

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 $p_{12} = \int_{V=\infty} \psi_1^*(\vec{r}, \vec{e}) \psi_2 dV$, 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 $\Psi = \sum_n a_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n$ через амплитуды вероятности a_n и получим:

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

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

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

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.

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

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:

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

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 практически не влияет на оптические свойства молекулы. Тогда можно считать, что $p_{11} = p_{22} = 0$, и 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 $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ перехода на единичный вектор $\vec{e}$ поляризации световой волны. Величину p для краткости 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

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

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:

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

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. Таковую матрицу

называют матрицей, соответствующей рассматриваемому линейному оператору.

Существует взаимно-однозначное 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 $\rho_{kn} = \langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn}t} \rangle$, и 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 $\vec{\mathcal{E}}(t)$ в дипольном приближении. Тогда $\hat{V} = -(\vec{p}, \vec{\mathcal{E}}(t)) = -p\mathcal{E}(t) = -\hat{p}\mathcal{E}(t)$ и

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

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 $H_{0_{nk}}$:

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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 $\hat{V} = -p\mathcal{E}(t) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

После подстановки получаем:

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

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:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = -i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12} + i\omega_{12}\rho_{12} = -i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} = i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \\ \dot{\rho}_{22} = i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \end{cases}.$$

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:

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} = -i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} = i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i\omega_{21}\rho_{21} = i \frac{p\mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases}.$$

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

$$\begin{cases} \dot{\rho}_{11} + \gamma_1 \rho_{11} = \gamma_1 \rho_{11}^0 - i \frac{p \mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} + \gamma_2 \rho_{22} = \gamma_2 \rho_{22}^0 + i \frac{p \mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{21} + i \omega_{21} \rho_{21} + \Gamma \rho_{21} = i \frac{p \mathcal{E}(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{cases} \quad (2.5).$$

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 $\mathcal{E}(t) = 0$ 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 $\mathcal{E}(t) = 0$, 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:

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

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:

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

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 сомножитель — 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:

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

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

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

Амплитуда $\mathcal{E}_0$ световой волны $\mathcal{E}_0 \cos(\omega t - k z - \varphi_0)$ мало изменяется при переходе из одной системы отсчета в другую. Число фотонов $a^2 = \frac{\varepsilon_0 \mathcal{E}_0^2 V}{2 \hbar \omega}$ в некотором объеме V

$$\text{В системе СГС Гаусса } a^2 = \frac{\varepsilon_0^2 V}{8 \pi \hbar \omega}.$$

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:

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

Изменение величины kz при переходе из одной системы отсчета в другую нас интересоваться 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

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

Приближение вращающейся волны.

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

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

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: $\rho_{11} - \rho_{22} = \text{const}$.

Рассмотрим 3-е уравнение системы

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

для напряженности электрического поля $\mathcal{E}(t)$ в явном виде:

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

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 $\rho_{11} - \rho_{22} = \text{const}$ и амплитуды ρ_{21+} и ρ_{21-} станут функциями времени. Пока же $\rho_{21+} = \text{const}$ и $\rho_{21-} = \text{const}$. 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: $\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 e^{-i\varphi}$ — 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 $\rho_{11} - \rho_{22} = \text{const}$. 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,

$R \equiv \frac{p\mathcal{E}_0}{\hbar}$ — 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

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

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:

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

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:

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

Реакция двухуровневой среды на поле монохроматической волны.

Рассмотрим решение дифференциальных уравнений для матрицы плотности двухуровневой среды в приближении вращающейся волны:

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

Будем искать решение в стационарном случае, когда $\dot{\rho}_{11} = \dot{\rho}_{22} = \dot{\tilde{\rho}}_{21} = 0$.

Из третьего уравнения системы (3.7) при условии $\dot{\tilde{\rho}}_{21} = 0$ получим:

$$\tilde{\rho}_{21} = i \frac{R}{2} \cdot \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma - i\Omega} \quad (3.8).$$

Здесь $\Omega = \omega' - \omega_{21} = \omega - kV_z - \omega_{21}$ — расстройка частоты света в системе отсчета молекулы относительно частоты поглощающего перехода.

Найдем $\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}$, чтобы подставить это выражение в два первых уравнения системы (3.7).

$$\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21} = \tilde{\rho}_{21}^* - \tilde{\rho}_{21} = \left(-i \frac{R}{2} \cdot \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma + i\Omega} \right) - \left(i \frac{R}{2} \cdot \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma - i\Omega} \right) = -iR \frac{\rho_{11} - \rho_{22}}{\Gamma^2 + \Omega^2} \Gamma$$

В два первых уравнения системы входит выражение

$$i \frac{R}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) = \frac{R^2}{2\Gamma} \cdot (\rho_{11} - \rho_{22}) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right),$$

где $\mathcal{L}(x) \equiv \frac{1}{1+x^2}$ — так называемый лоренцевский контур.

Подставим его и получим

$$\begin{cases} \rho_{11} = \rho_{11}^0 - \frac{R^2}{2\gamma_1\Gamma} (\rho_{11} - \rho_{22}) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \\ \rho_{22} = \rho_{22}^0 + \frac{R^2}{2\gamma_2\Gamma} (\rho_{11} - \rho_{22}) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \end{cases} \quad (3.9)$$

Возьмем разность этих двух уравнений и разрешим полученное уравнение относительно разности $(\rho_{11} - \rho_{22})$. В результате получим решение

$$\rho_{11} - \rho_{22} = (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right) \right) \quad (3.10),$$

где $G \equiv \frac{R^2}{2\Gamma} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)$ — фактор насыщения или безразмерная мощность световой волны.

Окончательное решение для переменных ρ_{11} и ρ_{22} получается при подстановке выражения (3.10) в правую часть уравнений системы (3.9).

Подставляем и получаем решение для диагональных элементов матрицы плотности:

$$\begin{cases} \rho_{11} = \rho_{11}^0 - (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \cdot \frac{\gamma_2 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right) \right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \\ \rho_{22} = \rho_{22}^0 + (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \cdot \frac{\gamma_1 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right) \right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \end{cases} \quad (3.11).$$

Подставляем (3.10) в (3.8) и получаем решение для недиагонального элемента матрицы плотности:

$$\tilde{\rho}_{21} = i \cdot \sqrt{\frac{\Gamma\gamma_1\gamma_2 G}{2(\gamma_1 + \gamma_2)}} \cdot \frac{\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0}{\Gamma - i\Omega} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right) \right).$$

Проанализируем полученное решение для элементов матрицы плотности. Для анализа решения удобно ввести два новых понятия: заселенность уровня энергии и комплексная поляризация среды.

Провал и пик Беннета.

$N_1 \equiv N_0 \rho_{11}$ — заселенность или населенность 1-го уровня энергии,

$N_2 \equiv N_0 \rho_{22}$ — заселенность 2-го уровня энергии.

Здесь N_0 — концентрация молекул или число молекул в единице объема.

Заселенность уровня энергии — это как бы концентрация молекул на этом уровне. Только как бы концентрация, так как в световом поле каждая молекула одновременно находится на двух уровнях энергии, связанных световым полем.

Введем обозначение для распределения концентрации по лучевой скорости молекул N_{0V_z} .

Для любой физической величины F связь ее и ее распределения F_{V_z} по лучевой скорости имеет следующий вид:

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{V_z} dV_z.$$

Аналогично для концентрации молекул N_0 :

$$N_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} N_{0V_z} dV_z,$$

где $N_{0V_z} dV_z$ — концентрация молекул, лучевые скорости которых лежат в диапазоне от V_z до $V_z + dV_z$.

Распределение молекул по лучевой скорости при термодинамическом равновесии — это распределение Максвелла по проекции скорости:

$$N_{0V_z} = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}U} \cdot e^{-\frac{V_z^2}{U^2}}, \text{ где } U = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \text{ — наиболее вероятная скорость.}$$

$N_{1V_z} \equiv N_{0V_z} \rho_{11}(V_z)$ — распределение заселенности нижнего уровня энергии по лучевой скорости молекул,

$N_{2V_z} \equiv N_{0V_z} \rho_{22}(V_z)$ — распределение заселенности верхнего уровня энергии по лучевой скорости молекул.

Здесь и в будущем будем различать распределение любой физической величины F по лучевой скорости F_{V_z} и функцию величины F от лучевой скорости $F(V_z)$. Для распределения F_{V_z} интеграл от него по лучевой скорости

равен самой величине F , то есть $F = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{V_z} dV_z$, а для функции $F(V_z)$ нет

никакого смысла интегрировать ее по лучевой скорости.

Умножим равенство (3.11) на распределение концентрации молекул по проекции скорости на луч $N_{0V_z} = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}U} \cdot e^{-\frac{V_z^2}{U^2}}$ и получим

$$\begin{cases} N_{1V_z} = N_{1V_z}^0 - (N_{1V_z}^0 - N_{2V_z}^0) \cdot \frac{\gamma_2 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right)\right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \\ N_{2V_z} = N_{2V_z}^0 + (N_{1V_z}^0 - N_{2V_z}^0) \cdot \frac{\gamma_1 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right)\right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \end{cases}.$$

Откуда получим

$$\begin{cases} N_{1V_z} - N_{1V_z}^0 = - (N_{1V_z}^0 - N_{2V_z}^0) \cdot \frac{\gamma_2 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right)\right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \\ N_{2V_z} - N_{2V_z}^0 = (N_{1V_z}^0 - N_{2V_z}^0) \cdot \frac{\gamma_1 G}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \left(1 - \frac{G}{1+G} \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma\sqrt{1+G}}\right)\right) \cdot \mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) \end{cases}.$$

Здесь зависимость $(N_{1V_z} - N_{1V_z}^0)$ от V_z называют провалом Беннета, а зависимость $(N_{2V_z} - N_{2V_z}^0)$ от V_z называют пиком Беннета.

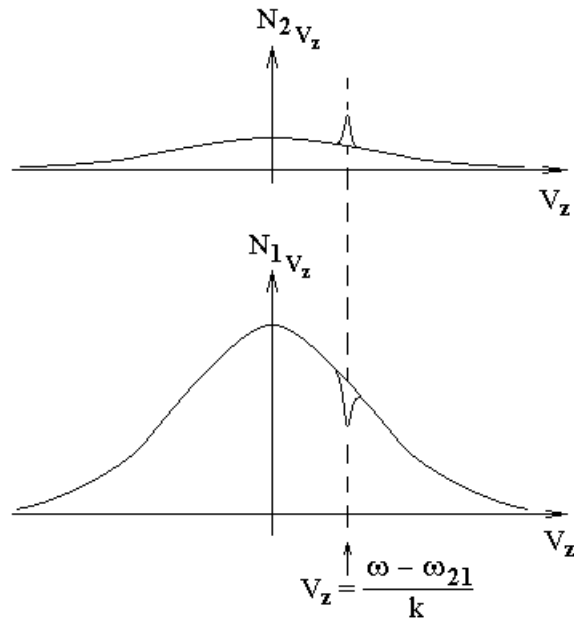
$$N_{1V_z}^0 - N_{2V_z}^0 = (N_1^0 - N_2^0) \cdot \frac{N_{0V_z}}{N_0} = (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0) \cdot N_{0V_z}, \text{ где } N_{0V_z} = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}U} \cdot e^{-\frac{V_z^2}{U^2}}$$

— распределение Максвелла по проекции скорости молекул.

Рассмотрим две эти зависимости при условии слабого светового поля

$G \ll 1$, где фактор насыщения $G \equiv \frac{R^2}{2\Gamma} \cdot \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}\right)$, и при условии

неоднородного уширения спектральной линии, когда доплеровская ширина спектральной линии гораздо больше лоренцевской ширины спектральной линии каждой молекулы $kU \gg \Gamma$.



В случае неоднородного уширения спектральной линии $N_{0V_z} = \frac{N_0}{\sqrt{\pi}U} \cdot e^{-\frac{V_z^2}{U^2}}$ — широкий доплеровский контур в зависимости от лучевой скорости V_z , а $\mathcal{L}\left(\frac{\Omega}{\Gamma}\right) = \frac{\Gamma^2}{\Omega^2 + \Gamma^2}$ — узкий лоренцевский контур в зависимости от расстройки $\Omega = \omega - kV_z - \omega_{21}$ частоты светового поля ω от частоты перехода ω_{21} .

Изменение частоты $\Delta\Omega$ и изменение лучевой скорости ΔV_z пропорциональны друг другу $\Delta\Omega = -k\Delta V_z$. Тогда kU — полуширина доплеровского контура в шкале частот на уровне $\frac{1}{e}$, Γ — полуширина на полувысоте для лоренцевского контура.

Качественно объяснить появление провала и пика Беннета можно следующим образом. Без светового поля в соответствии с распределением Больцмана на нижнем уровне энергии больше молекул, чем на верхнем уровне. Световое поле перебрасывает молекулы с нижнего уровня энергии на верхний, а с верхнего — на нижний, уменьшая разность заселенностей этих уровней. Световое поле уменьшает заселенность нижнего уровня энергии и увеличивает заселенность верхнего уровня, но делает это только для молекул с одним значением лучевой скорости. Значение лучевой скорости определяется тем, что сдвинутая эффектом Доплера частота света в системе отсчета молекулы должна совпадать с частотой поглощающего перехода. Уменьшение для этой лучевой скорости разности заселенностей и приводит к появлению провала Беннета в распределении заселенности нижнего уровня по лучевой скорости и к появлению пика Беннета в распределении заселенности верхнего уровня.

Короче, свет переводит молекулы вверх-вниз для такого значения V_z , что $\omega - kV_z = \omega_{21}$.