Сентябрь 1993 г. **Том 163, № 9**

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

МНИМОЕ ВРЕМЯ И МЕТОД ЛАНДАУ ВЫЧИСЛЕНИЯ КВАЗИКЛАССИЧЕСКИХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.Е. Никитин, Л.П. Питаевский

(Институт химической физики им, Н.Н. Семенова РАН, Москва, Израильский технологический институт, Хайфа, Институт физических проблем им. П.Л, Капицы РАН, Москва)

(*Статья поступила 28.06.93 г.*)

В целом ряде задач квантовой механики, в особенности в задачах квантовой химии, возникает проблема вычисления матричных элементов некоторой физической величины f между состояниями, которые могут быть описаны квазиклассически. (Для простоты мы будем иметь в виду одномерный случай и считать, что f есть просто функция координат $f(x)$.)

Эта проблема является в действительности более трудной, чем может показаться с первого взгляда. Дело в том, что при достаточно большой разности между энергиями начального и конечного состояний, матричный элемент оказывается экспоненциально малым. Сами же квазиклассические волновые функции в классически доступной области не малы и экспоненциальная малость интеграла возникает как следствие быстрых осцилляции подынтегрального выражения. При этом даже относительно малое отличие квазиклассических волновых функций от точных может привести к большой ошибке в матричном элементе. Мало того, значительный вклад в интеграл вносит область вблизи точки поворота, где асимптотическое квазиклассическое выражение волновой функции неприменимо.

Ситуация оказывается относительно простой в том случае, когда энергии начального и конечного состояний настолько близки, что согласно общему принципу соответствия между классической и квантовой механикой матричный элемент оказывается равным компоненте Фурье по времени соответствующей классической величины $f[x(t)]$ с частотой, равной "частоте перехода":

$$f_{12} \approx \int f[x(t)] \exp(-i\omega_{21}t)\mathrm{d}t, \qquad \hbar\omega_{21} = E_2 - E_1. \tag{1}$$

При этом разность энергий может быть еще достаточно большой, чтобы компонента Фурье (а следовательно, и матричный элемент) была экспоненциально малой.

В этом случае компоненту Фурье можно оценить, сместив контур интегрирования по времени в верхнюю полуплоскость комплексного переменного t. (Здесь и в дальнейшем предполагаем для определенности, что $E_2 > E_1$.) Такое смещение ограничивается необходимостью обходить особые точки. В результате с экспоненциальной точностью матричный элемент можно оценить как [1]

$$f_{12} \sim \exp(-i\omega_{21}t_c), \tag{2}$$

где t_c — ближайшая к вещественной оси особая точка подынтегрального выражения (1). Для оценки интеграла по модулю достаточно, конечно, знать мнимую часть t_c, $|f_{12}| \sim \exp(-\omega_{21} \operatorname{Im} t_c)$.

Если, как это часто бывает, функция $f(x)$ особенностей не имеет, особенности указанного выражения определяются особенностями потенциальной энергии $U(x)$. Тогда t_c представляет собой "комплексное время", за которое частица достигает особую точку x_c потенциальной энергии:

$$t_c = \int_{x_0}^{x_c} \left[\frac{m}{2(E - U(x))}\right]^{1/2} \mathrm{d}x = \int_{x_0}^{x_c} \frac{\mathrm{d}x}{v(x)}; \tag{3}$$

здесь $v(x)$ — скорость частицы; в качестве E в формуле можно взять любое из близких значений E_2 или E_1.

Типичным является случай, когда x_c находится при вещественных значениях x, но в классически запрещенной области. (При этом в качестве нижнего предела интегрирования x_0 можно взять любую точку в классически разрешенной области; мнимая часть интеграла от этого выбора, очевидно, не зависит.) Тогда оценка (2), (3) требует аналитического продолжения потенциальной энергии в эту область. Эта процедура может оказаться достаточно неприятной при численных расчетах, если, например, потенциальная энергия также задана численно. Обычно, однако, в аналитическом продолжении нет необходимости. Современные численные методы фурье-анализа позволяют вычислить интеграл (1) непосредственно с необходимой точностью, не прибегая к предварительному аналитическому упрощению выражения (1) с помощью (2). (Разумеется, при этом требуется достаточно точное задание потенциала $U(x)$.)

С другой стороны, согласно (2) зависимость интеграла (10) от ω_{21} должна быть экспоненциальной. Найдя эту зависимость в достаточно широком интервале изменения ω_{21}, мы можем подогнать полученные значения f_{12} под формулу (2) и определить таким образом комплексное время t_c как функцию от E. Можно сказать, что достаточно аккуратным вычислением интеграла (1) мы и произвели необходимое аналитическое продолжение на комплексные значения времени. Подчеркнем в связи с этим то тривиальное, но важное обстоятельство, что для нахождения $t_c(E)$ этим способом необходимо знать потенциальную энергию $U(x)$ только в классически разрешенной (при энергии E) области значений координат.

Отметим теперь, что предельная формула (2) для матричного элемента справедлива при условиях:

$$E_2, E_1 \gg |E_2 - E_1| \gg \hbar/t_c. \tag{4}$$

Отказ от левого неравенства усложняет задачу драматически, поскольку теперь вычисление матричного элемента уже не сводится к вычислению компоненты Фурье.

Цель предлагаемой заметки состоит в том, чтобы показать, что при сохранении правого неравенства, т.е. в условиях, когда матричный элемент является экспоненциально малым, для его оценки с экспоненциальной точностью достаточно вычислить компоненту Фурье классической величины в интервале энергий между E_1 и E_2 [2, 3].

Задача об оценке f_{12} при таких условиях была в общем виде решена Ландау в 1932 г. [4], но достаточно подробный вывод результата был опубликован только в "Квантовой механике" Ландау и Лифшица; см. [5], § 51. (Достаточно полное обоснование результата Ландау приводит к интересным математическим проблемам. Некоторые из них обсуждаются в [6].)

Полученное Ландау выражение для матричного элемента имеет вид

$$|f_{12}| \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{Im}\left\{\int\limits_{x_0}^{x_c}[2m(E_2-U)]^{1/2}\mathrm{d}x - \int\limits_{x_0}^{x_c}[2m(E_1-U)]^{1/2}\mathrm{d}x\right\}\right]. \tag{5}$$

Заметим, что матричный элемент (5) разбивается на произведение двух множителей. Один из них экспоненциально велик, а другой экспоненциально мал. Произведение же в целом экспоненциально мало. (Квадратные корни в запрещенной области должны пониматься как положительные.)

Выражение (5) можно переписать в виде:

$$|f_{12}| \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{Im}\,(S(x_c, x_0, E_2) - S(x_c, x_0, E_1))\right], \tag{6}$$

где $S(x_c, x_0, E)$ — укороченное действие, вычисленное по классической траектории с энергией E, соединяющей точки x_0 и x_c. Поскольку точка x_c лежит в классически запрещенной области, время, соответствующее движению по таким траекториям, оказывается комплексным.

Выражение (6) имеет простое физическое истолкование, как переход из состояния 1 в состояние 2 через точку x_c, в которой ввиду бесконечности потенциальной энергии U, разница между энергиями E_2 и E_1 несущественна, так что классический переход становится возможным. Аналогичное выражение можно записать и для системы с несколькими степенями свободы, хотя обоснование такого формального выражения требует в каждом конкретном случае дополнительных рассуждений.

Центральным для настоящей заметки является замечание, что время движения между конечными точками траектории равно производной укороченного действия по энергии (см. [7], § 44, уравнение (44, 11)). Это утверждение справедливо, разумеется, и для движения с "комплексным временем" в классически недоступной области. Таким образом,

$$t_c(E) = \frac{\partial S(x_c, x_0, E)}{\partial E}. \tag{7}$$

Проинтегрировав это равенство по энергии от E_1 до E_2, получаем

$$\int\limits_{E_1}^{E_2} t_c(E)\mathrm{d}E = S(x_c, x_0, E_2) - S(x_c, x_0, E_1),$$

т.е. как раз выражение, определяющее показатель экспоненты в (6). Это позволяет окончательно переписать квазиклассический матричный элемент в приближении Ландау как

$$|f_{12}| \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\,\mathrm{Im}\int_{E_1}^{E_2} t_c(E)\,\mathrm{d}E\right]. \qquad (8)$$

Формула (8) решает, в принципе, поставленную нами задачу выразить матричный элемент в приближении Ландау через классические компоненты Фурье, так как величину t_c можно определить согласно (2), если известна зависимость этих компонент от частоты. Метод открывает удобный способ численного определения матричного элемента Ландау, поскольку, как уже говорилось, современные программы численных расчетов позволяют вычислять компоненту Фурье с высокой точностью. Интегрирование же по энергии в (8) не представляет никаких трудностей. При малой разности $E_2 - E_1$ выражение (8) естественным образом переходит в (2).

Формула (8) определяет матричный элемент с экспоненциальной точностью. Что касается предэкспоненциального фактора, то ввиду его слабой зависимости от частоты перехода, его можно принять равным значению, которое он имеет для компоненты Фурье при "средней" энергии $(E_2 + E_1)/2$.

Отметим также: из сказанного хорошо видно, что матричный элемент в приближении Ландау вместе с соответствующими компонентами Фурье зависит лишь от значений потенциала в классически разрешенной (для большей энергии E_2) области. Матричный элемент не изменится, если мы изменим ход потенциала в запрещенной области. (При этом потенциал, конечно, станет неаналитическим.) Это, впрочем, можно понять и из вывода Ландау, поскольку он использует аналитическое продолжение потенциала из разрешенной области в запрещенную (а не сам потенциал в запрещенной области).

Один из авторов (Л.П.) благодарен Израильскому технологическому институту, чье гостеприимство сделало возможным написание работы [3] и настоящей заметки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Landau L., Teller E.* Phys. Zs. Sow. 1936, **10,** 34; *Ландау Л.Д.* Собрание трудов. Статья 21. М., Наука, 1969. Т. 1. С. 181.
2. *Nikitin E.E., Noda C., Zare R.N.* J. Chem. Phys. 1993. **98**, 47.
3. *Nikitin E.E., Pitaevskii L.P.,* Preprint. 1993.
4. *Landau L.* Phys. Zs. Sow. 1932, **1**, 1; *Ландау Л.Д.* Собрание трудов. Статья 6. М., Наука, 1969. Т. 1. С. 71.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М., Наука, 1989.
6. *Nikitin E.E.* — Mode Selective Chemistry, Amsterdam, Kluwer Academic Publ. 1991. P. 401.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М., Наука, 1988.