

В.Н. Иванов

**Влияние нелинейного взаимодействия молекул на их излучение***Омский государственный технический университет*

Поступила в редакцию 7.10.2001 г.

Проведено теоретическое исследование влияния нелинейного взаимодействия молекул на интенсивность их излучения при переходах между колебательными уровнями. Для этого анализируется решение нелинейного уравнения Шредингера, описывающего состояние взаимодействующих двухатомных молекул. Показано, что в случае, когда кинетические степени свободы молекул можно рассматривать как термостат, заселенность колебательных уровней близка к распределению Больцмана в широком диапазоне температур. Однако, когда энергия теплового движения становится меньше некоторого критического предела, должно происходить довольно быстрое опустошение возбужденных уровней. Такое поведение заселенности квантовых состояний должно приводить при понижении температуры ансамбля молекул ниже некоторого предела к практически полному исчезновению спонтанного и вынужденного излучения.

Молекулярные газы являются хорошо изученным объектом. В частности, известно, что в широком диапазоне температур заселенность квантовых уровней молекул газа подчиняется распределению Больцмана. Тем не менее эксперименты по определению теплоемкости газов показывают, что при температуре ниже некоторых критических значений это распределение для вращательных и колебательных степеней свободы может нарушаться.

Как известно, при понижении температуры зависимость теплоемкости газов от внутренних степеней свободы пропадает практически скачком сначала для колебательных степеней свободы молекул, а затем и для вращательных [1]. Такое поведение теплоемкости показывает, что при температурах ниже некоторого критического значения молекулы газа находятся на нижних энергетических уровнях. Это явление обычно объясняют недостаточностью кинетической энергии поступательного движения молекул для эффективного возбуждения при столкновениях колебаний и вращений молекул. Такое объяснение имеет чисто качественный характер и не отвечает на целый ряд вопросов. В частности, оно не отвечает на вопрос, почему при столкновениях при температуре ниже некоторого критического значения эффективность возбуждения колебаний и вращений практически не зависит от крыла распределения Максвелла, соответствующего большим скоростям поступательного движения молекул. Нет ответа и на вопрос, каков характер излучения при температурах ниже этого критического значения температуры.

В данной статье дается одно из возможных объяснений такого поведения заселенности колебательных уровней двухатомных молекул газов. Показано, что основной причиной этих особенностей является взаимодействие молекул. Это взаимодействие приводит к тому, что ансамбль молекул становится нелинейной системой, у которой существуют выделенные

равновесные состояния. Причем при температуре ниже некоторого предела заселение возбужденных состояний становится невозможным, что должно приводить к исчезновению спонтанного и вынужденного излучения.

В качестве модели отдельной молекулы газа в наших экспериментах использовался осциллятор. Такое моделирование позволяет не учитывать реальное строение молекул.

Для учета влияния окружения на выделенную квантовую подсистему выбран вариант, предложенный в [2, 3]. В этом способе состояние исследуемого объекта описывается волновой функцией. Однако эта функция подбирается таким образом, чтобы вычисленные с ее помощью средние значения совпадали в некотором приближении с физическими величинами, полученными с помощью формализма матрицы плотности. Для этого используется метод Фейнмана [4]. Учет влияния окружающей среды на выделенную подсистему проводится с помощью соответствующего определения фейнмановского пропагатора.

В работе [5] показано, что в стационарном случае для взаимодействующих молекул достаточно универсальной формой гамильтониана является выражение

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{A} \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle. \quad (1)$$

В (1)  $\hat{H}_0$  – невозмущенный гамильтониан молекулы;  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  – операторы, описывающие модель взаимодействия молекулы с окружением;  $\lambda$  – параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия.

Как известно, в методе Фейнмана для определения амплитуды вероятности перехода квантовой системы из одного состояния в другое используется метод функционального интегрирования. Производится суммирование вкладов в амплитуду всех возможных альтернативных путей, соединяющих начальное и конечное состояния квантовой системы. Причем вклад

отдельной выделенной траектории представляется как фазовый множитель вида

$$\varphi = \text{const} \cdot \exp [iS(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)/\hbar], \quad (2)$$

где  $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  – классическое действие, вычисленное вдоль данного пути, соединяющего точки  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}$ . В итоге получается пропагатор, удовлетворяющий следующим правилам группового умножения:

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) K(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2. \quad (3)$$

Исходя из (3), сравнивая амплитуду вероятности в два близких момента времени, несложно получить уравнение Шредингера [4]. Записав лагранжиан, учитывая нелинейность ансамбля молекул, с помощью функционала от волновой функции и проведя усреднение пропагатора по ударным возмущениям после ряда преобразований, можно записать справедливое в дипольном приближении уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{1 + i\alpha} [\hat{T} + \chi] \psi + U\psi + \Phi(\psi) \psi - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}) \psi. \quad (4)$$

В (4)  $\hat{T}$  – оператор кинетической,  $U$  – оператор потенциальной энергии осциллятора; параметры  $\alpha$  и  $\chi$  – некоторые положительные числа, связанные с плотностью окружающей среды и ее температурой (можно показать, что  $\alpha$  тем больше, чем выше плотность окружающей среды, а  $\chi$  растет с ростом температуры (см. далее));  $\mathbf{E}$  – внешнее электрическое поле, а  $\mathbf{d}$  – дипольный момент. Функционал от волновой функции, по сути дела, учитывающий самовоздействие выделенной подсистемы через окружающую среду, в простейшем случае имеет вид:

$$\Phi(\psi) = \lambda \hat{A} \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle = \frac{i\alpha}{1 + \alpha^2} \langle \psi | \hat{T} + \chi | \psi \rangle. \quad (5)$$

В случае когда самовоздействием через окружение можно пренебречь, из (4) следует:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = \frac{1}{1 + i\alpha} (\hat{T} + \chi) \tilde{\psi} + U\tilde{\psi} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}) \tilde{\psi}. \quad (6)$$

Особенностью этого уравнения является то, что все возмущения, имеющие ударный характер, учитываются с помощью одного параметра  $\alpha$ . Величина этого параметра зависит от плотности среды. Если перейти от (6) к уравнению Неймана для статистического оператора

$$\tilde{\rho} = |\tilde{\psi}\rangle \langle \tilde{\psi}|, \quad (7)$$

то с точностью до малых более высокого порядка по  $\alpha$  можно записать:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + [\hat{V}, \hat{\rho}] - i\alpha \{\hat{T}, \hat{\rho}\} - i2\alpha\chi\hat{\rho}. \quad (8)$$

Здесь, как и в (1),  $\hat{H}_0$  – гамильтониан изолированной подсистемы. Кроме того, в (8) введены опера-

торы кинетической энергии подсистемы  $\hat{T}$  и оператор внешнего регулярного по времени возмущения  $\hat{V}$ . Квадратные скобки обозначают коммутатор, а фигурные – антикоммутатор операторов.

В [6] показано, что при редукции по методу Лэкса [7] уравнения Неймана сложной системы к уравнению выделенной подсистемы получается подобное по форме уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}_0, \hat{\rho}] + [\langle \hat{V} \rangle, \hat{\rho}] - i\beta \{\hat{T}, \hat{\rho}\} - i\gamma \hat{\rho}. \quad (9)$$

Уравнение (9) имеет место, когда окружение выделенной подсистемы можно рассматривать как термостат. Здесь  $\beta$  и  $\gamma$  – константы. Угловые скобки в (9) обозначают усреднение оператора возмущения по состояниям термостата. Близость (8) и (9) указывает на то, что предлагаемый способ описания состояний подсистемы в термостате с помощью эффективных волновых функций является вполне валидным.

Простая подстановка показывает, что волновая функция, удовлетворяющая уравнению (4), связана с решением уравнения (6) соотношением

$$\psi = \tilde{\psi} / \sqrt{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle}. \quad (10)$$

Равенство (10) указывает на один из простых способов нахождения части возможных решений нелинейного уравнения (4). Для этого достаточно решить уравнение (6), а затем перенормировать с помощью (10) волновую функцию. Этот способ особенно удобен при наличии регулярного во времени возмущения. Однако из-за нелинейности уравнения (4) его решение имеет особенности, которые в решении уравнения (6) не проявляются. Рассмотрим их.

В силу (10), исходя из предположения о справедливости принципа суперпозиции для волновых функций, в общем случае решение уравнения (4) должно иметь вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n(\mathbf{r}), \quad (11)$$

где  $C_n(t)$  – некоторые функции времени;  $\psi_n(\mathbf{r})$  – собственные функции следующего из (6) стационарного уравнения Шредингера:

$$E_n \psi_n = \frac{1}{1 + i\alpha} (\hat{T} + \chi) \psi_n + U\psi_n. \quad (12)$$

В (12) константа разделения  $E_n$  может принимать комплексные значения.

Коэффициенты  $C_n(t)$  из-за нелинейности исходного уравнения могут быть сложными функциями времени. Их фазовая часть несет информацию о влиянии внешних полей на выделенную подсистему и при решении ряда задач может оказаться важной. Однако нас в рамках поставленной задачи в первую очередь будут интересовать величины  $|C_n(t)|$ . Именно они определяют значение вероятности найти квантовую систему в том или ином возмущенном столкновениями состоянии. Чтобы выяснить законо-

мерности, которым подчиняются искомые величины, перейдем для удобства к их квадратам

$$P_n(t) = |C_n(t)|^2. \quad (13)$$

Так как при наличии регулярного во времени возмущения при решении нелинейного уравнения Шредингера в силу (10) принципиальных проблем нет, то предположим, что значение  $\mathbf{E}(t)$  близко к нулю, т.е. будем анализировать поведение осциллятора под действием стохастического возмущения. При этом будем полагать, что при флуктуациях плотности возмущающих частиц вблизи выделенной подсистемы значение параметра  $\alpha$ , характеризующего эти возмущения, может адиабатически меняться.

Подстановка (11) в (4) приводит к уравнению

$$\sum_n \left( i\hbar \frac{\partial C_n}{\partial t} - E_n C_n - \frac{i\alpha}{1+\alpha^2} C_n \sum_{k,l} C_k^* C_l \tilde{T}_{kl} \right) \times \psi_n(\mathbf{r}) = 0, \quad (14)$$

которое должно выполняться при любых значениях  $\mathbf{r}$ . Это возможно только при равенстве выражения в скобках нулю. В итоге после ряда несложных преобразований получается система уравнений:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = \frac{2\alpha}{\hbar(1+\alpha^2)} \times P_n \left( -\tilde{T}_{nn} + \sum_k P_k \tilde{T}_{kk} + \sum_{\substack{k,l \\ l \neq k}} \sqrt{P_k P_l} |\tilde{T}_{kl}| \cos(\beta_{kl}) \right) \quad (15)$$

( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ).

В (14), (15) введены матричные элементы

$$\tilde{T}_{kl} = \langle \psi_k | \hat{T} + \chi | \psi_l \rangle. \quad (16)$$

Аргумент косинуса в (15) – это фаза комплексного числа  $C_k^*(t) C_l(t) \tilde{T}_{kl}$ :

$$\cos(\beta_{k,l}) = \frac{C_k^*(t) C_l(t) \tilde{T}_{kl} + C_k(t) C_l^* \tilde{T}_{lk}}{2|C_k(t) C_l(t) \tilde{T}_{kl}|}. \quad (17)$$

В отличие от состояний изолированной системы ( $\alpha = 0$ ), где

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = 0, \quad (18)$$

и в рамках условия

$$\sum_n P_n = 1 \quad (19)$$

все числа  $P_n$  равновероятны, у подсистемы, взаимодействующей с окружением, ситуация иная. Существуют более и менее вероятные состояния. Выясним сначала, какие значения  $P_n(t)$  являются наиболее вероятными. Для этого приравняем в (15) нулю производные по времени. В итоге получаем нелинейную систему уравнений:

$$P_n \left( -\tilde{T}_{nn} + \sum_k P_k \tilde{T}_{kk} + \sum_{\substack{k,l \\ l \neq k}} \sqrt{P_k P_l} |\tilde{T}_{kl}| \cos(\beta_{kl}) \right) = 0 \quad (20)$$

( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ).

Как нетрудно видеть, эта система уравнений допускает только дискретные решения вида

$$P_n = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}. \quad (21)$$

Причем единице может равняться только одна из констант, остальные константы равны нулю, т.е. для заселенности квантовых уровней молекулы имеет место условие (19). Другими словами, взаимодействие осцилляторов (молекул) приводит к тому, что число наиболее вероятных колебательных состояний становится счетным множеством. Отметим, что в этом случае наиболее вероятными состояниями возмущенного осциллятора являются собственные  $\psi$ -функции гамильтониана уравнения (12).

Из полученных результатов следует, что молекула находится, вероятнее всего, в одном из собственных колебательных состояний. Естественно, встает вопрос: являются ли эти состояния равновесия устойчивыми, какова динамика их изменения. Это можно выяснить, используя методы решения нелинейных уравнений [8 – 10].

Как уже отмечалось, колебания двухатомных молекул газа с достаточной степенью точности можно промоделировать с помощью одномерного осциллятора. Следовательно, для выяснения устойчивости колебательных состояний молекул необходимо знать собственные значения и собственные функции гамильтониана осциллятора, испытывающего ударные возмущения.

В одномерном приближении соответствующее стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi_n}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (1+i\alpha) \left( \tilde{E}_n - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi_n = 0, \quad (22)$$

где  $m$  – масса осциллятора;  $\omega$  – частота колебаний. Константа

$$\tilde{E}_n = E_n - \chi / (1+i\alpha). \quad (23)$$

Стандартный метод решения подобных уравнений приводит к следующим соотношениям:

$$\tilde{E}_n = \frac{1}{\sqrt{(1+i\alpha)}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (24)$$

и

$$\psi_n(\xi) = A_n \exp(-\sqrt{(1+i\alpha)} \xi^2 / 2) H_n(\xi). \quad (25)$$

В (25)  $A_n$  – нормировочная константа;  $\xi$  – безразмерная переменная:

$$\xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}; \quad (26)$$

$H_n(\xi)$  – полиномы Эрмита комплексной переменной:

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\sqrt{1+i\alpha}\xi^2) \frac{d^n}{d\xi^n} \exp(-\sqrt{1+i\alpha}\xi^2). \quad (27)$$

Как видно из (23) – (27), стационарные состояния испытывающего ударные возмущения осциллятора хоть и близки к состояниям гармонического осциллятора, но все же от него отличаются. Совпадение наблюдается при  $\alpha = 0$ .

Нелинейность исходного уравнения приводит к тому, что все состояния осциллятора оказываются взаимосвязанными. Поэтому при анализе динамики изменения состояния заселенного уровня ( $|C_n(t)| = 1$ ) необходимо одновременно отслеживать поведение всех незаполненных состояний. Для этого обратим внимание на то, что вблизи положения равновесия для незаселенных квантовых состояний осциллятора ( $P_l = 0$ ) константа  $C_l(t)$  удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_l}{\partial t} = & -\frac{i+\alpha}{(1+\alpha^2)\hbar} (T_{ll} + \chi) C_l - \frac{i}{\hbar} U_{ll} C_l + \\ & + \frac{\alpha}{(1+\alpha^2)\hbar} (T_{ll} + \chi) |C_l|^2 C_l, \end{aligned} \quad (28)$$

где  $T_{ll}$  и  $U_{ll}$  – матричные элементы операторов кинетической и потенциальной энергий.

Это уравнение совпадает по форме с известным уравнением, описывающим однопараметрическое семейство векторных полей на плоскости:

$$\frac{dz}{dt} = z(i\omega + \varepsilon + kz\bar{z}), \quad (29)$$

особенности решения которого хорошо изучены [8,11]. В (29)  $z$  – комплексная координата;  $\omega$  и  $k$  – вещественные ненулевые постоянные;  $\varepsilon$  – вещественный параметр. В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned} z = C_l; \quad \omega = & -\frac{1}{(1+\alpha^2)\hbar} (T_{ll} + \chi) - \frac{U_{ll}}{\hbar}; \\ \varepsilon = -k = & -\frac{\alpha}{(1+\alpha^2)\hbar} (T_{ll} + \chi). \end{aligned} \quad (30)$$

При всех  $\varepsilon$  точка  $z = 0$  в (29) является положением равновесия типа фокус. Причем фокус устойчив при  $\varepsilon < 0$ . Следовательно, если плотность окружения велика (параметр  $\alpha$  существенно отличается от нуля), то даже при наличии слабых регулярных по времени возмущениях ( $\mathbf{E}(t) \neq 0$ ) осциллятор не может перейти ни на один из незаполненных уровней. И в этом случае в отсутствие сильных регулярных по времени возмущений он будет находиться в каком-либо собственном состоянии бесконечно долго, т.е. найденные состояния равновесия являются устойчивыми. Напомним, что обычно постулируется, что квантовая система находится в одном из состояний, являющихся решением стационарного уравнения Шредингера. При учете взаимодействия это условие появляется автома-

тически. Причем, согласно полученным соотношениям, для перехода осциллятора из одного положения равновесия к другому состоянию равновесия необходимо или заметное регулярное во времени возмущение, или стремление параметра  $\alpha$  к нулю (как известно, при  $k > 0$ , если значение  $\varepsilon$  равно нулю, фокусы  $z = 0$  теряют устойчивость). Указанное обстоятельство позволяет исследовать закономерности перехода от одного состояния равновесия к другому.

В рассматриваемом случае для параметра  $\varepsilon$  справедливо равенство

$$\varepsilon = -\frac{\alpha}{(1+\alpha^2)\hbar} (T_{mm} + \chi). \quad (31)$$

В работах [8, 11, 12] показано, что поскольку уравнение (29) имеет особенность типа складки (fold), то при подходе  $\varepsilon$  к нулю с отрицательной стороны при некотором малом, но отличном от нуля значении  $|\varepsilon| = \delta$  имеющиеся возмущения могут выкинуть систему из окрестности положения равновесия. При этом система перескочит или к другому далекому положению равновесия, или к какому-либо предельному циклу или другому более сложному притягивающему множеству. Имеет место «катастрофа». Указанное обстоятельство имеет, как представляется, важное значение. Для осциллятора оно означает, что при значениях параметра  $\alpha$  меньше некоторого критического значения, при котором уравнение Шредингера все еще остается нелинейным, возможны скачкообразные изменения заселенности квантовых уровней.

Такой скачкообразный выход из положения равновесия «незаполненного» энергетического уровня возможен только при условии  $|\varepsilon| \leq \delta$ . Принимая во внимание (31) и учитывая, что диагональные матричные элементы оператора кинетической энергии являются действительными числами

$$\tilde{T}_{kk} = \frac{1}{2} \left( k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \chi \quad (32)$$

(равенство (32) справедливо с точностью до квадрата параметра  $\alpha$ ), можно сделать вывод, что для незаполненного  $m$ -го уровня такое поведение возможно, если параметр  $\alpha$  удовлетворяет неравенству

$$\alpha \leq \alpha_m = 2\hbar\delta / \left[ \left( m + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + 2\chi \right]. \quad (33)$$

Следовательно, вероятность изменения состояния  $C_l = 0$  пропорциональна вероятности того, что в результате флуктуаций плотности окружения осциллятора параметр  $\alpha$  окажется в интервале от нуля до  $\alpha_m$ :

$$F(\alpha_m) = \int_0^{\alpha_m} f(\alpha) d\alpha, \quad (34)$$

где  $f(\alpha)$  – плотность вероятности реализации данного значения параметра  $\alpha$ .

Чтобы найти явный вид  $F(\alpha_m)$ , необходимо знать зависимость  $f(\alpha)$ . Однако в рамках рассматри-

ваемой задачи в силу априорной малости  $\alpha_m$  это не является обязательным условием. Действительно, вследствие малости параметра  $\alpha_m$  и условия  $f(0) = 0$  (напомним, что исходным является предположение о невозможности существования изолированных квантовых подсистем) для  $F(\alpha)$  можно приближенно записать:

$$F(\alpha_m) \approx C\alpha_m + O(\alpha^2), \quad (35)$$

$C$  – некоторая константа.

Тогда согласно (33) вероятность возбуждения незаполненного  $l$ -го уровня осциллятора обратно пропорциональна значению энергии этого состояния. Однако такое возбуждение не всегда может привести, в конечном итоге, к перераспределению заселенности уровней осциллятора, в частности если имеет место переход к другому притягивающему множеству. Выясним, в каких случаях такое возможно. Соответствующую оценку можно сделать в двухуровневом приближении.

Выделим два «стационарных» состояния квантовой системы:  $\psi_n(\mathbf{r}, t)$  и  $\psi_m(\mathbf{r}, t)$ , одно из них является заселенным. Положим для определенности, что первоначально система находится в состоянии равновесия:  $P_{n0} = 1, P_{m0} = 0$ . Все остальные числа  $P_{k0}$  будем считать тождественно равными нулю. Тогда система уравнений (15) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_n}{\partial t} &= \frac{2\alpha}{\hbar(1+\alpha^2)} P_n [-\tilde{T}_{nm} + P_n \tilde{T}_{nm} + P_m \tilde{T}_{mm} + \\ &+ 2\sqrt{P_n P_m} |\tilde{T}_{nm}| \cos(\beta_{nm})] = F(P_n, P_m), \\ \frac{\partial P_m}{\partial t} &= \frac{2\alpha}{\hbar(1+\alpha^2)} P_m [-\tilde{T}_{mm} + P_n \tilde{T}_{nn} + P_m \tilde{T}_{mm} + \\ &+ 2\sqrt{P_n P_m} |\tilde{T}_{nm}| \cos(\beta_{nm})] = \Phi(P_n, P_m). \end{aligned} \quad (36)$$

Согласно общим свойствам нелинейных систем на плоскости [10] устойчивость стационарной точки зависит от поведения правой части системы уравнений (36).

Одним из необходимых условий отсутствия рядом других точек равновесия является отличие от нуля якобиана:

$$\Delta = \begin{vmatrix} F'_{P_n}(P_{n0}, P_{m0}) & F'_{P_m}(P_{n0}, P_{m0}) \\ \Phi'_{P_n}(P_{n0}, P_{m0}) & \Phi'_{P_m}(P_{n0}, P_{m0}) \end{vmatrix} \neq 0. \quad (37)$$

Вторым параметром, от которого зависит, является ли данное состояние равновесия устойчивым, служит

$$\sigma = F'_{P_n}(P_{n0}, P_{m0}) + \Phi'_{P_m}(P_{n0}, P_{m0}). \quad (38)$$

В зависимости от величины параметров  $\Delta$  и  $\sigma$  положения равновесия рассматриваемой двухуровневой подсистемы являются либо узлами, либо фокусами, либо седлами.

Если  $\Delta$  больше нуля, а  $\sigma \neq 0$ , то это узел. При условии  $\Delta > 0, \sigma = 0$  состояние равновесия является фокусом. Если  $\Delta < 0$ , то положение равновесия – это седло.

Для испытывающего возмущения осциллятора значения констант  $\Delta$  и  $\sigma$  вблизи точек равновесия зависят от величины диагональных матричных элементов  $\tilde{T}_{nn}, \tilde{T}_{mm}$  и параметра  $\alpha$ . Учитывая (32), с точностью до малых второго порядка по  $\alpha$  можно записать:

$$\Delta = (\alpha\omega)^2 \left( n + \frac{1}{2} + \frac{\chi}{\hbar\omega} \right) (n - m), \quad (39)$$

$$\sigma = \alpha\omega \left( 2n - m + \frac{1}{2} + \frac{2\chi}{\hbar\omega} \right). \quad (40)$$

Полученные соотношения позволяют исследовать динамику изменения состояния равновесия.

Рассмотрим сначала случай, когда квантовое число  $n$  соответствует верхнему уровню. В этом случае и  $\Delta$  и  $\sigma$  больше нуля. Такая точка равновесия оказывается неустойчивой [10]. Если осциллятор вывести из нее так, чтобы его состояние в итоге было суперпозицией исходных волновых функций, то согласно (12) для этой суперпозиции справедливо равенство

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \\ &= \left[ C_n \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \psi_n(x) + C_m \exp\left(-i \frac{E_m t}{\hbar}\right) \psi_m(x) \right] / \\ & \quad \left\{ |C_n|^2 \exp\left[-i \frac{(E_n - E_n^*) t}{\hbar}\right] + \right. \\ & \quad \left. + |C_m|^2 \exp\left[-i \frac{(E_m - E_m^*) t}{\hbar}\right] + \right. \\ & \quad \left. + 2 \operatorname{Re} \left[ C_n C_m^* \exp\left(-i \frac{(E_n - E_n^*) t}{\hbar}\right) \langle \psi_n | \psi_m \rangle \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (41)$$

Из (41) следует, что с течением времени из-за экспоненциально убывающих множителей волновая функция двухуровневой подсистемы будет стремиться к сохраняющей нормировку во времени волновой функции нижнего состояния. Другими словами, осциллятор будет релаксировать к нижнему энергетическому состоянию.

Это значит, что в случае возникновения условий для «катастрофы» состояние равновесия осциллятора, находящегося на более высоком энергетическом уровне, должно меняться скачком. Никаких замкнутых траекторий не образуется. Такое изменение состояния равновесия осциллятора естественно интерпретировать как квантовый скачок.

Далее рассмотрим второй вариант:  $n < m$ . Точка равновесия в этом случае является седлом. Эта точка равновесия также является неустойчивой. Это значит, что заселенность  $P_n$  нижнего уровня осциллятора так же, как и при  $n > m$ , может меняться скачком. Однако здесь имеет место одно важное отличие. Такого рода изменения возможны не всегда. Действительно, если вывести осциллятор из положения равновесия

так, что его новое состояние будет описываться суперпозицией вида (41), то со временем осциллятор будет возвращаться в исходное состояние. Другими словами, здесь возможна петля, проходящая через точку равновесия. Устойчивость этой петли зависит от знака параметра  $\sigma$  [10]. Если этот параметр в точке равновесия отрицателен, то петля устойчива; если положителен, то неустойчива. Следовательно, скачкообразное изменение положения равновесия осциллятора возможно только, если  $\sigma > 0$ . В противном случае, даже при существовании предпосылок для квантового скачка, после выхода осциллятора из положения равновесия он вернется в исходное состояние. А это значит, что в результате верхнее состояние окажется незаселенным. Из (40) следует, что осциллятор не может скачком поменять положение равновесия при

$$m > 2n + \frac{2\chi}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}. \quad (42)$$

Неравенство (42) зависит не только от квантовых чисел, но и от величины  $\chi$ . Несмотря на то что механистическое отождествление реализации альтернативной траектории и броуновского движения реальной частицы имеет, вероятно, условный смысл, отметим здесь одно важное обстоятельство. При обычном броуновском движении частицы в термостате этот параметр равен энергии, приходящейся на одну степень свободы [3]:

$$\chi = k_B T / 2 \quad (43)$$

( $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура). Если придавать параметру  $\chi$  именно такой физический смысл, то тогда можно утверждать, что квантовые скачки с нижнего уровня на верхний возможны только при определенной температуре:

$$k_B T > \hbar\omega \left( m + \frac{1}{2} \right) - 2\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (44)$$

Из (44) следует, что при

$$T < \hbar\omega / (2k_B) \quad (45)$$

скачкообразные переходы с основного уровня ( $n = 0$ ) на более высокие вообще невозможны. Другими словами, при температуре ниже предела, определяемого (45), осциллятор, попав в нижнее положение равновесия, не сможет выйти из него без сильного внешнего воздействия. Следовательно, если рассматривать

ансамбль осцилляторов, то у них при температуре ниже критической будет заселено только нижнее энергетическое состояние. При температуре ниже значения, определяемого формулой (45), происходит «вымораживание» колебательных степеней свободы. Отметим, что при температуре выше критического предела распределение вероятности заселенности уровней осциллятора близко к распределению Больцмана (материалы соответствующего исследования направлены в печать) и, следовательно, излучение ансамбля молекул, по сути дела, должно подчиняться формуле Планка.

«Вымораживание» колебательных степеней свободы, очевидно, должно приводить к изменению характера излучения. При понижении температуры среды ниже предела, определяемого соотношением (45), у ансамбля молекул должно полностью отсутствовать как спонтанное, так и вынужденное излучение. Это «исчезновение» излучения обусловлено нелинейным характером взаимодействия молекул. Как представляется, этот же эффект проявляется в теплоемкости газов.

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1975. 551 с.
2. Иванов В.Н. О рассеянии нестабильных частиц. ВИНТИ. № 8176-B86. 1986. 13 с.
3. Иванов В.Н. Эвристический способ описания релаксации квантовых систем // Изв. вузов. Физ. 1996. Т. 39. № 2. С. 7–13.
4. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: Мир, 1968. 382 с.
5. Surian P.R., Angyan J. Perturbation theory for nonlinear time-independent Schrödinger equations // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. № 1. P. 45–48.
6. Иванов В.Н. Связь эффективных волновых функций с формализмом матрицы плотности // Изв. вузов. Физ. 1998. Т. 41. № 7. С. 64–68.
7. Лекс М. Флуктуации и когерентные явления. М.: Мир, 1974. 299 с.
8. Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.
9. Йосс Ж., Джозеф Д. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций. М.: Мир, 1983. 300 с.
10. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 487 с.
11. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988. 368 с.
12. Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Наука, 1990. 127 с.

**V.N. Ivanov. Effect of nonlinear interaction of molecules on their radiation.**

The analytical investigation of the effect of nonlinear interaction of molecules on intensity of their radiation at transitions between vibrational levels is made. For this purpose, the solution of a nonlinear Schrödinger equation describing the state of interacting diatomic molecules is analysed. It is shown that in the case, when the kinetic degree of freedom of molecules can be considered as the heat bath, the density of population of vibrational levels is close to the Boltzmann distribution law in a broad band of temperatures. However, when the energy of heat motion becomes less than some critical limit, there should be a rather fast destruction of excited levels. Such behaviour of the population density of quantum states should result (at fall of temperature of molecular ensemble below some limit) in practically complete disappearance of spontaneous and stimulated radiation.