

К спонтанной релаксации двухуровневой системы.

1

Запишем интегро-дифференциальное уравнение следующего вида:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi + \frac{i\hbar e}{mc} \left(\frac{1}{c} \int \frac{d(e\vec{r}\psi^*(t, \vec{r}_0)\psi(t, \vec{r}_0))}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \right]_{ret} dV_0 +$$

$$+ \frac{1}{4\pi c} \int \frac{\left[\frac{d}{dt} grad \int \frac{[div(e\vec{r}\psi^*(t, \vec{r}_1)\psi(t, \vec{r}_1))]_{ret}}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} dV_1 \right]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dV_0 \nabla \psi. \quad (1)$$

Здесь \hat{H}_0 - оператор Гамильтона (если отбросить второе слагаемое правой части, мы получим уравнение Шредингера, которое можно считать «нулевым» приближением для (1)). Индекс «ret» справа от квадратных скобок обозначает запаздывающее решение (аргумент t у функции внутри квадратных скобок заменяется на $t-R/c$). В электродинамике через аналогичные запаздывающие величины выражаются общие решения волновых уравнений для векторного и скалярного потенциала.

Внутри квадратных скобок дифференциальные операторы действуют на величину $\vec{p} = e\vec{r}\psi^*(t, \vec{r})\psi(t, \vec{r})$. (2)

Это есть плотность дипольного момента \vec{p} , записанная через волновую функцию.

Уравнение (1) выглядит достаточно сложно. Чтобы сделать более понятной его структуру, запишем его так:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi + \frac{i\hbar e}{mc} (\vec{A} \nabla) \psi. \quad (3)$$

Это есть уравнение Шредингера с «возмущающим» векторным потенциалом.

Вообще говоря, уравнение нужно записать так:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi + \frac{i\hbar e}{mc} (\vec{A} \nabla) \psi + \frac{i\hbar e}{2mc} (div \vec{A}) \psi.$$

Но с помощью калибровки векторного потенциала третье слагаемое в правой части можно сделать равным нулю.

Далее – выразим векторный потенциал через источник (то-есть через ток - обозначим его «штрихом», подразумевая, что в выражение входит и ток смещения).

$$\vec{A}(t, \vec{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{[\vec{j}'(t, \vec{r}_0)]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dV_0.$$

Чему равняется ток?

$$\vec{j}'(t, \vec{r}) = \frac{d\vec{p}(t, \vec{r})}{dt} + \frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} grad \int \frac{[div \vec{p}(t, \vec{r}_1)]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} dV_1. \quad (4)$$

В результате векторный потенциал выражается так:

$$\begin{aligned}\vec{A}(t, \vec{r}) &= \frac{1}{c} \int \frac{\left[\frac{d\vec{p}(t, \vec{r}_0)}{dt} + \frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} \text{grad} \int \frac{[\text{div} \vec{p}(t, \vec{r}_1)]_{ret} dV_1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \right]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dV_0 = \\ &= \frac{1}{c} \int \frac{\left[\frac{d\vec{p}(t, \vec{r}_0)}{dt} \right]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dV_0 + \frac{1}{4\pi c} \int \frac{\left[\frac{d}{dt} \text{grad} \int \frac{[\text{div} \vec{p}(t, \vec{r}_1)]_{ret} dV_1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} \right]_{ret}}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} dV_0.\end{aligned}\quad (5)$$

Подставив все это в соотношение (3), мы получим уравнение (1).

Уточню процедуру получения соотношения (4).

$$\vec{j}'(t, \vec{r}) = \vec{j}(t, \vec{r}) + \frac{1}{4\pi} \frac{d\vec{E}}{dt}.$$

Электрическое поле, входящее в это выражение, имеет своим источником плотность поляризации.

$$\text{div} \vec{E} = 4\pi\rho_p,$$

$$\rho_p = -\text{div} \vec{p}.$$

Ток же (без штриха) – это есть производная плотности поляризации по времени:

$$\vec{j}(t, \vec{r}) = \frac{d\vec{p}}{dt}.$$

В формулах использован значок полной производной, так как предполагается, что мы находимся в системе отсчета, где не происходит конвективного сноса источников полей (в этом случае частная производная равносильно полной).

Повторю: исходный пункт наших рассуждений – это уравнение (1) или пара эквивалентных ему уравнений (3) и (5) (с учетом выражения для плотности дипольного момента (2)).

2

Перед тем, как двигаться дальше, решим вспомогательную задачу. Пусть имеется однородно поляризованный шар, но его плотность поляризации изменяется со временем.

$$\vec{p} = P_0(t)\vec{z}_0.\quad (6)$$

Найдем плотность тока через плотность поляризации:

$$\vec{j}(t, \vec{r}) = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{dP_0}{dt} \vec{z}_0.$$

Помимо тока, есть еще переменное электрическое поле, созданное такой поляризацией (см., например, [4]):

$$\vec{E} = -\frac{4\pi}{3} P_0 \vec{z}_0.\quad (7)$$

В роли источника для векторного потенциала выступит сумма обычного тока и тока смещения.

$$\vec{j}' = \vec{j} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{dP_0}{dt} \vec{z}_0 - \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi}{3} \frac{dP_0}{dt} \vec{z}_0 = \frac{2}{3} \frac{dP_0}{dt} \vec{z}_0.\quad (8)$$

Нам нужно решить уравнение

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \vec{j}' = -\frac{4\pi}{c} \left(\frac{2}{3} \frac{dP_0}{dt} \vec{z}_0 \right).$$

Его решение:

$$\vec{A} = \frac{1}{c} \int \frac{[\vec{j}]_{ret}}{R} dV_0.$$

Используем приведенное в [2] разложение в ряд функции от запаздывающего аргумента:

$$[\dots]_{ret} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{R}{c}\right)^n \frac{\partial^n}{\partial t^n} [\dots].$$

Внутри шара при размерах шара, стремящихся к нулю,

$$[\vec{j}]_{ret} \approx -\frac{R}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{j}$$

(мы используем член вышеприведенного ряда с номером $n=1$).

Тогда векторный потенциал внутри шара

$$\vec{A} = \frac{1}{c^2} \int \frac{R}{R} \frac{\partial}{\partial t} \vec{j} dV_0 = -\frac{2}{3c^2} \vec{z}_0 \frac{\partial^2 P_0}{\partial t^2} \int dV_0 = -\vec{z}_0 \frac{2}{3c^2} \frac{\partial^2 P_0}{\partial t^2} V_A. \quad (9)$$

Итог – векторный потенциал внутри шара не зависит от пространственных координат (зависит лишь от времени, как и плотность поляризации). Он прямо пропорционален объему шара (V_A).

ПРИМЕР: возьмем квантовую плотность поляризации.

$$\begin{aligned} \vec{p} &= e\vec{r}\psi^*(t, \vec{r})\psi(t, \vec{r}) = e\vec{r}(C_1^* e^{i\omega_1 t} \psi_1^*(\vec{r}) + C_2^* e^{i\omega_2 t} \psi_2^*(\vec{r}))(C_1 e^{-i\omega_1 t} \psi_1(\vec{r}) + C_2 e^{-i\omega_2 t} \psi_2(\vec{r})) = \\ &= e\vec{r}(C_1^* C_1 \psi_1^*(\vec{r})\psi_1(\vec{r}) + C_2^* C_1 \psi_2^*(\vec{r})\psi_1(\vec{r})e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} + \\ &+ C_1^* C_2 \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} + C_2^* C_2 \psi_2^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})). \end{aligned}$$

Так как плотность поляризации будет дифференцироваться по времени, мы оставим лишь 2-е и 3-е слагаемые.

$$\vec{p}_v = e\vec{r}(C_2^* C_1 \psi_2^*(\vec{r})\psi_1(\vec{r})e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} + C_1^* C_2 \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}). \quad (10)$$

Индекс «v» в последней формуле означает, что мы имеем дело с переменной плотностью дипольного момента (то-есть зависящей от времени).

Далее оставим лишь последнее слагаемое, считая его резонансным. Экспонента с мнимым показателем, входящая в это слагаемое, сократится с экспонентой, входящей в уравнение для амплитуды функции с большей энергией (см. ниже) – именно в этом смысл «резонансности».

$$\vec{p}_v = e\vec{r}C_1^* C_2 \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}. \quad (11)$$

Усредним эту величину на некотором шаре объема V_A .

$$\langle \vec{p}_v \rangle = eC_1^* C_2 e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} \frac{\iiint \vec{r} \psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r}) dV}{V_A} = eC_1^* C_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \frac{\vec{r}_{12}}{V_A}. \quad (12)$$

Обратим внимание – в числителе дроби стоит матричный элемент координаты (радиус-вектора). Сравним исходную формулу (12) с выражением (6), считая, что ось z сонаправлена с направлением матричного элемента радиус-вектора. Тогда

$$P_0(t) = eC_1^* C_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \frac{|\vec{r}_{12}|}{V_A}.$$

Запишем с учетом всего этого выражение для векторного потенциала внутри шара (обратим внимание – объем шара сократится):

$$\vec{A} = \frac{2(\omega_1 - \omega_2)^2}{3c^2} eC_1^* C_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \vec{r}_{12} = \vec{e}_0 \frac{2(\omega_1 - \omega_2)^2}{3c^2} eC_1^* C_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} |\vec{r}_{12}|. \quad (13)$$

Здесь единичный вектор \vec{e}_0 совпадает по направлению с матричным элементом радиус-вектора.

Вычислим электрическое поле внутри шара:

$$\vec{E} = -\vec{e}_0 \frac{2i(\omega_1 - \omega_2)^3}{3c^3} eC_1^* C_2 e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} |\vec{r}_{12}| = -\vec{e}_0 \frac{2i(\omega_1 - \omega_2)^3}{3c^3} eC_1^* C_2 e^{i\omega_2 t} |\vec{r}_{12}|. \quad (14)$$

3

Вернемся к интегро-дифференциальному уравнению (1). Попробуем получить его приближенное решение, учитывая наличие лишь двух невозмущенных функций (невозмущенный случай – это отбрасывание интегральных слагаемых, уравнение тогда превращается в обычное уравнение Шредингера).

Если частота перехода между соответствующими уровнями невелика (и переменное поле однородно на масштабе атома), то можно заменить уравнение с векторным потенциалом на уравнение со скалярным потенциалом.

$$\varphi = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \vec{r}. \quad (15)$$

Уравнение (3) тогда можно заменить на такое:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi + \frac{e}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \vec{r} \psi = \hat{H}_0 \psi - e\vec{E}\vec{r}\psi. \quad (16)$$

Напомним – векторный потенциал (и электрическое поле) выражаются через волновую функцию (см. выше).

Решение ищется в следующем виде:

$$\psi = C_1(t) e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} \psi_1(\vec{r}) + C_2(t) e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \psi_2(\vec{r}). \quad (17)$$

С учетом этого можно получить следующую систему из двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \frac{e}{i\hbar c} C_1 \int \psi_1^* (\vec{r} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) \psi_1 dV + \frac{e}{i\hbar c} C_2 e^{i\omega_2 t} \int \psi_1^* (\vec{r} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) \psi_2 dV, \\ \frac{dC_2}{dt} = \frac{e}{i\hbar c} C_1 e^{-i\omega_2 t} \int \psi_2^* (\vec{r} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) \psi_1 dV + \frac{e}{i\hbar c} C_2 \int \psi_2^* (\vec{r} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}) \psi_2 dV. \end{cases} \quad (18)$$

Так как при введении замены (3) на (16) предполагается, что векторный потенциал не зависит от пространственных координат, эту систему можно записать и так:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \frac{e}{i\hbar c} C_1 \vec{r}_{11} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{e}{i\hbar c} C_2 e^{i\omega_2 t} \vec{r}_{12} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \\ \frac{dC_2}{dt} = \frac{e}{i\hbar c} C_1 e^{-i\omega_2 t} \vec{r}_{21} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{e}{i\hbar c} C_2 \vec{r}_{22} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \end{cases} \quad (19)$$

Преобразуем второе уравнение системы (19), вводя в него напряженность электрического поля и считая, что симметричный матричный элемент радиус-вектора равен 0:

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{e}{i\hbar} C_1 e^{-i\omega_2 t} \vec{r}_{21} \vec{E}. \quad (20)$$

Подставим сюда электрическое поле, определяемое формулой (14). Получим

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{e}{i\hbar} C_1 e^{-i\omega_2 t} \vec{r}_{21} (-1)\vec{e}_0 \frac{2i(\omega_1 - \omega_2)^3}{3c^3} eC_1^* C_2 e^{i\omega_2 t} |\vec{r}_{12}|.$$

Если считать, что частота второго состояния больше частоты первого состояния (и что $\vec{r}_{12} = \vec{r}_{21}$),

$$\frac{dC_2}{dt} = -e^2 \frac{2(\omega_2 - \omega_1)^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{21}|^2 |C_1|^2 C_2.$$

Для амплитуды первого состояния можно получить следующее уравнение:

$$\frac{dC_1}{dt} = e^2 \frac{2(\omega_2 - \omega_1)^3}{3\hbar c^3} |\vec{r}_{21}|^2 |C_2|^2 C_1$$

(уточню – для этого в выражении (10) нужно в качестве резонансного оставить первое слагаемое).

Итак, нами получена следующая нелинейная система уравнений для амплитуд:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \gamma C_2^2 C_1, \\ \frac{dC_2}{dt} = -\gamma C_1^2 C_2. \end{cases} \quad (21)$$

Здесь

$$\gamma = \frac{2e^2}{3c^3 \hbar} \omega_{21}^3 |\vec{r}_{21}|^2.$$

Это есть коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения, деленный на 2.

4

Займемся решением системы (21). Запишем первое уравнение с учетом условия нормировки, следующего из этой системы:

$$\frac{dC_1}{dt} = \gamma(1 - |C_1|^2)C_1. \quad (22)$$

Запишем комплексное число C_1 в экспоненциальной форме:

$$C_1 = S_1 e^{i\varphi_1}, \quad S_1 = |S_1|. \quad (23)$$

Уравнение (22) можно записать так:

$$\frac{dC_1}{(1 - |C_1|^2)C_1} = \gamma dt.$$

Или же, используя экспоненциальную форму (23):

$$\begin{aligned} \frac{dS_1 e^{i\varphi_1}}{(1 - S_1^2)S_1 e^{i\varphi_1}} + i \frac{S_1 e^{i\varphi_1} d\varphi_1}{(1 - S_1^2)S_1 e^{i\varphi_1}} &= \gamma dt, \\ \frac{dS_1}{(1 - S_1^2)S_1} + \frac{id\varphi_1}{(1 - S_1^2)} &= \gamma dt. \end{aligned} \quad (24)$$

Запишем реальную часть уравнения (24).

$$\frac{dS_1}{(1 - S_1^2)S_1} = \gamma dt.$$

Его решение:

$$S_1 = |C_1| = \frac{\sqrt{B} e^{\gamma t}}{\sqrt{1 + B e^{2\gamma t}}}. \quad (25)$$

Теперь – мнимая часть уравнения (24):

$$\frac{id\varphi_1}{(1 - S_1^2)} = 0.$$

Из этого следует, что фаза φ_1 является константой.

Итак,

$$C_1 = e^{i\varphi_1} \frac{\sqrt{B}e^{\gamma t}}{\sqrt{1 + Be^{2\gamma t}}}. \quad (26)$$

Здесь B и φ_1 - произвольные константы.

Аналогично можно найти решение для C_2 .

$$C_2 = \frac{e^{i\varphi_2}}{\sqrt{1 + Be^{2\gamma t}}} = \frac{e^{i\varphi_2}}{\sqrt{B}} \frac{e^{-\gamma t}}{\sqrt{1 + \frac{1}{B}e^{-2\gamma t}}}. \quad (27)$$

Величина B здесь та же самая, а фаза – другая.

5

Вычислим теперь плотность тока 2-уровневой системы (она находится как производная по времени от плотности дипольного момента). Будем считать, что амплитуды C_i меняются плавно, их производными по времени будем пренебрегать.

$$\begin{aligned} \vec{j} &= e\vec{r}C_2^*(t)C_1(t)\psi_2^*(\vec{r})\psi_1(\vec{r})i\omega_{21}e^{i\omega_{21}t} - e\vec{r}C_1^*(t)C_2(t)\psi_1^*(\vec{r})\psi_2(\vec{r})i\omega_{21}e^{-i\omega_{21}t} = \\ &= i\omega_{21}e\vec{r}(C_2^*(t)C_1(t)\psi_2^*\psi_1e^{i\omega_{21}t} - C_1^*(t)C_2(t)\psi_1^*\psi_2e^{-i\omega_{21}t}). \end{aligned}$$

Если волновые функции – действительные, то

$$\vec{j} = i\omega_{21}e\vec{r}\psi_1\psi_2(C_2^*(t)C_1(t)e^{i\omega_{21}t} - C_1^*(t)C_2(t)e^{-i\omega_{21}t}).$$

Подставим найденные нами выше значения для C_i .

$$\vec{j} = -2\omega_{21}e\vec{r}\psi_1(\vec{r})\psi_2(\vec{r})\frac{\sqrt{B}e^{\gamma t}}{1 + Be^{2\gamma t}}\sin(\omega_{21}t + \varphi_1 - \varphi_2).$$

Если проинтегрировать это выражение по пространству (занятому атомом), мы получим

$$\langle \vec{j} \rangle = -2\omega_{21}e\vec{r}_{12}\frac{\sqrt{B}e^{\gamma t}}{1 + Be^{2\gamma t}}\sin(\omega_{21}t + \varphi_1 - \varphi_2).$$

Произвольная константа B сдвигает функцию тока вдоль оси времени. И, соответственно, определяет момент, в который колоколообразная функция

$$\frac{\sqrt{B}e^{\gamma t}}{1 + Be^{2\gamma t}}$$

достигнет максимума. Произвольные константы φ_1, φ_2 определяют фазу колебаний тока.

Естественно считать, что у разных атомов, распределенных по пространству, эти константы являются случайными величинами.

Список литературы:

- 1) Лоудон Р. «Квантовая теория света», М. «Мир» 1976
- 2) Джексон Дж. «Классическая электродинамика», М «Мир» 1965 с.636-638
- 3) Зоммерфельд А. «Электродинамика», М «Издательство иностранной литературы» 1958
- 4) Тамм И.Е. «Основы теории электричества», М. “Наука” 1973.