Psi_n\}$ также образуют базис в пространстве волновых функций, а амплитуды вероятности a_n — координаты вектора Ψ в этом базисе.

Вектор Ψ можно записать в виде столбца координат $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$.

Любой оператор делает из одной функции другую функцию, у которой будет другой набор координат в пространстве волновых функций.

Если оператор линейный, то столбец новых координат получается умножением некоторой матрицы на столбец старых координат. Такую матрицу называют матрицей, соответствующей рассматриваемому линейному оператору.

Существует взаимнооднозначное соответствие между линейными операторами и матрицами. Тогда матрице плотности тоже соответствует некоторый оператор $\rho_{kn} \leftrightarrow \hat{\rho}$. В отличие от других операторов нет никакого смысла действовать этим оператором на волновую функцию.

Представления операторов.

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где \hat{V} — оператор возмущения.

Мы будем рассматривать в качестве возмущения взаимодействие атома или молекулы со световым полем. Кроме этого часто в качестве возмущения рассматривают часть магнитных взаимодействий внутри атома. Спин–спиновое взаимодействие, взаимодействие орбита — орбита, спин — своя орбита, спин — чужая орбита, ядерный спин — спин, ядерный спин — орбита.

От того, какие именно взаимодействия включены в оператор \hat{H}_0 зависят собственные функции $\{\psi_n\}$ оператора \hat{H}_0 , а от базиса $\{\psi_n\}$ зависят коэффициенты разложения a_n . От коэффициентов разложения зависят элементы матрицы плотности $\rho_{kn} = \langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn} t} \rangle$, а от собственных функций зависят матрицы операторов всех физических величин $F_{nk} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV$.

От того, какие взаимодействия включены в оператор \hat{H}_0 , зависит вид матриц ρ_{kn} и F_{nk} или, как говорят, зависит матричное представление операторов.

Можно рассматривать представления операторов в базисе собственных функций, которые вообще не связаны с оператором Гамильтона, а являются собственными функциями других физических величин.

Дифференциальные уравнения для элементов матрицы плотности.

Мы будем включать в оператор \hat{H}_0 все взаимодействия внутри атома или молекулы, а возмущением \hat{V} будет служить оператор энергии взаимодействия со световым полем $\vec{E}(t)$. Тогда $\hat{V} = -(\vec{p}, \vec{E}(t)) = -pE(t) = -\hat{p}E(t)$ и

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{p}E(t).$$

Выясним, как выглядят матрицы операторов \hat{H}_0 и \hat{p} в представлении собственных функций невозмущенного оператора Гамильтона \hat{H}_0 .

По определению матрицы оператора любой физической величины F :

$$F_{nk} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV.$$

Воспользуемся этим определением и найдем элементы матрицы $H_{0_{nk}}$:

$$H_{0_{nk}} = \int \psi_n^* \hat{H}_0 \psi_k dV.$$

Здесь $\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k$, так как ψ_k — собственные функции оператора \hat{H}_0 , тогда

$$H_{0_{nk}} = \int \psi_n^* \hat{H}_0 \psi_k dV = \int \psi_n^* E_k \psi_k dV = E_k \int \psi_n^* \psi_k dV = E_k \delta_{nk} \quad \Rightarrow$$

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & E_n & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{— матрица невозмущенного оператора}$$

Гамильтона в представлении собственных функций невозмущенного оператора Гамильтона.

Найдем теперь матрицу p_{nk} оператора \hat{p} проекции дипольного момента на единичный вектор поляризации световой волны.

Постоянный дипольный момент почти не реагирует на световое поле, поэтому диагональные элементы матрицы p_{nk} нас интересовать не будут. Мы будем считать, что $p_{nn} = 0$. Тогда

$$\hat{p} = \begin{pmatrix} 0 & p_{12} & p_{13} & \dots \\ p_{21} & 0 & p_{23} & \dots \\ p_{31} & p_{32} & 0 & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \text{ где } p_{kn} = p_{nk}^*$$

Для двухуровневой системы получим:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix},$$

$$\hat{p} = \begin{pmatrix} 0 & p_{12} \\ p_{21} & 0 \end{pmatrix}, \text{ где в общем случае } p_{12} = p_{21}^*, \text{ но выбором фазы}$$

собственной функции ψ_1 можно добиться вещественности недиагональных элементов матрицы, тогда:

$$p_{12} = p_{21} = p, \text{ где } p = p_{nk} = (\vec{p}, \vec{e})_{nk} = \int \psi_n^*(\vec{p}, \vec{e}) \psi_k dV \quad \Rightarrow$$

$$\hat{p} = \begin{pmatrix} 0 & p \\ p & 0 \end{pmatrix} = p \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда оператор возмущения, он же оператор взаимодействия со световым полем, примет следующий вид:

$$\hat{V} = -\hat{p}E(t) = -pE(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ где } E(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\varphi) \text{ — напряженность}$$

электрического поля световой волны, $\varphi = -((\vec{k}, \vec{r}) - \omega t + \varphi_0)$ — фаза световой волны.

Тогда уравнение Неймана $i\hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ или $i\hbar \dot{\hat{\rho}} = (\hat{H}_0 + \hat{V})\hat{\rho} - \hat{\rho}(\hat{H}_0 + \hat{V})$ для двухуровневой системы в матричном виде в представлении собственных функций невозмущенного оператора Гамильтона получится подстановкой в последнее равенство матриц $\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$ и $\hat{V} = -pE(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

После подстановки получаем:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\rho}_{11} & \dot{\rho}_{12} \\ \dot{\rho}_{21} & \dot{\rho}_{22} \end{pmatrix} = \left(\begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} - pE(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \left(\begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} - pE(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right)$$

Перемножим матрицы и получим равенство двух матриц размером два на два. Равенство двух матриц означает, четыре равенства для каждого из четырех элементов матрицы два на два. Тогда вместо матричного равенства (дифференциального уравнения) получается система из четырех дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\rho}_{11} = -i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12} + i\omega_{12}\rho_{12} = -i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{22} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \end{array} \right. .$$

Здесь введено обозначение $\omega_{21} \equiv \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. Заметим, что второе и третье уравнения комплексно сопряжены друг другу. По этой причине оставляют только одно из них, помня о том, что $\rho_{12} = \rho_{21}^*$. В результате получаем систему из трех дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\rho}_{11} = -i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{array} \right. .$$

В эти уравнения добавляют слагаемые двух типов: феноменологическое затухание и накачку. В результате получают систему уравнений для матрицы плотности двухуровневой среды:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\rho}_{11} + \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 - i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{array} \right. \quad (2.5).$$

Здесь слагаемые $\gamma_1 \rho_{11}^0$ и $\gamma_2 \rho_{22}^0$ — накачка на уровни энергии 1 и 2. Подразумевается, что оба уровня энергии — возбужденные уровни. А слагаемые $\gamma_1 \rho_{11}$, $\gamma_2 \rho_{22}$ и $\Gamma \rho_{21}$ представляют собой указанное выше феноменологическое затухание. Феноменологическое означает, что оно не следует из построения теории, а добавлено для согласования с результатами опытов. Опытный факт состоит в том, что, если молекула находится в возбужденном состоянии, то в результате спонтанных переходов вниз вероятность обнаружить молекулу на этом уровне экспоненциально убывает со временем безо всякого влияния электрического поля внешней световой волны.

И действительно. Рассмотрим второе уравнение при условии отсутствия светового поля $E(t) = 0$ и без накачки уровня энергии. Тогда получим

$$\dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = 0.$$

Решение этого уравнения имеет вид $\rho_{22}(t) = \rho_{22}(0)e^{-\gamma_2 t}$, что соответствует опытным данным. Для этого соответствия в дифференциальные уравнения для матрицы плотности и добавлено феноменологическое затухание в виде слагаемого $\gamma_2 \rho_{22}$. Аналогично введены слагаемые $\gamma_1 \rho_{11}$ и $\Gamma \rho_{21}$.

Обсудим теперь накачку в виде слагаемых $\gamma_1 \rho_{11}^0$ и $\gamma_2 \rho_{22}^0$. Если светового поля нет $E(t) = 0$, то через некоторое время вероятности ρ_{11} и ρ_{22} примут стационарные значения, а производные по времени $\dot{\rho}_{11}$ и $\dot{\rho}_{22}$ обратятся в ноль. Тогда уравнения 1 и 2 примут следующий вид:

$$\begin{cases} \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 \\ \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \rho_{11} = \rho_{11}^0 \\ \rho_{22} = \rho_{22}^0 \end{cases}.$$

Отсюда понятен смысл констант ρ_{11}^0 и ρ_{22}^0 , как стационарных значений вероятности обнаружить молекулу на нижнем и на верхнем уровнях энергии в случае, когда отсутствует световое поле. Стационарное значение устанавливается в результате равновесия накачки и спонтанных переходов с рассматриваемых уровней энергии на более низкие уровни. В качестве накачки может служить разряд в газе, в котором при соударении электронов с молекулами, молекулы могут переходить в возбужденное состояние. Если рассматривать возбужденные колебательные или вращательные уровни молекул, то накачка происходит за счет тепловых столкновений молекул. Может быть накачка световым полем, например, на более высокие уровни энергии, с которых в результате спонтанных переходов заселяется интересующий нас уровень.

Если уровень 1 является нижним уровнем энергии атома или молекулы, то дифференциальные уравнения для элементов матрицы плотности нужно заменить на следующие уравнения:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = -i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) + \gamma_2 \rho_{22} - \gamma_2 \rho_{22}^0 \\ \dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21} \rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases}.$$

Изменения произошли только в первом уравнении. В нем отсутствует феноменологическое затухание и накачка. Спонтанное затухание уровня 2 переводит молекулы не просто куда-нибудь, а именно на рассматриваемый уровень 1, поэтому в правой части первого уравнения появляется слагаемое

$\gamma_2 \rho_{22}$. Слагаемое $-\gamma_2 \rho_{22}^0$ связано с тем, что накачка на уровень 2 происходит с обеднением уровня 1.

 Полученные нами дифференциальные уравнения для элементов матрицы плотности описывают поведение матрицы плотности в системе отсчета молекулы. Часто эти уравнения записывают в лабораторной системе отсчета. Получим уравнения системы (2.5) в лабораторной системе отсчета.

Пусть свет распространяется вдоль оси z , тогда от координат x и y ничего не зависит.

Рассмотрим дифференциал любой функции координаты z и времени t :

$$d\cdot = \frac{\partial \cdot}{\partial t} dt + \frac{\partial \cdot}{\partial z} dz \quad (2.6).$$

В уравнениях системы (2.5) производные по времени берутся в системе отсчета молекулы, где $\frac{dz}{dt} = V_z$ — проекция скорости молекулы на луч, которую для краткости иногда будем называть лучевой скоростью молекулы. Тогда производная по времени в системе отсчета молекулы может быть выражена через производные по времени t и по z координате в лабораторной системе отсчета путем деления уравнения (2.6) на дифференциал времени dt :

$$\frac{d\cdot}{dt} = \frac{\partial \cdot}{\partial t} + V_z \frac{\partial \cdot}{\partial z}.$$

Подставим это выражение для так называемой полной производной по времени в уравнения системы (2.5) и получим:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} + V_z \frac{\partial \rho_{11}}{\partial z} + \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 - i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} + V_z \frac{\partial \rho_{22}}{\partial z} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} + V_z \frac{\partial \rho_{21}}{\partial z} + i\omega_{21} \rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases}$$

В таком виде под матрицей плотности понимают характеристики среды, а не усредненной молекулы среды. При такой интерпретации матрицы плотности логично добавить к нашему определению ее элементов традиционный множитель — распределение N_{V_z} концентрации молекул N по V_z проекции скорости молекул на луч.

Мы всегда будем рассматривать и решать дифференциальные уравнения для матрицы плотности только в системе отсчета молекулы (2.5).

 В системе отсчета молекулы параметры световой волны не совсем такие, как в лабораторной системе отсчета. Обсудим эти отличия.

Частота света в системе отсчета молекулы ω' отличается от частоты света в лабораторной системе отсчета ω за счет продольного эффекта Доплера:

$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{V_z}{c}$, где V_z — проекция скорости молекул на луч или лучевая

скорость. Тогда, пренебрегая поправками порядка $\frac{V_z^2}{c^2}$, получим

$$\omega' = \omega - \frac{V_z}{c}\omega = \omega - kV_z, \text{ где } k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ — волновое число.}$$

Амплитуда \mathcal{E}_0 световой волны $\mathcal{E}_0 \cos(\omega t - kz - \varphi_0)$ мало изменяется при переходе из одной системы отсчета в другую. Число фотонов $a^2 = \frac{\mathcal{E}_0^2 V}{8\pi\hbar\omega}$ в некотором объеме V при переходе из одной системы отсчета в другую не изменяется. Амплитуда изменяется в основном за счет изменения частоты и немного за счет изменения размера объема вдоль движения. Относительное изменение амплитуды $\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}_0} \approx \frac{1}{2} \frac{V_z}{c}$.

Фаза световой волны — скаляр по группе Лоренца $\varphi' = \varphi$, поэтому с учетом слабой зависимости амплитуды \mathcal{E}_0 от системы отсчета получим примерно одинаковое выражение для светового поля в обеих системах отсчета:

$$E(t, z) = \mathcal{E}_0 \cos(\varphi) = \mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}.$$

Изменение величины kz при переходе из одной системы отсчета в другую нас интересовать не будет, так как в системе отсчета молекулы координата z' — константа, которую удобно считать равной нулю.

Окончательно получаем, что при переходе из лабораторной системы отсчета в систему отсчета молекулы формула для светового поля не изменяется

$$E(t, z) = \mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \text{ а частота поля изменяется по формуле } \omega' = \omega - kV_z.$$

Приближение вращающейся волны.

Рассмотрим уравнения для матрицы плотности в системе отсчета атома (или молекулы).

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} + \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 - i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21} \rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = i \frac{pE(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases} \quad (3.1)$$

Введем некоторые упрощающие предположения. Упрощения будут вполне справедливы, если вероятности обнаружить атом на уровнях 1 и 2 (ρ_{11} и ρ_{22}) не успевают заметно измениться за период световой волны.

Сначала рассмотрим предельный случай: $\rho_{11} - \rho_{22} = const$.

Рассмотрим 3-е уравнение системы

$$\dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} + \Gamma\rho_{21} = i\frac{pE(t)}{\hbar}(\rho_{11} - \rho_{22})$$
 и подставим в него выражение

для напряженности электрического поля $E(t)$ в явном виде:

$$E(t) = \mathcal{E}_0 \cos(\varphi) = \mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \text{ где } \varphi \text{ — фаза световой волны } \varphi = \omega't - \varphi'_0.$$

Тогда

$$\dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} + \Gamma\rho_{21} = i\frac{p\mathcal{E}_0}{\hbar} \cdot \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \cdot (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.2)$$

В правой части этого равенства есть слагаемые с "+" и "-" оптической частотой: $e^{i\varphi}$ и $e^{-i\varphi}$. Тогда решение для ρ_{21} нужно искать в виде суммы двух аналогичных слагаемых:

$$\rho_{21} = \rho_{21+}e^{i\varphi} + \rho_{21-}e^{-i\varphi}, \text{ где } \rho_{21+} \text{ и } \rho_{21-} \text{ — постоянные амплитуды.}$$

Чуть позднее мы откажемся от предположения $\rho_{11} - \rho_{22} = const$ и амплитуды ρ_{21+} и ρ_{21-} станут функциями времени. Пока же $\rho_{21+} = const$ и $\rho_{21-} = const$. Тогда из условия $\rho_{21} = \rho_{21+}e^{i\varphi} + \rho_{21-}e^{-i\varphi}$ получаем в результате дифференцирования по времени:

$$\dot{\rho}_{21} = i\omega' \rho_{21+}e^{i\varphi} - i\omega' \rho_{21-}e^{-i\varphi}.$$

Подставим это выражение для $\dot{\rho}_{21}$ и $\rho_{21} = \rho_{21+}e^{i\varphi} + \rho_{21-}e^{-i\varphi}$ в уравнение (3.2). Соберем отдельно слагаемые с $e^{i\varphi}$ и $e^{-i\varphi}$ и получим два уравнения:

$$\begin{cases} i\omega' \rho_{21+} + i\omega_{21}\rho_{21+} + \Gamma\rho_{21+} = i\frac{p\mathcal{E}_0}{2\hbar}(\rho_{11} - \rho_{22}) \\ -i\omega' \rho_{21-} + i\omega_{21}\rho_{21-} + \Gamma\rho_{21-} = i\frac{p\mathcal{E}_0}{2\hbar}(\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases} \Rightarrow$$

$$\begin{cases} \rho_{21+} = i\frac{p\mathcal{E}_0}{2\hbar} \cdot \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma + i(\omega_{21} + \omega')} \\ \rho_{21-} = i\frac{p\mathcal{E}_0}{2\hbar} \cdot \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma + i(\omega_{21} - \omega')} \end{cases} \Rightarrow |\rho_{21-}| \gg |\rho_{21+}|$$

Тогда ρ_{21+} можно отбросить в выражении $\rho_{21} = \rho_{21+}e^{i\varphi} + \rho_{21-}e^{-i\varphi}$ и отбросить $\frac{\mathcal{E}_0}{2}e^{i\varphi}$ в выражении $\mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$ в правой части уравнения (3.2).

Тогда выражение для светового поля принимает вид: $E = \frac{1}{2}\mathcal{E}_0 e^{-i\varphi}$ — вид вектора вращающегося на комплексной плоскости по часовой стрелке с угловой скоростью ω' .

По этой причине рассматриваемое приближение называется приближением вращающейся волны.

Аналогичные отбрасывания то одной, то другой части светового поля будут и в двух первых уравнениях системы (3.1).

Итак, если отбросить малое слагаемое $\rho_{21+}e^{i\varphi}$, то недиагональный элемент матрицы плотности примет вид:

$$\rho_{21} = \rho_{21-}e^{-i\varphi} \equiv \tilde{\rho}_{21}e^{-i\varphi},$$

где $\tilde{\rho}_{21}$ — комплексная амплитуда недиагонального элемента ρ_{21} .

Откажемся теперь от первоначального предположения, что $\rho_{11} - \rho_{22} = const$. В таком случае все равно можно считать, что

$$\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21}e^{-i\varphi}, \quad (3.3)$$

но только $\tilde{\rho}_{21}$ окажется теперь функцией времени, хотя и медленной функцией, мало изменяющейся за период оптической частоты.

Продифференцируем уравнение (3.3) по времени и с учетом того, что φ тоже зависит от времени $\varphi = \omega't - \varphi'_0$, получим:

$$\dot{\rho}_{21} = \dot{\tilde{\rho}}_{21}e^{-i\varphi} - i\omega'\tilde{\rho}_{21}e^{-i\varphi} \quad (3.4)$$

Подставим (3.3) и (3.4) в уравнение (3.2), в духе приближения вращающейся волны, отбросим в правой части слагаемое, пропорциональное $e^{i\varphi}$, и, после сокращения на $e^{-i\varphi}$, получим:

$$\dot{\tilde{\rho}}_{21} - i\Omega\tilde{\rho}_{21} + \Gamma\tilde{\rho}_{21} = i\frac{R}{2}(\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (3.5)$$

Здесь введены обозначения:

$\Omega \equiv \omega' - \omega_{21} = \omega - kV_z - \omega_{21}$ — расстройка частоты света ω' относительно частоты перехода ω_{21} в системе отсчета атома,

$$R \equiv \frac{p\mathcal{E}_0}{\hbar} \text{ — частота Раби.}$$

Найдем теперь, как изменится правая часть первых двух уравнений системы (3.1) в приближении вращающейся волны, если подставить $\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21}e^{-i\varphi}$.

Рассмотрим

$$\begin{aligned} E(t) \cdot (\rho_{12} - \rho_{21}) &= \mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \cdot \left((\rho_{21})^* - \rho_{21} \right) = \\ &= \mathcal{E}_0 \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \cdot \left(\tilde{\rho}_{12}e^{i\varphi} - \tilde{\rho}_{21}e^{-i\varphi} \right) \approx \frac{\mathcal{E}_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}). \end{aligned}$$

В последнем равенстве отброшены слагаемые с удвоенной оптической частотой, так как раскачивание ρ_{11} и ρ_{22} на этой частоте мало эффективно.

И действительно:

$$(\gamma_1 \rho_{11})_{2\omega'} \ll \left(\dot{\rho}_{11} \right)_{2\omega'} \approx \left(\dot{\rho}_{11} \right)_0 \approx (\gamma_1 \rho_{11})_0, \quad (3.6)$$

где:

$()_{2\omega'}$ — слагаемые на удвоенной оптической частоте,

$()_0$ — слагаемые на нулевой частоте.

Первое неравенство связано с тем, что $\gamma_1 \ll 2\omega'$, и с тем, что при дифференцировании величины, осциллирующей на частоте $(2\omega')$, перед дифференцируемой величиной появляется множитель $(2\omega')$.

Приблизительное равенство в середине цепочки (3.6) связано с тем, что правая часть первого уравнения системы (3.1) имеет одинаковую амплитуду на частоте $2\omega'$ и на частоте 0.

Правое равенство в цепочке (3.6) связано с тем, что, если нет накачки на уровень 1 и нет светового поля, то величины в двух частях равенства в точности равны по модулю. В остальных случаях это величины одного порядка.

Сравнивая начало и конец цепочки (3.6), получаем:

$$(\rho_{11})_{2\omega'} \ll (\rho_{11})_0.$$

То есть, осцилляциями величин ρ_{11} и ρ_{22} на удвоенной оптической частоте можно пренебречь.

Отбрасывая осцилляции величин ρ_{11} и ρ_{22} на удвоенной оптической частоте в двух первых уравнениях системы (3.1), получим ту же систему уравнений в новом виде:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} + \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 - i \frac{R}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{R}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \\ \tilde{\rho}_{21} - i\Omega \tilde{\rho}_{21} + \Gamma \tilde{\rho}_{21} = i \frac{R}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases} \quad (3.7)$$

Это и есть уравнения для матрицы плотности в приближении вращающейся волны.

Для решения любой квантовомеханической задачи нужно сначала решить систему уравнений (3.7), затем по полученной амплитуде $\tilde{\rho}_{21}$ найти недиагональные элементы матрицы плотности

$$\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21} e^{-i\varphi} \text{ и } \rho_{12} = \rho_{21}^*.$$

А далее через элементы матрицы плотности ρ_{nk} найти любую измеряемую величину F :

$$\langle F \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{F}) = \sum_{n,k} \rho_{nk} F_{kn}.$$

Здесь, как и раньше:

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{p\mathcal{E}_0}{\hbar} \\ \Omega = \omega - kV_z - \omega_{21} \\ \varphi = \omega t - kz - \varphi_0 = \omega' t - \varphi'_0 \\ p = \int_{V=\infty} \psi_1^* (\vec{p}, \vec{e}) \psi_2 dV \\ F_{kn} = \int_{V=\infty} \psi_k^* \hat{F} \psi_n dV \end{array} \right.$$