

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

## О временах релаксации

В.Л. Вакс, В.В. Митюгов

*Обсуждаются физические предпосылки соотношения  $T_2 = 2T_1$  между временами поперечной и продольной релаксации в атомно-молекулярной спектроскопии.*

PACS numbers: 02.90.+p, 32.70.-n, 33.70.-w, 42.50.Ct

В сравнительно недавней статье [1] нами получено соотношение  $T_2 = 2T_1$  для характерных времен "продольной" релаксации диагональных элементов матрицы плотности  $T_1$  и "поперечной" релаксации недиагональных элементов матрицы плотности квантовой системы с двумя невырожденными энергетическими уровнями  $T_2$  (см. [2]). Времена  $T_1$  и  $T_2$  описывают соответственно свободную релаксацию разности населенностей уровней к равновесному значению и поляризации к нулевому значению. Расчет проведен на двух точно решаемых моделях столкновительной и полевой релаксации для предельного случая слабых релаксационных возмущений.

Этот почти очевидный результат оказался в противоречии с широко распространенным в литературе убеждением, что эталонным для простейших физических ситуаций, своего рода "нулевым приближением" при анализе более сложных спектроскопических моделей, является соотношение  $T_1 = T_2$ . Именно этот случай наиболее часто разбирается в иллюстративных целях [3], используется для получения различных оценок.

Вопрос далеко не праздный. При анализе экспериментальных данных в оптической и микроволновой спектроскопии всякий раз хотя бы предположительно обсуждаются возможные причины, по которым результаты отличаются от расчета для рафинированной двухуровневой модели. Такими причинами бывают вырождение возбужденного уровня, наступление режима "сильных соударений" при высоких температурах, свойства буферного газа и т.д. Совершенно ясно, что для формирования разумных физических предположений и получения на их основе адекватных оценок нужно располагать верными представлениями о свойствах упрощенной физико-математической модели. Методически надежные прямые измерения отношения  $T_2/T_1$  в эталонных условиях нам неизвестны, однако сравнительный анализ обширной сопутствующей литературы выходит за рамки небольшой заметки.

Рассмотрим квантовую систему с двумя энергетическими уровнями  $E_1, E_2$ . Если на нее действует периодическое электрическое поле с циклической частотой  $\omega$ , то релаксационные уравнения для матрицы плотности  $\langle n|\rho|m\rangle$  после обычных упрощений [4] приводятся к стандартному виду:

$$\frac{d}{dt}\langle 1|\rho|2\rangle - i\frac{V}{2}r \exp(i\epsilon t) = -\frac{\langle 1|\rho|2\rangle}{T_2}, \quad (1)$$

$$\frac{dr}{dt} + 2V \operatorname{Im}[\langle 1|\rho|2\rangle \exp(-i\epsilon t)] = -\frac{r-r_0}{T_1}, \quad (2)$$

где  $r = \langle 1|\rho|1\rangle - \langle 2|\rho|2\rangle$ ,  $\epsilon = \omega - \omega_0$ ,  $\omega_0 = E_2 - E_1$ ,  $V$  — энергетическая амплитуда возмущения, вносимого возбуждающим полем (используем систему единиц, в которой  $\hbar = 1$ ). Равновесное значение разности относительных населенностей основного и возбужденного состояний  $r_0$  зависит от энергетической температуры  $\theta$  обычным образом:  $r_0 = \tanh(\omega_0/2\theta)$ .

Для расчета формы линии поглощения в квазистационарном режиме вводят переменную  $\tilde{\rho} = \langle 1|\rho|2\rangle \exp(-i\epsilon t)$ , мнимая часть которой оказывается удобной безразмерной функцией, характеризующей интенсивность поглощения энергии поля. Несложные выкладки с наложением условия слабого насыщения  $V^2 T_1 T_2 \ll 1$  приводят к простой формуле:

$$\operatorname{Im} \tilde{\rho} = \frac{VT_2 r_0}{2(1 + \epsilon^2 T_2^2)}. \quad (3)$$

Как видим, при достаточно слабом поле линия поглощения имеет лоренцеву форму, а ее ширина определяется временем поперечной релаксации  $T_2$ .

Физический смысл параметров  $T_1$  и  $T_2$  становится очевидным, если рассмотреть свободную релаксацию переменных  $r$  и  $\langle 1|\rho|2\rangle$  при  $V = 0$ . Для этого случая из уравнений (1) и (2) находим

$$r(t) = r(0) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + r_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right], \quad (4)$$

$$\langle 1|\rho(t)|2\rangle = \langle 1|\rho(0)|2\rangle \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \quad (5)$$

После пересчета от единичного атома к единице газового объема эти переменные характеризуют плотность энергии возбуждения и амплитуду поляризации среды соответственно.

Действительно, при надлежащем выборе представления матрица электрического дипольного момента может быть

**В.Л. Вакс.** Институт физики микроструктур РАН, 603600 Нижний Новгород, ГСП-105, Российская Федерация  
Тел. (8312) 60-76-48. Факс (8312) 67-55-53  
E-mail: vax@ipml.sci-nnov.ru

**В.В. Митюгов.** Институт прикладной физики РАН, 603600 Нижний Новгород, Ульянова 46, Российская Федерация  
Тел. (8312) 38-42-81. E-mail: mityugov@hydro.oppl.sci-nnov.ru

Статья поступила 18 августа 1998 г.,  
после доработки 18 июня 1999 г.

записана в форме

$$\langle n|D|m\rangle = d_0 \begin{pmatrix} 0 & \exp(-i\omega_0 t) \\ \exp(i\omega_0 t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где  $d_0$  — численная константа элементарного диполя для атомов данного сорта. Дипольный момент атома вычисляется как среднее значение от соответствующего оператора:

$$\begin{aligned} \langle D(t) \rangle &= \text{Sp } \hat{\rho} \hat{D} = \sum_{n,m} \langle n|\rho|m\rangle \langle m|D|n\rangle = \\ &= d_0 [\langle 1|\rho(t)|2\rangle \exp(i\omega_0 t) + \text{к.с.}] \sim \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Таким образом, параметры  $T_1$  и  $T_2$  представляют собой характерные времена, за которые плотность энергии и амплитуда поляризации свободно релаксируют к равновесному и нулевому значениям соответственно.

Соотношение  $T_1 = 2T_2$  не является специфически квантовым. Рассмотрим, например, среду из заряженных диссипативных осцилляторов, как это делается в элементарной теории дисперсии. Там указанное соотношение между временами релаксации очевидно. Его выполнение связано просто с тем фактом, что энергия есть квадратичная функция канонических переменных, тогда как поляризация связана с осцилляторными координатами линейно.

Квантовый вариант обсуждаемого соотношения не является и нашей новацией. В книге В. Гайтлера [5] методом теории возмущений вычислена лоренцева форма линии излучения-поглощения для двухуровневого атома при наличии радиационного трения:

$$L(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}, \quad (8)$$

где  $\gamma = 1/T_1$  — обратное время пребывания атома на верхнем уровне. Сравнение формул (8) и (3) показывает, что соотношение  $T_2 = 2T_1$  здесь также выполняется.

Казалось бы, перечисленные доводы не оставляют места для сомнений, тем не менее убеждение в "первичности" равенства  $T_2 = T_1$  распространено весьма широко. Наиболее очевидной причиной такого положения оказывается привычная апелляция к полуфеноменологическому уравнению Кубо для матрицы плотности [6, 7]. Применительно к обсуждаемой здесь двухуровневой модели это уравнение может быть записано в форме

$$\frac{d}{dt} \langle n|\rho|m\rangle + i \langle n|[V, \rho]|m\rangle = -\frac{\langle n|\rho|m\rangle - \langle n|\rho_0|m\rangle}{\tau}, \quad (9)$$

где  $\hat{V}$  — оператор возмущения за счет возбуждающего поля,  $\langle n|\rho_0|m\rangle = Z^{-1} \exp(-E_n/\theta) \delta_{nm}$  — равновесная матрица плотности.

Согласно уравнению (9) диагональные и недиагональные элементы матрицы плотности в отсутствие внешнего поля релаксируют к равновесию с одним и тем же характерным временем  $\tau = T_1 = T_2$ . Для первичных оценок в качестве  $\tau$  обычно принимают значение порядка времени свободного пробега. Затем, при сопоставлении расчетных данных с результатами спектроскопического эксперимента, эту величину, как правило, приходится увеличить в несколько (но сравнительно небольшое число) раз.

По всей видимости, причиной традиционного доверия к уравнению Кубо является его структурное подобие кинетическому уравнению Больцмана в  $\tau$ -приближении [7]:

$$\frac{df}{dt} = \sum_{k=1}^3 \left( v_k \frac{\partial f}{\partial x_k} + \frac{F_k}{m} \frac{\partial f}{\partial v_k} \right) = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (10)$$

где  $f(x_k, v_k)$  — одночастичная функция распределения,  $x_k$  и  $v_k$  — компоненты координат и скоростей,  $\mathbf{F}(x_k, v_k)$  — макроскопическое силовое поле. Функция  $f_0$  представляет собой локально-равновесное смещенное максвеллово распределение по скоростям, нормированное на локальную плотность слабонеравновесного газа.

Уравнение (10), при очевидной феноменологичности его релаксационного члена, дает правильное соотношение между вязкостью и теплопроводностью газовой среды, позволяет вывести уравнения макроскопической газовой динамики. Его применение к электронному газу в плазме помогает исследовать поведение комплексной проводимости, пространственную дисперсию волн и т.д. Говоря короче, это уравнение применимо к широкому классу атомно-молекулярных и электронных процессов; сделанные на его основе расчеты многократно подтверждены экспериментально.

В этом смысле репутация уравнения Кубо зиждется на существенно более слабом опытном фундаменте, но соображения видимой аналогии и кажущейся простоты действуют подкупающе. Иногда в этой связи ссылаются еще и на формально трактуемый принцип соответствия между квантовыми и классическими уравнениями. Нам представляется, что по отношению к феноменологическим математическим структурам применение этого принципа не имеет под собой достаточных оснований. Выше мы уже видели, как микрофизическая трактовка принципа соответствия дает иной результат.

Разумеется, решающее слово остается за "чистым" опытом. Парадоксальным образом постановке такого опыта мешает изначальное предвосхищение многими экспериментаторами результата  $T_2 = T_1$  с доступной точностью при том, что условиям "чистоты" удовлетворить вовсе не так просто. Нужно подобрать спектроскопический объект с невырожденным квантовым переходом, обеспечить условия малости релаксационных возмущений, сформировать возбуждающие импульсы с прецизионно крутыми фронтами.

Приведенные выше теоретические соображения все же убеждают нас, что наиболее вероятным результатом такого опыта будет отношение  $T_2/T_1 \approx 2$ . Это позволяет сформулировать следующие предварительные выводы:

- 1) соотношение  $T_2 = 2T_1$  является эталонным для простейших моделей релаксации;
- 2) уравнение Кубо дает завышенное значение скорости поперечной релаксации;
- 3) формальное нефизическое использование принципа соответствия может привести к ошибке.

Надеемся, что предпринятый краткий анализ поможет избежать недоразумений, которые, будучи помножены на человеческий фактор, обладают свойством серьезно тормозить развитие науки.

## Список литературы

1. Брайловский А. Б., Вакс В. Л., Митюгов В. В. *УФН* 7 795 (1996)
2. Шмалыц Т., Флайгер У. "Когерентная нестационарная микроволновая спектроскопия", в кн. *Лазерная и когерентная спектроскопия* (Ред. Дж. Стейнфелд) (М.: Мир, 1982)
3. Флайгер У. *Строение и динамика молекул* Т. 2 (М.: Мир, 1982)
4. Летохов В. С., Чеботаев В. П. *Принципы нелинейной лазерной спектроскопии* (М.: Наука, 1975)
5. Гайтлер В. *Квантовая теория излучения* (М.: ИЛ, 1956)
6. Фано У., Фано Л. *Физика атомов и молекул* (М.: Наука, 1980)
7. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* (М.: Наука, 1977)