Význam koeficientů w_{ik} a Γ_{ik} v Pauliho rovnicích

F. Batysta

9. března 2017

Abstrakt

Tento text je rozšířeným překladem z knihy [1] a popisuje fyzikální význam koeficientů w_{ik} a Γ_{ik} v Pauliho rovnicích popisující interakci izolovaného atomu s elektromagnetickým zářením.

Seznam symbolů

ρ_{ji}	Maticový element statistického operátoru $\hat{\rho}$ atomu.
δ_{ji}	Diracková δ-funkce. Pro $i = j$ je jedna, jinak nula.
w_{ik}	Koeficienty v Pauliho rovnici, které jsou definovány jako určitý součet spektrálních hustot korelačních funkcí rezervoáru.
${\Gamma_{ij}}^c$	Koeficienty v Pauliho rovnici, zadané pomocí součtu spektrálních hustot korelačních funkcí rezervoárových veličin.
$w^{\pm}_{klmn}$	Spektra korelačních funkcí rezervoárových operátorů $\hat{f}_{kl}, \hat{f}_{mn}$.
ω_{ij}	Frekvence přechodu atomu z hladiny $\|i\rangle$ na hladinu $\|j\rangle$. $\omega_{ij} = \frac{1}{\hbar}(\epsilon_i - \epsilon_j)$.
ω_l	Frekvence l-tého módu elektromagnetického záření v rezervoáru. $\omega_l = \epsilon_l/\hbar$.
β	Zkratka pro $(kT)^{-1}$.
λ_l	Zkratka pro $\hbar\omega_l/(kT)$.
$\hat{R}$	Hamiltonián rezervoáru.
$\hat{f}_{kl}$	Operátory z rezervoáru vystupující v interakčním Hamiltoniánu. $\hat{V} = \hbar \sum\limits_{k,l} \hat{f}_{kl}\|k\rangle\langle l\|$.
$\hat{b}^\dagger_j$, $\hat{b}_j$	Kreační a anihilační operátor j-tého módu elektromagnetického pole (rezervoárový operátor).
$\|\{n\}\rangle$	Souhrnný stav pole v rezervoáru, zahrnuty jsou všechny módy a polarizace pole. $\|\{n\}\rangle = \|n_1, n_2, \dots n_\infty\rangle$.
$\hbar$	Redukovaná Planckova konstanta, $\hbar = h/(2\pi)$.
k	Boltzmannova konstanta.
T	Termodynamická teplota rezervoáru.
ϵ_k	Energie příslušející k-té hladině atomu.
$e_{l\sigma}, e_l$	Jednotkový vektor polarizace elektromagnetického pole módu (l, σ).
μ_{ik}	Dipólový moment přechodu atomu ze stavu $\|i\rangle$ do stavu $\|k\rangle$.
$\|i\rangle, \|k\rangle$	Vlastní stavy atomu příslušející i-té a k-té energetické hladině.
$\Delta\omega_{ij}$	Záporně vzatá imaginární část komplexního koeficientu ${\Gamma_{ij}}^c$.
$\mathscr{P}\frac{1}{x}$	Regularizace funkce $1/x$ ve smyslu vlastní hodnoty. Viz teorie zobecněných funkcí.

1 Úvod

Pauliho rovnice, která popisuje časový vývoj maticových elementů statistického operátoru atomu ρ_{ij} má tvar:

$$\frac{\partial \rho_{ji}}{\partial t} = \delta_{ij} {\sum_k}' w_{ik}\rho_{kk} - ({\Gamma_{ij}}^c - i\omega_{ij})\rho_{ji}. \tag{1}$$

Suma s čárkou značí, že se vynechávají členy ve kterých $k = i$. Jak je z této rovnice patrné, vývoj atomu závisí na záhadných koeficientech w_{ik} a ${\Gamma_{ij}}^c$. Cílem tohoto textu je objasnit jejich fyzikální význam. Ukážeme, že čísla w_{ik} představují pravděpodobnost přechodu atomu ze stavu $|i\rangle$ do stavu $|k\rangle$, přičemž přesné vyčíslení bude záviset na tom, zda se jedná o přechod z nižší hladiny na vyšší (absorpce), nebo naopak (emise).

Koeficienty ${\Gamma_{ij}}^c$ je možno rozdělit na imaginární a reálnou část. Zatímco imaginární část posouvá vlastní frekvence atomu skrz tzv. Lambův posun, reálná část je v případě diagonálních členů svázaná s celkovou pravděpodobností přechodu z dané hladiny na kteroukoliv jinou hladinu a v případě mimo-diagonálních prvků udává tzv. čas rozfázování mezi příslušnými hladinami.

Pokud bychom dopředu předpokládali, že mohou probíhat jenom kvantové jevy splňující zákony zachování, pak lze výše zmíněný význam koeficientů nahlédnout přímo z Pauliho rovnic. My však budeme postupovat jinak. Postupně detailně vyčíslíme všechny koeficienty z Pauliho rovnice pro případ atomu v rezervoáru – elektromagnetickém poli. Tento postup je sice pracný a místy nepřehledný, avšak povolené děje, splňující zákony zachování, samy vyplynou z teorie, včetně popisu jejich dynamiky!

2 Použité vztahy

V zde jsou uvedeny nedůležitější použité vztahy, které použijeme při odvozování. Koeficienty w_{ik} jsou definovány jako součet spektrálních hustot rezervoáru

$$w_{ik} = w^+_{kiik} + w^-_{kiik}, \tag{2}$$
$$w_{ik} = w^+_{kiik} + (w^+_{kiik})^*, \tag{3}$$

kde

$$w^+_{klmn} = \int_0^\infty e^{i\omega_{kl}\tau} \langle \hat{f}_{kl}(\tau)\hat{f}_{mn}\rangle_R \,\mathrm{d}\tau, \tag{4}$$

$$w^-_{mnkl} = \int_0^\infty e^{i\omega_{kl}\tau} \langle \hat{f}_{mn}\hat{f}_{kl}(\tau)\rangle_R \,\mathrm{d}\tau. \tag{5}$$

Definice ${\Gamma_{ij}}^c$ je

$${\Gamma_{ij}}^c = \sum_l (w^+_{jllj} + w^-_{illi}) - w^+_{iijj} - w^-_{iijj}. \tag{6}$$

Výpočet rezervoárové střední hodnoty v operátoru $\hat{A}$ provedeme takto

$$\langle \hat{A}\rangle_R = \frac{\mathrm{Tr}_R \hat{A} e^{-\beta\hat{R}}}{\mathrm{Tr}_R e^{-\beta\hat{R}}}. \tag{7}$$

kde $\beta = 1/kT$. Výraz ve jmenovateli lze díky nezávislosti oscilátorů pole vyčíslit jako součin součtů geometrických řad

$$[\mathrm{Tr}_R e^{-\beta\hat{R}}]^{-1} = \prod_l (1 - e^{-\beta\hbar\omega_l}) = \prod_l (1 - e^{-\lambda_l}), \tag{8}$$

kde $\lambda_l = \frac{\hbar\omega_l}{kT}$.

3 Význam koeficientů w_{ik}

Vyjdeme z definičních vztahů pro w_{ik} v rovnicích (3), (4) a (5). Když navíc využijeme platnosti vztahu $\hat{f}_{ik} = \hat{f}^\dagger_{ki}$, můžeme spojit oba integrály do jednoho tím, že budeme integrovat přes celé $\mathbb{R}$:

$$w_{ik} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega_{ki}t} \langle \hat{f}_{ki}(\tau)\hat{f}_{ik}\rangle_R \,\mathrm{d}\tau \tag{9}$$

Tvar toho předpisu napovídá, že se w_{ik} dá chápat jako spektrální hustota korelační funkce rezervoárových operátorů $\hat{f}_{ik}$. Abychom však porozuměli významu w_{ik} a pochopili, jaký vliv má w_{ik} na skutečné stavy pole v rezervoáru, budeme se jej snažit výraz (9) vyčíslit dosazením konkrétních funkcí $\hat{f}_{ik}$ a rozvinutím v bázi stavů pole rezervoáru.

Časový vývoj operátoru $\hat{f}_{kl}(\tau)$ je dán vztahem

$$\hat{f}_{kl}(\tau) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{R}\tau} \hat{f}_{kl} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{R}\tau}. \tag{10}$$

Tuto střední hodnotu vyčíslíme jako stopu v R-reprezentaci, kde využijeme

$$\hat{b}_j^{\dagger}\hat{b}_j|n_j\rangle = n_j|n_j\rangle \tag{11}$$

kde j je mutliindex přes l_1, l_2, l_3 a přes polarizaci σ. Pak dostaneme

$$w_{ik} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau e^{i\omega_{ki}\tau} \sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}} \langle\{n\}\,|e^{i\hat{R}\tau/\hbar}\hat{f}_{ki}e^{-iR\tau/\hbar}|\,\{n'\}\rangle\langle\{n'\}\,|\hat{f}_{ik}e^{-\beta\hat{R}}|\,\{n\}\rangle[\mathrm{Tr}_R e^{-\beta\hat{R}}]^{-1}, \tag{12}$$

kde

$$|\,\{n\}\rangle = |n_1, n_2, \ldots, n_\infty\rangle, \qquad \sum_{\{n\}} \equiv \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty}. \tag{13}$$

Protože

$$g(\hat{R})|\,\{n\}\rangle = g\left[\sum_j \hbar\omega_j n_j\right]|\,\{n\}\rangle, \tag{14}$$

dostaneme výraz

$$w_{ik} = \sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}}\Bigg\{\langle\{n\}\,|\hat{f}_{ki}|\,\{n'\}\rangle\langle\{n'\}\,|\hat{f}_{ik}|\,\{n\}\rangle \tag{15}$$

$$\times\left[\prod_l (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l}\right]\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp i\left[w_{ki} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right]\tau\,\mathrm{d}\tau\Bigg\}, \tag{16}$$

kde

$$\lambda_l = \hbar\omega_l/kT. \tag{17}$$

Přitom, když si všimneme, že

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\tau}\,\mathrm{d}\tau = 2\pi\delta(x), \tag{18}$$

a využijeme toho, že $\hat{f}_{kl} = \hat{f}_{lk}^{\dagger}$, dostaneme

$$w_{ik} = 2\pi\sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}}\left\{|\langle\{n'\}\,|\hat{f}_{ik}|\,\{n\}\rangle|^2\left[\prod_l(1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l}\right]\delta\left[w_{ki} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right]\right\}. \tag{19}$$

Je možné se všimnout, že δ-funkce vlastně zaručuje splnění zákona zachování celkové energie soustavy atomu a pole.

$$\epsilon_i + \sum_m \hbar\omega_m n'_m = \epsilon_k + \sum_m \hbar\omega_m n_m. \tag{20}$$

Nyní je třeba dosadit za operátory z rezervoáru vystupující v interakčním Hamiltoniánu $\hat{f}_{ik}$. K tomu si vypůjčíme vztah popisující operátory pole v dipólové aproximaci

$$\hbar\hat{f}_{kl} = -i\sum_j\sqrt{\frac{\hbar\omega_j}{2\epsilon_0 L^3}}(\hat{b}_j - \hat{b}_j^{\dagger})(e_j\cdot\upmu_{kl}) \equiv \langle k|\hat{V}|l\rangle, \tag{21}$$

kde $j \equiv (l_1, l_2, l_3, \sigma)$ je opět multiindex probíhající přes stavy pole a $\upmu_{kl}$ je maticový element dipólového momentu přechodu. Je dobré zdůraznit, že $\hat{f}_{kl}$ je **operátor**, nikoliv číslo, jak by se mohlo zdát ze zápisu $\hbar\hat{f}_{kl} \equiv \langle k|V|l\rangle$. „Maticový element" interakčního operátoru $V \in \mathcal{L}(\mathcal{H}\otimes\mathcal{R})$ se totiž počítá pouze pomocí vektorů $|k\rangle, |l\rangle$ z prostoru $\mathcal{H}$ a tedy „to, co zbyde" je stále ještě operátor v prostoru $\mathcal{R}$.

Když tedy dosadíme vztah (21) do rovnice (19), dostaneme následující nechutný výraz

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} \left\{ \left| \sum_j \sqrt{\omega_j}(e_j \cdot \mu_{ik}) \langle \{n'\} | (\hat{b}_j - \hat{b}_j^\dagger) | \{n\} \rangle \right|^2 \right. \tag{22}$$

$$\left. \times \left[\prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \right] \delta \left[w_{ki} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \right\} \tag{23}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} \left\{ \left| \sum_j \sqrt{\omega_j}(e_j \cdot \mu_{ik}) \right. \right. \tag{24}$$

$$\left. \times \left[\sqrt{n_j} \langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j - 1 \dots \rangle - \sqrt{n_j + 1} \langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j + 1 \dots \rangle \right] \right|^2 \tag{25}$$

$$\left. \times \left[\prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \right] \delta \left[\omega_{ki} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \right\} \tag{26}$$

Když se důkladně zamyslíme nad skalárními součiny v rovnici (26), zjistíme, že pro každé $\{n\}, \{n'\}$ a j je maximálně jeden z výrazů $\langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j + 1 \dots \rangle$ a $\langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j + 1 \dots \rangle$ nenulový. Tím pádem si můžeme dovolit umocnit výraz v sumě člen po členu a většinu věcí pak můžeme i vytknout z absolutní hodnoty.

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} \left\{ \sum_j \omega_j |e_j \cdot \mu_{ik}|^2 \right. \tag{27}$$

$$\times \left[n_j \langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j - 1 \dots \rangle + (n_j + 1) \langle n'_1 \dots n'_j \dots | n_1 \dots n_j + 1 \dots \rangle \right] \tag{28}$$

$$\left. \times \left[\prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \right] \delta \left[\omega_{ki} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \right\} \tag{29}$$

Nyní můžeme celou tuto věc vyščítat přes $\{n'\}$, přičemž opět využijeme toho, že $\langle \{n\} | \{n'\} \rangle = \delta_{\{n\},\{n'\}}$. Nenulové zůstanou jen ty členy, pro které se $|\{n\}\rangle$ a $|\{n'\}\rangle$ liší pouze na j-tém místě o jedničku. To pak zároveň vtipně zruší skoro všechnu členy v sumě přes m v rovnici (29). Po těchto úpravách pak dostaneme

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_{\{n\}} \left\{ \left[\sum_j \omega_j |e_j \cdot \mu_{ik}|^2 \left(n_j \delta(\omega_{ki} + \omega_j) + (n_j + 1) \delta(\omega_{ki} - \omega_j) \right) \right] \prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \right\} \tag{30}$$

V dalším kroku budeme chtít vyščítat všechny sumy přes $\{n\}$. Abychom to mohli udělat, prohodíme nejprve sumy přes i a přes $\{n\}$. To můžeme udělat, protože v sumách jsou pouze kladné členy, a tedy konvergují ke stejnému číslu v libovolném pořadí. Poté z $\sum_{\{n\}}$ vykneme vše, co nezávisí na n. Dostaneme

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_j \omega_j |e_j \cdot \mu_{ik}|^2 \sum_{\{n\}} \left\{ \left[\left(n_j \delta(\omega_{ki} + \omega_j) + (n_j + 1) \delta(\omega_{ki} - \omega_j) \right) \right] \prod_l e^{-\lambda_l n_l} (1 - e^{-\lambda_l}) \right\} \tag{31}$$

A pro přehlednost výraz rozdělíme na dvě sumy a vytkneme δ-funkce

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_j \omega_j |e_j \cdot \mu_{ik}|^2 \delta(\omega_{ki} + \omega_j) \sum_{\{n\}} n_j \prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \tag{32}$$

$$+ \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3} \sum_j \omega_j |e_j \cdot \mu_{ik}|^2 \delta(\omega_{ki} - \omega_j) \sum_{\{n\}} (n_j + 1) \prod_l (1 - e^{-\lambda_l}) e^{-\lambda_l n_l} \tag{33}$$

Soustřeďme se nyní na výraz $\sum\limits_{\{n\}} n_j \prod\limits_l e^{-\lambda_l n_l}$, který již můžeme postupně vyščítat přes $\{n\}$. Připomeňme, že

$$\sum_{\{n\}} \equiv \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_s=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} . \tag{34}$$

Vzhledem k sumám $\sum_{n_s}$ vystupuje nyní multiindex j jako libovolný, ale fixní parametr. Pro libovolně zvolené $s \in \mathbb{N}$ mohou při sčítání přes $\sum_{n_s}$ nastat dva případy. Pokud $s \neq j$, dostaneme

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_s=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} n_j \prod_l (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} = \tag{35}$$

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_{s-1}=0}^{\infty}\sum_{n_{s+1}=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} n_j \underbrace{\left[(1-e^{-\lambda_l})\sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\lambda_s n_s}\right]}_{1} \prod_{l\neq s} (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} = \tag{36}$$

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_{s-1}=0}^{\infty}\sum_{n_{s+1}=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} n_j \prod_{l\neq s} (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} \tag{37}$$

Pokud $s = j$, dostaneme podobným způsobem

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_j=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} n_j \prod_l (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} = \tag{38}$$

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_{j-1}=0}^{\infty}\sum_{n_{j+1}=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} \underbrace{\left[(1-e^{-\lambda_l})\sum_{n_j=0}^{\infty} n_j e^{-\lambda_j n_j}\right]}_{[e^{\lambda_j}-1]^{-1}\equiv\bar{n}} \prod_{l\neq j} (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} = \tag{39}$$

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_{j-1}=0}^{\infty}\sum_{n_{j+1}=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} \bar{n}_j \prod_{l\neq j} (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} \tag{40}$$

Rovnice (39) se zjednodušila tím, že obsah hranaté závorky vlastně představuje střední hodnotu počtu fotonů $j-$tého oscilátoru rezervoáru. Je zřejmé, že tímto postupem můžeme při troše trpělivosti vysčítat všech nekonečno sum přes $\{n\}$, z nichž pouze jediná dá jiný mezi-součet než 1. Každá vysčítaná suma přitom zmenší počet členů v produktu o jeden, takže se ve výsledku celý produkt zruší. Celkově tedy můžeme napsat

$$\sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{n_\infty=0}^{\infty} n_j \prod_l (1-e^{-\lambda_l})e^{-\lambda_l n_l} = \bar{n}_j \tag{41}$$

Nakonec, při pohledu zpět na výraz pro w_{ik}, dostaneme

$$w_{ik} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3}\sum_{l,\sigma}\omega_l |e_{l\sigma}\cdot\mu_{ik}|^2 \left(\bar{n}_l\delta(\omega_{ki}+\omega_l) + (\bar{n}_l+1)\delta(\omega_{ki}-\omega_l)\right) \tag{42}$$

Nyní již stačí provést závěrečnou diskusi. Jelikož je $\omega_l > 0$, může být δ-funkce nenulová ve dvou případech

- $\omega_{ki} < 0$, což odpovídá absorpci záření atomem, přičemž atom přejde ze stavu k do stavu j s vyšší energií. Koeficient w_{ik} pak dává **pravděpodobnost za sekundu, s jakou dojde k absorpci fotonu**:

$$w_{ik}^{\mathrm{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3}\sum_{l,\sigma}\omega_l |e_{l\sigma}\cdot\mu_{ik}|^2 (\bar{n}(\omega_l))\delta(\omega_{ki}+\omega_l) \tag{43}$$

- $\omega_{ki} > 0$, odpovídá emisi záření atomem a poklesu jeho energie ze stavu k do stavu j. Koeficient w_{ik} je v tomto případě **pravděpodobnost za sekundu, s jakou dojde k emisi fotonu**:

$$w_{ik}^{\mathrm{emise}} = \frac{2\pi}{\hbar\epsilon_0 L^3}\sum_{l,\sigma}\omega_l |e_{l\sigma}\cdot\mu_{ik}|^2 (\bar{n}(\omega_l)+1)\delta(\omega_{ki}-\omega_l) \tag{44}$$

4 Význam koeficientů ${\Gamma_{ij}}^c$

Nyní se podíváme podrobněji na koeficienty ${\Gamma_{ij}}^c$. Ty jsou obecně komplexní a můžeme je zapsat ve tvaru

$${\Gamma_{ij}}^c \equiv \Gamma_{ij} - i\Delta\omega_{ij} \tag{45}$$

Jak je vidět z Pauliho rovnice (1), imaginární část způsobí posuv vlastních frekvencí atomu. Můžeme tedy definovat nové, posunuté frekvence atomu, podobně jako jsme to udělali v případě tlumeného oscilátoru. Dojte tedy k Lambovu posunu.

Když prozkoumáme definici ${\Gamma_{ij}}^c$ dle rovnice (6) a dosadíme do ní i definici $w^{\pm}_{ijkl}$ z rovnic (4) a (5), dostaneme

$$ {\Gamma_{ij}}^c = \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \left\{ -\langle \hat{f}_{ii}(\tau)\hat{f}_{jj}\rangle_R - \langle \hat{f}_{ii}\hat{f}_{jj}(\tau)\rangle_R + \sum_i \left[e^{i\omega_{jl}\tau}\langle \hat{f}_{jl}(\tau)\hat{f}_{lj}\rangle_R + e^{i\omega_{li}\tau}\langle \hat{f}_{il}\hat{f}_{li}(\tau)\rangle_R \right] \right\} \tag{46} $$

Na tento výraz aplikujeme podobný brutální přístup, jako v předchozím případě. Tj. vypočítáme stopu v R-reprezentaci a vložíme relaci úplnosti do každého členu, dostaneme následující nechutnost

$$ {\Gamma_{ij}}^c = \int_0^\infty \mathrm{d}\tau \sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}} \left\{ -\langle \{n\}\,|\hat{f}_{ii}|\,\{n'\}\rangle\langle \{n'\}\,|\hat{f}_{jj}|\,\{n\}\rangle \exp\left[i\left(\sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right)\tau + \mathrm{cc}\right] \right. \tag{47} $$

$$ + \sum_l |\langle \{n\}\,|\hat{f}_{jl}|\,\{n'\}\rangle|^2 \exp\left[i\left(\omega_{jl} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right)\tau\right] \tag{48} $$

$$ \left. + \sum_l |\langle \{n\}\,|\hat{f}_{il}|\,\{n'\}\rangle|^2 \exp\left[i\left(\omega_{li} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right)\tau\right] \right\} \tag{49} $$

$$ \times \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right]. \tag{50} $$

Protože integrály přes harmonické funkce jdou zapsat pomocí zobecněných funkcí

$$ \int_0^\infty \mathrm{d}\tau (e^{ix\tau} + e^{-ix\tau}) = 2\pi\delta(x), \tag{51} $$

$$ \int_0^\infty \mathrm{d}\tau (e^{\pm ix\tau}) = \pi\delta(x) \pm i\mathscr{P}\frac{1}{x}, \tag{52} $$

$$ \tag{53} $$

dostaneme pro $\mathrm{Re}({\Gamma_{ij}}^c) = \Gamma_{ij}$ vztah

$$ \Gamma_{ij} = 2\pi \sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}} \left\{ -\langle \{n\}\,|\hat{f}_{ii}|\,\{n'\}\rangle\langle \{n'\}\,|\hat{f}_{jj}|\,\{n\}\rangle \delta\left[\sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right] \right. \tag{54} $$

$$ + \frac{1}{2}\sum_l |\langle \{n\}\,|\hat{f}_{jl}|\,\{n'\}\rangle|^2 \delta\left[\omega_{jl} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right] $$

$$ \left. + \frac{1}{2}\sum_l |\langle \{n\}\,|\hat{f}_{il}|\,\{n'\}\rangle|^2 \delta\left[\omega_{li} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)\right] \right\} $$

$$ \times \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right], $$

Zatímco Lambův posuv lze vyjádřit

$$ \Delta\omega_{ij} = -\mathscr{P} \sum_{\{n\}}\sum_{\{n'\}}\sum_l \left\{ \frac{|\langle \{n\}|\hat{f}_{jl}|\{n'\}\rangle|^2}{\omega_{jl} + \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)} + \frac{|\langle \{n\}|\hat{f}_{il}|\{n'\}\rangle|^2}{\omega_{li} - \sum_m \omega_m(n_m - n'_m)} \right\} \tag{55} $$

$$ \times \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right]. $$

Vraťme se však k výrazu pro Γ_{ij} z rovnice (54). Pokud sloučíme v první sumě členy $l = j$ a ve druhé sumě členy s $l = i$ s prvním členem, a všimneme si, že $\omega_{ii} = \omega_{jj} = 0$, dostaneme přepsaný koeficient Γ_{ij} ve tvaru

$$\begin{aligned}\Gamma_{ij} = \pi \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} \Bigg\{ &|\langle \{n\}\, |\hat{f}_{ii} - \hat{f}_{jj}|\, \{n'\}\rangle|^2 \delta \left[\sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} |\langle \{n\}\, |\hat{f}_{jl}|\, \{n'\}\rangle|^2 \delta \left[\omega_{jl} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l \neq i} |\langle \{n\}\, |\hat{f}_{il}|\, \{n'\}\rangle|^2 \delta \left[\omega_{li} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \Bigg\} \\ &\times \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right],\end{aligned} \tag{56}$$

Pro diagonální členy Γ_{ii} můžeme vzhledem k rovnosti $\hat{f}_{ij} = f^{\dagger}_{ji}$ psát

$$\Gamma_{ii} = 2\pi \sum_{l \neq i} \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} |\langle \{n\}\, |\hat{f}_{li}|\, \{n'\}\rangle|^2 \delta \left[\omega_{il} + \sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right]. \tag{57}$$

Když tento výsledek porovnáme s předpisem pro w_{ik} ze vztahu (19), vidíme, že

$$\Gamma_{ii} = \sum_{l \neq i} w_{li}. \tag{58}$$

To znamená, že diagonální členy koeficientů Γ_{ii} udávají pravděpodobnost za sekundu, že atom přejde ze stavu $|i\rangle$ do libovolného jiného stavu.

S využitím diagonálních členů lze přepsat i zbývající koeficienty Γ_{ij}.

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{2}(\Gamma_{ii} + \Gamma_{jj}) + {\Gamma_{ij}}^{\mathrm{ph}}, \tag{59}$$

kde poslední člen vychází jako

$${\Gamma_{ij}}^{\mathrm{ph}} = \pi \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} \left\{ |\langle \{n\}\, |\hat{f}_{ii} - \hat{f}_{jj}|\, \{n'\}\rangle|^2 \delta \left[\sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right] \right\} \tag{60}$$

Hodnota fenomenologického členu ${\Gamma_{ij}}^{\mathrm{ph}}$ závisí na konkrétním studovaném jevu a na míře přesnosti, kterou potřebujeme pro jeho vyčíslení. V nejjednodušším případě můžeme člen zanedbat a brát jej jako nulový. Na druhou stranu, jako příklad využití tohoto členu uveďme popis pružného rozptylu fotonu prostřednictvím interakce s atomem skrz virtuální hladinu. Přitom postupně dojde k absorpci fotonu o frekvenci ω_n a vzápětí k emisi frekvence ω_m, kde atom zůstane ve stavu $|l\rangle$. Vezměme tedy interakční Hamiltonián

$$V = \hbar \sum_{l,m,n} \kappa_{lmn} |l\rangle\langle l| \hat{b}^{\dagger}_m \hat{b}_n, \tag{61}$$

a tedy příslušný rezervoárový operátor $\hat{f}_{ij}$ má tvar

$$\hbar \hat{f}_{ii} = \hbar \sum_{m,n} \kappa_{imn} \hat{b}^{\dagger}_m \hat{b}_n, \tag{62}$$

a

$$
\begin{aligned}
{\Gamma_{ij}}^{\mathrm{ph}} = \pi \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} & \left\{ \left| \langle \{n\} \,|\, \sum_{l,m} (\kappa_{ilm} - \kappa_{jlm}) \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_m | \, \{n'\} \rangle \right|^2 \right. \qquad (63) \\
& \left. \times\, \delta \left[\sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right] \right\} \\
= \pi \sum_{\{n\}} \sum_{\{n'\}} & \left\{ \left| \sum_{l,m} (\kappa_{ilm} - \kappa_{jlm}) \sqrt{n_m (n_l + 1)} \langle \{n'\} \,|\, \ldots n_l + 1, \ldots, n_m - 1, \ldots \rangle \right|^2 \right. \\
& \left. \times\, \delta \left[\sum_m \omega_m (n_m - n'_m) \right] \left[\prod_m (1 - e^{-\lambda_m}) e^{-\lambda_m n_m} \right] \right\} \qquad (64)
\end{aligned}
$$

Vskutku, tento výraz, ve kterém se nabízí ještě vysčítání dle $\{n'\}$, je obecně nenulový a jak ukážeme, muže odpovídat např. nepružnému rozptylu, který poruší fázovou koherenci atomu tím, že atom přejde skrz nějaký virtuální stav. Kromě toho mohou přispívat k ${\Gamma_{ij}}^{\mathrm{ph}}$ také vzájemné srážky atomů.

Nyní provedeme pozorování ohledně mimo-diagonálních členů Γ_{ij}. Nejprve si všimneme symetrie: ze vztahu (56) je vidět, že prohození indexů i, j vede v první sumě pouze ke změně znaménka uvnitř absolutní hodnoty – a to se nepočítá – a navíc dojde k prohození druhé a třetí sumy. Γ_{ij} je tedy symetrický. Dále si všimneme nezápornosti Γ_{ij}. Ve vztahu (56) se totiž sčítá pouze přes nezáporné členy a také v produktu se násobí čísla z intervalu $(0, 1)$. Celkově tedy máme

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} \geq 0. \qquad (65)$$

Vraťme se teď zpět k Pauliho řídicí rovnici (1). Pro $i \neq j$ máme

$$\frac{\partial \rho_{ji}}{\partial t} = -(\Gamma_{ij} - i\omega'_{ij}) \rho_{ji}, \qquad (66)$$

kde jsme zohlednili Lambův posun

$$\omega'_{ij} = \omega_{ij} + \Delta\omega_{ij}. \qquad (67)$$

Řešení rovnice (66) vede ke tlumeným kmitům

$$\rho_{ji}(t) = e^{-(\Gamma_{ij} - i\omega'_{ij})t} \rho_{ji}(0), \qquad (68)$$

neboli mimo-diagonální členy matice hustoty tlumeně kmitají s relaxační dobou $\frac{1}{\Gamma_{ij}}$. Mimo-diagonální prvky matice hustoty nesou informaci o vzájemné *koherenci* stavů $|i\rangle$ a $|j\rangle$, která popisuje měřitelnou interferenci mezi stavy atomu.

Pokles mimo-diagonálních prvků matice hustoty k nule můžeme tím pádem interpretovat jako **rozfázování** vzájemné koherence, pokud na počátku nějaká byla. Časový vývoj způsobí, že se statistický soubor po nějakém čase ocitne v dokonale smíšeném stavu, kde fáze jednotlivých změřených stavů je vzájemně nezávislá.

V praxi si můžeme tento efekt můžeme představit následovně. Uvažujme pro jednoduchost dvou-hladinový systém. Pokud bychom například nějakým způsobem dokázali připravit soubor atomů tak, že všechny atomy budou v čistém stavu

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{-i}{\sqrt{2}}|2\rangle, \qquad (69)$$

bude mít matice statistického operátoru tvar

$$\hat{\rho} \equiv \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{pmatrix} \qquad (70)$$

Po uplynutí času $t >> \frac{1}{\Gamma_{12}}$ konvergují mimo-diagonální členy k nule a dojde k rozfázování původních čistých stavů. Nakonec skončíme se systémem, jehož atomy najdeme v určitém poměru na jednotlivých hladinách, ale zcela přitom ztratíme původní informaci o vzájemné fázi dvou stavů, která je jasně patrná ve výchozích stavech ψ.

Diagonální členy statistického operátoru splňují Pauliho rovnici

$$\frac{\partial \rho_{ii}}{\partial t} = -\Gamma_{ii}\rho_{ii} - {\sum_k}' w_{ik}\rho_{kk}, \tag{71}$$

$$= -{\sum_k}' w_{ki}\rho_{ii} + {\sum_k}' w_{ik}\rho_{kk}, \tag{72}$$

kde jsme že dosadili za Γ_{ii} z rovnice (58). Rovnost (72) neříká nic jiného, než že časová změna pravděpodobnosti obsazení i-té hladiny je dána pravděpodobností za sekundu, že na i-tou hladinu přejde nějaký atom z jiných stavů a pravděpodobností že atom z i-tého stavu přejde na kteroukoliv jinou hladinu. Tento systém celkově tvoří soustavu nekonečně vázaných diferenciálních rovnic, který nelze obecně řešit.

Ve stacionárním stavu však jsou však rychlosti přechodu *do* i *z* každé hladiny v rovnováze. Označíme-li stacionární stav indexem ss, můžeme tuto podmínku psát

$$\frac{\partial \rho_{ii}^{\mathrm{ss}}}{\partial t} = 0, \tag{73}$$

Nulovost pravé strany rovnice (72) pak vede k podstatnému zjednodušení soustavy (každému $i \in \mathbb{N}$) odpovídá jedna rovnice)

$$\Gamma_{ii}\rho_{ii}^{\mathrm{ss}} = \left({\sum_k}' w_{ki}\right)\rho_{ii} = {\sum_k}' w_{ik}\rho_{kk}. \tag{74}$$

Převedeme-li vše na jednu stranu, dostaneme homogenní rovnici pro ρ_{ii}^{ss}. Ta má jistě netriviální řešení, neboť determinant matice soustavy, který jsme pro přehlednost rozepsali níže, je nulový.

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11} & -w_{12} & -w_{13} & \cdots \\ -w_{21} & \Gamma_{22} & -w_{23} & \cdots \\ -w_{31} & -w_{32} & \Gamma_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 \tag{75}$$

Přičtením postupně všech řádků, počínaje druhým, k prvnímu řádku se determinant nezmění. Avšak první řádek se stane nulovým, neboť $\Gamma_{ii} = \sum_{l \neq i} w_{li}$. To však vynucuje nulovost determinantu.

Dá se očekávat, že dobrý stacionární stav, který by měl vyhovovat všem podmínkám, je stav v termodynamické rovnováze s rezervoárem při teplotě T. Potom by maticové prvky statistického operátoru měli tvar

$${\rho_{ii}}^{\mathrm{ss}} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}, \tag{76}$$

kde $\beta = 1/(kT)$. Jinými slovy obsazenost energetických hladin atomu bude splňovat Boltzmannovo rozdělení. Tento předpoklad můžeme potvrdit, pokud dosadíme rovnici (76) do (74). Tím dostaneme

$$\Gamma_{ii} = {\sum_k}' w_{ki} = {\sum_k}' w_{ik} e^{-\beta(\epsilon_k - \epsilon_i)} \tag{77}$$

Rovnost obou sum zřejmě platí dokonce člen po členu, což dává vztah mezi w_{ik} a w_{ki}. Z toho lze vyčíst, že vzájemný poměr obsazenosti hladin $|i\rangle$ a $|j\rangle$ opravdu zkonverguje k Boltzmannovu rozdělení.

Reference

[1] Louisell, William Henry, and William H. Louisell, „Quantum statistical properties of radiation“, Wiley New York, 351–357 (1973).