ЛЕКЦИЯ #07
НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ - 6
ЛИНЕЙНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ – 3

TEST 03

§ 7.1 Поглощение при переходах в квазиконтинууме: хаотическая система в гармоническом поле

◆ Формула

$$\boxed{Q = \frac{\omega}{2}\chi''(\omega)\mathcal{E}^2} \tag{6.20}$$

позволяет рассчитать поляризуемость системы с квазинепрерывным спектром в условиях, когда гармоническое внешнее поле достаточно сильно, чтобы возник квазиконтинуум. Пусть $|n\rangle$ - высоковозбужденное состояние такое, что оба резонансных значения энергии $E_{k\pm} = E_n \pm \hbar\omega$ принадлежат области плотного дискретного спектра. Скорость изменения энергии системы может быть записана в виде

$$Q = \hbar\omega\left(\dot{W}_+ - \dot{W}_-\right), \tag{1}$$

где скорости переходов с увеличением ($\dot{W}_+$) и уменьшением ($\dot{W}_-$) энергии определяются золотым правилом Ферми (см. §3.2):

$$\dot{W}_\pm = \frac{2\pi}{\hbar}\cdot\frac{e^2\mathcal{E}^2}{4}\left|x_{nk}\right|^2\rho\left(E_{k\pm}\right), \tag{2}$$

где $\rho\left(E_{k\pm}\right)$ есть плотность уровней системы вблизи конечных состояний.

◆ Если классическое движение системы является хаотическим, то спектральная плотность $S_x(E,\omega)$ координаты x классической системы в состоянии с энергией E будет непрерывной функцией частоты ω (что на спектральном языке отражает наличие перемешивания: см. курс NLD). Квантовым аналогом этой непрерывности является отсутствие правил отбора, облегчающее возникновение квазиконтинуума. Матричные элементы x_{nk} квантовых хаотических систем нерегулярно зависят от индекса k и могут описываться как случайные величины. Входящее в формулы (2) среднее значение квадрата $\overline{\left|x_{nk}\right|^2}$ матричных элементов резонансных переходов выражается через классический спектр мощности $S_x(E,\omega)$ так [FP86, W87]:

$$\overline{\left|x_{nk}\right|^2} \approx \frac{S_x(E,\omega)}{\hbar\rho(E)} \tag{3}$$

[FP86] - Feingold M., Peres A.
Distribution of matrix elements of chaotic systems
Phys. Rev. A, 1986, vol.34, n. 1, pp. 591-5.

[W87] - Wilkinson M.
A semiclassical sum rule for matrix elements of classically chaotic systems
J. Phys. A Math. Gen. 1987, vol. 20, n. 9, pp. 2415-23.

Для энергии E, входящей в (2), следует брать интерполяционное значение

$$\overline{E}_{\pm} = \frac{E_n \pm E_{k\pm}}{2} = E_n \pm \frac{\hbar\omega}{2} \tag{4}$$

(ср. выбор средней энергии перехода $\overline{E}$ в §6.2). Из формул (1), (2), (3) и (4) получаем:

$$Q = \frac{\pi}{2}\omega^2 e^2 \mathcal{E}^2 \left(\frac{dS_x}{dE} + S_x \frac{d\ln\rho}{dE} \right). \tag{5}$$

Отсюда с помощью формулы (6.20) находим мнимую часть поляризуемости:

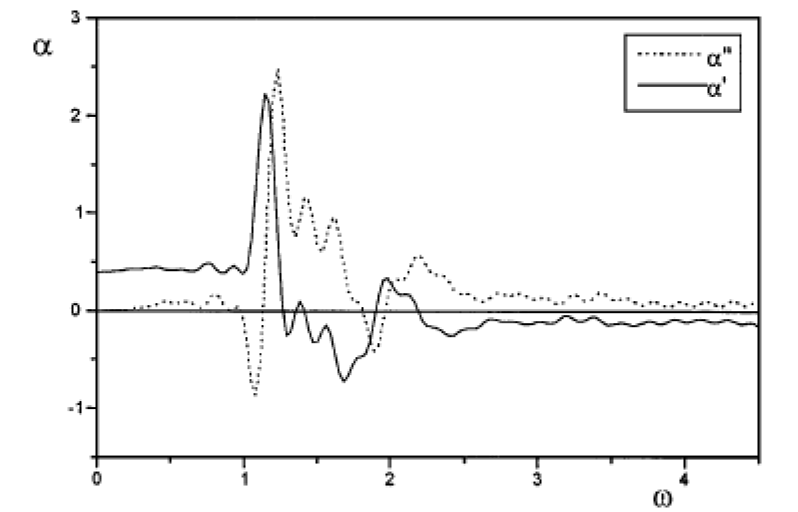
$$\boxed{\chi''(\omega) = \frac{\pi\omega e^2}{\rho} \frac{d}{dE}(S_x \rho).} \tag{6}$$

Существенно, что найденная мнимая часть поляризуемости является классической величиной - не содержит постоянной Планка $\hbar$.

Действительная часть поляризуемости может быть найдена из (6) с помощью дисперсионного соотношения Крамерса - Кронига,

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega}. \tag{7}$$

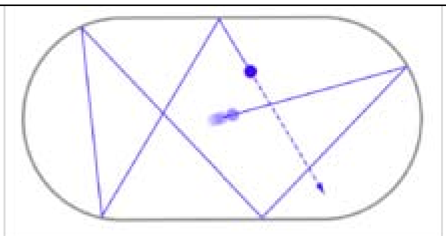
Типичные функции $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$ показаны на следующем рисунке.



Зависимость от частоты действительной (α', сплошная линия) и мнимой (α'', штриховая линия) частей восприимчивости модели Палена – Эдмондса с хаотическим движением при энергии $E = 16$.

Отметим, что определенная формулой (6) мнимая часть восприимчивости может на некоторых частотах принимать отрицательные значения: при определенных условиях энергия системы под действием внешнего гармонического поля может уменьшаться. На приведенном рисунке области отрицательного поглощения расположены при $\omega \approx 1$ и $\omega \approx 2$.

Существование областей отрицательного поглощения может вызвать законные сомнения, так как численное дифференцирование – весьма ненадежная операция. Докажем, однако, что по крайней мере для одного класса хаотических систем – биллиардов (систем, в которых точка свободно движется в двумерной области, ограниченной жесткими стенками, отражаясь от них по закону «угол падения равен углу отражения») отрицательное поглощение имеет место с необходимостью.



Траектория частицы в биллиарде «стадион» (граница – две полуокружности одинакового радиуса, сопряженные отрезками параллельных прямых).

В двумерном случае плотность состояний не зависит от энергии – это есть константа, пропорциональная площади биллиарда:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi}\frac{mS}{\hbar^2}. \tag{8}$$

Тогда формулу для восприимчивости можно переписать в виде

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi\omega e^2}{\rho}\frac{d}{dE}(S_x\rho) = \pi e^2\omega\frac{dS_x}{dE}. \tag{9}$$

Поделим обе части этого выражения на ω и проинтегрируем по частоте:

$$\int_0^\infty \frac{\chi''(\omega)}{\omega}d\omega = \frac{\pi}{2}e^2\frac{d}{dE}\int_{-\infty}^{\infty} S_x(E,\omega)d\omega \tag{10}$$

(в правом интеграле изменен нижний предел интегрирования – на основе четности функции). Учитывая, что спектр мощности и корреляционная функции связаны фурье-преобразованием, можем записать

$$B_x(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S_x(\omega)e^{i\omega\tau}d\omega. \tag{11}$$

При $\tau = 0$ в правой части (11) стоит нужный нам интеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S_x(\omega)\,d\omega = B_x(0) = \overline{x^2} - \overline{x}^2 = \Delta x \tag{12}$$

Он равен дисперсии (активной) координаты. Но при движении в биллиарде форма траектории и все ее геометрические характеристики вовсе не зависят от энергии: $\Delta x = \mathrm{const}$, а потому правая часть равенства (10) обращается в ноль, и мы имеем

$$\int_0^{\infty} \frac{\chi''(\omega)}{\omega}\,d\omega = 0\,. \tag{13}$$

Такое равенство возможно или при $\chi''(\omega) \equiv 0$, или при существовании областей, где $\chi''(\omega) < 0$.

§ 7.2 Возбуждение колебаний многоатомных молекул

◆ Применим полученные результаты к описанию возбуждения колебаний многоатомных молекул низкочастотным (инфракрасным) полем, частота которого порядка колебательных частот молекулы. Для N-атомной молекулы число колебательных степеней свободы равно $K = 3N - 6$. Считая все колебательные частоты одинаковыми, опишем молекулу моделью K-мерного изотропного осциллятора с (колебательной) частотой ω_v. По квазиклассической оценке (*формула Вейля,* [ЛЛIII, §48]) число состояний $\mathcal{N}(E)$ с энергией, не превосходящей E, есть

$$\mathcal{N}(E) = \frac{\mathrm{V}(E)}{(2\pi\hbar)^d}, \tag{14}$$

где d есть число степеней свободы системы, а $\mathrm{V}(E)$ есть фазовый объем, доступный системе при $H(\vec{p},\vec{q}) \le E$.

Для выбранной модели значение $\mathrm{V}(E)$ равно объему $2K$-мерной сферы радиуса $\sqrt{2E/\omega_v}$:

$$\mathrm{V}(E) = \frac{(2\pi)^K}{K!}\left(\frac{E}{\omega_v}\right)^K. \tag{15}$$

Отсюда для плотности уровней имеем

$$\rho(E) = \frac{1}{E}\left(\frac{E}{\hbar\omega_v}\right)^K \cdot \frac{1}{(K-1)!}. \tag{16}$$

Типичные значения колебательных частот молекул лежат в диапазоне от $2 \cdot 10^{13}\,\text{с}^{-1}$ до $2 \cdot 10^{14}\,\text{с}^{-1}$. Для дальнейших оценок примем $\omega_v = 6.3 \cdot 10^{13}\,\text{с}^{-1}$. Рассмотрим систему в состоянии с энергией $E = \hbar\omega_s = 1.16$ эВ (примерно вдвое меньшей энергии диссоциации молекулы) и найдем условия возникновения квазиконтинуума в окрестности этого состояния. Эффективное колебательное квантовое число $n_v = E/\hbar\omega_v = 28$. Тогда из (16) получаются следующие значения спектрального расстояния $\delta = \left(\hbar\rho(E)\right)^{-1}$ между соседними уровнями:

Таблица 1

N	$\delta,\ c^{-1}$
3	$1.6 \cdot 10^{11}$
4	$4.5 \cdot 10^{8}$
5	$6.7 \cdot 10^{6}$
6	$3.0 \cdot 10^{5}$

Таким образом, при $N \geq 5$ спектральное расстояние δ между соседними уровнями многоатомной молекулы оказывается меньше, чем даже ширина спектральной линии стандартного лазера, $\Delta\omega \sim 10^{8}\ c^{-1}$.

Для возникновения квазиконтинуума недостаточно высокой плотности состояний: нужна высокая плотность состояний с существенными матричными элементами. Практически это эквивалентно требованию хаотичности движения классического аналога.

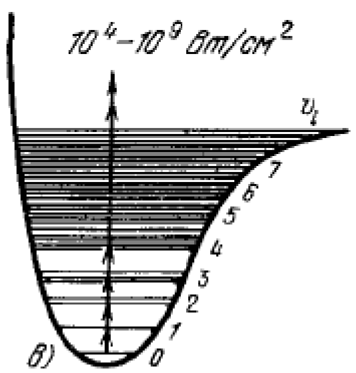


Схема возбуждения включает два этапа – на первом система достигает границы квазиконтинуума за счет одновременного поглощения 3 – 5 квантов, на втором идут однофотонные резонансные процессы поглощения в квазиконтинууме.

Для нелинейных осцилляторов в области сплошной хаотичности средняя частота движения и ширина спектра имеют один порядок величины; обозначим его характерной частотой Ω (см. курс NLD). Максимальная спектральная плотность координаты

$$\max S_x \sim \left\langle x^2 \right\rangle \Omega^{-1}, \qquad (17)$$

где $\langle x^2 \rangle$ - средний квадрат смещения частицы от положения равновесия. Для N-атомной молекулы с энергией E величину $\langle x^2 \rangle$ можно оценить по теореме о равнораспределении энергии:

$$M\langle x^2 \rangle \Omega^2 \sim \frac{E}{K}, \qquad (18)$$

где M - эффективная масса, K - число колебательных степеней свободы. Принимая, как и выше, $E = 1.16\ эВ$, $\Omega = \omega_v = 6.3 \cdot 10^{13}\ c^{-1}$, получаем $S_x \sim K^{-1} \cdot 1.7 \cdot 10^{-31}\ см^2\ c$. Условие возникновения квазиконтинуума дает значение порога

$$\mathcal{E}_{qc} = \frac{\hbar}{e}\sqrt{\frac{\delta}{S_x}} \approx 5.3 \cdot 10^{-3}\sqrt{\delta K}\ Гс, \qquad (19)$$

где δ - спектральное расстояние между уровнями (в c^{-1}). Используя значения δ из табл. 1, получаем для молекул с различными числами атомов N следующие значения напряженности $\mathcal{E}_{qc}$ электрического поля излучения и его интенсивности I_{qc}, соответствующие порогу возникновения квазиконтинуума:

Таблица 2

N	$\mathcal{E}_{qc}$, $Гс$	I_{qc}, $Вт\ см^{-2}$
3	$3.7 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^9$
4	$2.7 \cdot 10^2$	$9.0 \cdot 10^6$
5	41	$2.0 \cdot 10^4$
6	10	$1.2 \cdot 10^4$

В экспериментах [ЛМ81] возбуждение молекул с $N = 4...12$ в колебательный квазиконтинуум наблюдалось при интенсивностях ИК излучения $I = 10^4...10^9\ Вт\ см^{-2}$.

[ЛМ81] - Летохов В.С., Макаров А.А.
Многоатомные молекулы в сильном инфракрасном поле.
УФН, 1981, т. 134, вып. 1, с. 45-91.

◆ Эксперименты показали, что основной механизм поглощения энергии многоатомной молекулой в поле ИК излучения состоит в резонансных однофотонных переходах в квазиконтинууме: для диссоциации молекулы важна величина плотности энергии лазерного импульса (fluence)

$$\Phi = \int I(t)\,dt. \qquad (20)$$

Получим оценку пороговой величины Φ^*. Примем для энергии диссоциации значение $E_D = 2.32эВ = 56\hbar\omega_v$. Пренебрежем зависимостью спектра мощности координаты $S_x\left(E,\omega\right)$ от энергии. Тогда весь эффект поглощения будет обусловлен ростом плотности состояний (см. (5)). Используя (16), можем записать

$$\frac{\rho'}{\rho}=\left(K-1\right)\frac{1}{E}\approx\frac{2K}{E_D}. \tag{21}$$

Тогда для скорости поглощения энергии имеем

$$Q=\frac{\pi}{2}\omega^2 e^2 \mathcal{E}^2 S_x\frac{2K}{E_D}. \tag{22}$$

а поглощенная за время длительности импульса τ энергия есть

$$\Delta E=Q\tau=\frac{8\pi^2\omega_v^2 e^2 S_x K}{cE_D}\Phi . \tag{23}$$

Из (17) и (18) получаем для спектральной плотности оценку

$$S_x\approx\frac{E}{KM\omega_v^3}. \tag{24}$$

Тогда поглощенная энергия есть

$$\Delta E=8\pi^2\frac{e^2}{cM\omega_v}\Phi . \tag{25}$$

Приравнивая эту величину энергии диссоциации, находим

$$\Phi^*=\frac{1}{8\pi^2}\frac{cM\omega_v}{e^2}E_D. \tag{26}$$

При выбранном значении ω_v и E_D, полагая $M=3.2\cdot10^{-23}$ *г* (что соответствует $A\approx20$), получаем $\Phi^*=1.2$ Дж см$^{-2}$. Для диссоциации молекулы SF_6 экспериментальный порог $\Phi^*=2.0$ Дж см$^{-2}$ [ЛМ81, с. 77].

§ 7.3 Энергетическая диффузия

◆ Даже в том случае, когда скорости переходов вверх и вниз по спектру равны, энергия системы не остается неизменной: распределение по энергии со временем уширяется. Для простейшей модели с $\dot W_+=\dot W_-=\Gamma$ при точно определенном начальном значении энергии ее дисперсия $\Delta E=\overline{E^2}-\overline{E}^2$ меняется на малых временах по закону

$$\Delta E\approx2\hbar^2\omega^2\Gamma t \tag{27}$$

Закон изменения, при котором дисперсия величины растет пропорционально времени, называется диффузионным, а потому и сам процесс уширения распределения системы по энергии называется *энергетической диффузией*. Отношение $\Delta E/2t = D$ называется *коэффициентом энергетической диффузии*.

☆ Для простейшей модели энергетической диффузии, заданной системой уравнений для вероятностей $w_n(t)$ нахождения системы на n-м уровне

$$\dot{w}_n = -2\Gamma w_n + \Gamma\left(w_{n+1} + w_{n-1}\right) \text{ при всех } n \text{ от } -\infty \text{ до } +\infty \tag{28}$$

с начальным условием $w_n(0) = \delta_{n0}$ найти точное решение для всех $w_n(t)$. Найти закон поведения дисперсии энергии ΔE при $\Gamma t \gg 1$ и асимптотику функции $w_0(t)$ в этой области.

◆ Если функцию распределения по энергии $w(E,t)$ можно считать гладкой, то из уравнения, описывающего баланс вероятностей при заданной энергии с учетом однофотонных переходов,

$$\frac{dw(E)}{dt} = -w(E)\left(\dot{W}_+ + \dot{W}_-\right) + w(E+\hbar\omega)\dot{W}_+ + w(E-\hbar\omega)\dot{W}_-, \tag{29}$$

можно получить описывающее энергетическую диффузию уравнение в частных производных. Раскладывая функцию $w(E)$ в ряд Тейлора до квадратичных по $\hbar$ членов и используя вытекающие из (2) и (4) выражения

$$W_\pm(E) = \frac{2\pi}{\hbar^2}\cdot\frac{e^2\mathcal{E}^2}{4}\left[S \pm \frac{\hbar\omega}{2}\left(S' + S\frac{\rho'}{\rho}\right)\right], \tag{30}$$

из (29) получаем уравнение энергетической диффузии,

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial E}(Aw) - \frac{\partial}{\partial E}\left(D\frac{\partial w}{\partial E}\right) = 0}, \tag{31}$$

где коэффициенты сноса A и диффузии D даются выражениями

$$A = \frac{\pi}{2}\omega^2 e^2\mathcal{E}^2 S\frac{\rho'}{\rho}, \qquad D = \frac{\pi}{2}\omega^2 e^2\mathcal{E}^2 S. \tag{32}$$

Существенно, что формулы (32) - так же, как и формулы (5) и (6) - не содержат постоянной Планка $\hbar$.

EOL ☯