

Когерентные состояния и управление молекулярной динамикой

А.В. Горохов¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. Метод когерентных состояний для динамических групп Ли использован для описания взаимодействия молекул с структурированными электромагнитными полями. Исследовано квантовое управление вращением и колебаниями молекул. В случае симметричного волчка и для колебаний молекулы со слабым ангармонизмом учтено взаимодействие с внешним диссипативным окружением и рассмотрены возможные применения в фотонике и квантовой информатике.

1. Введение

Теоретико-групповые методы выполняют важную роль в современной квантовой физике. На начальном этапе развития квантовой механики приложения теории групп исчерпывались, в основном, задачей классификации состояний квантовой системы по неприводимым унитарным представлениям групп симметрии. Новый интерес к теоретико-групповым методам был стимулирован в начале 60-х годов XX века работами Гелл-Манна и Неемана, в которых представления унитарной группы $SU(3)$ были использованы для классификации адронов. В результате дальнейших обобщений возникло новое направление - метод динамических групп (см., например, [1-4]), в которых квантовый гамильтониан удается представить в виде некоторой функции (как правило, полиномиальной) эрмитовых генераторов представления некоторой конечно параметрической группы Ли. С использованием идей этого метода на язык теории представлений динамической группы G гамильтониана можно перевести как нахождение уровней энергии и векторов состояния, так и расчет вероятностей и сечений переходов [4,5].

Квантовая оптика и фотоника являются одними из естественных областей применения метода динамических групп [3-5]. Одной из основных задач в них является описание взаимодействия внешнего поля с веществом. Если поле излучения является монохроматическим, то существенными являются переходы между двумя уровнями, которые попадают в резонанс с полем излучения, при условии, что все остальные переходы далеки от резонанса. В этом случае квантовую систему можно рассматривать как двухуровневую. Группой динамической симметрии такой системы (модель Дикке) является группа $SU(2)$. В многоуровневом случае динамической группой квантовой системы является группа $SU(N)$, где N – число уровней.

В фотонике и молекулярной физике многие задачи можно описать с помощью модели связанных осцилляторов. Для N -модового осциллятора группой динамической симметрии

является полупрямое произведение $W_N \wedge Sp(2N, \mathbb{R})$ симплектической группы $Sp(2N, \mathbb{R})$ и группы Гейзенберга - Вейля W_N . При $N = 2$ в данном подходе можно исследовать известные параметрические процессы нелинейной оптики, классифицируемые по подгруппам некомпактной группы $W_2 \wedge Sp(4, \mathbb{R})$ [4]. Интересно, что динамическая группа $W_N \wedge Sp(2N, \mathbb{R})$ появляется при расчете вибронных (электронно-колебательных) переходов в многоатомных молекулах [6].

В настоящее время квантовая оптика, квантовая информатика и фотоника продолжают активно развиваться и во многом исследования уже перешли на инженерный уровень по созданию устройств, работающих на основе квантовых принципов. Разработаны уникальные измерительные средства, позволяющие оперировать с одним или несколькими атомами и фотонами. Продолжается как исследование традиционных для квантовой оптики объектов, таких как атомы в высокодобротных резонаторах и процессы квантовой нелинейной оптики, так и поиски новых подходящих систем для хранения и обработки информации. В связи с этим вновь стала актуальной проблема управления квантовыми процессами [7-9]. Знание группы динамической симметрии гамильтониана и построение с ее помощью теоретико-групповых когерентных состояний (КС) [10] позволяет сформулировать проблему квантового когерентного управления динамикой переходов, отыскивая в группе G такую траекторию $g(t, t_0)$, которая будет приводить к генерации некоторого заданного конечного состояния с максимально возможной вероятностью. Задача квантового управления сводится тогда к известной задаче отыскания оптимальной траектории на однородном пространстве группы Ли G [11].

Рассмотрим квантовую систему, гамильтониан которой удалось представить в виде функции генераторов унитарного представления $\hat{T}(g)$ динамической группы G , действующего в гильбертовом пространстве состояний системы

$$\hat{H} = f(\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_r), \quad (1)$$

а самосопряженные операторы $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_r$ образуют базис представления алгебры Ли группы G и удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_\alpha, \hat{A}_\beta] = iC_{\alpha\beta}^\gamma \cdot \hat{A}_\gamma, \quad i = \sqrt{-1}, \quad (2)$$

где $C_{\alpha\beta}^\gamma$ – структурные постоянные группы G . В случае линейной функции f можно, в принципе, точно найти оператор эволюции, однако для большинства реальных задач f имеет вид некоторой полиномиальной зависимости генераторов $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_r$.

Когерентное состояние $|CS\rangle$ строится по формуле [10, 4]:

$$|CS\rangle = |Z\rangle = \hat{T}(g_Z)|\Psi_0\rangle, \quad (3)$$

здесь g_Z элемент группы G , соответствующий точке $g_Z G_0$ однородного пространства G/G_0 , а подгруппа $G_0 \subset G$ с точностью до фазового множителя оставляет инвариантным вектор $|\Psi_0\rangle$.

Оказалось, что КС, если их удачно построить, являются квантовыми состояниями наиболее близкими к классическим (минимизация соотношений неопределенности для генераторов динамической группы). Эволюция параметров КС приводит к классической динамике для классического аналога квантовой задачи. Если же гамильтониан линеен по генераторам динамической алгебры, то временная эволюция квантовой задачи является чисто классической — КС представляет собой нерасплывающийся волновой пакет, движущийся вдоль классической траектории в соответствующем обобщенном фазовом пространстве [4]. И для

этой ситуации, и в случае полиномиальной функции f можно построить “квазиклассические” уравнения для параметров КС

$$\dot{z}^a = \{z^a, \mathbf{H}\}, \quad \dot{\bar{z}}^a = \{\bar{z}^a, \mathbf{H}\}, \quad (4)$$

здесь $\mathbf{H} = \langle Z | \hat{H} | Z \rangle$ матричный элемент гамильтониана между КС, $Z = (z^1, \dots, z^n)$ - комплексные параметры когерентного состояния $|Z\rangle$, а $\{a, b\}$ - скобка Пуассона в пространстве G/G_0 (см., например, [5]). Действуя таким методом, приходим к приближенному решению временного уравнения Шредингера

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\chi(t)} |Z(t)\rangle, \quad (5)$$

где $Z(t) = (z^1(t), \dots, z^n(t))$ – траектория КС в пространстве G/G_0 , получаемая из решения уравнений (4), а $\chi(t)$ – некоторая фаза. Решение вида (5) имеет смысл, если в начальный момент времени можно создать начальное состояние в виде КС $|Z(0)\rangle$, однако оно справедливо для всего временного интервала только для гамильтонианов с линейно реализованной динамической группой G , в общем же случае такое решение будет “расплываться” и работать лишь для времен, близких к начальному. Поэтому в общем случае необходимо учитывать квантовые поправки, отыскивая решение уравнения Шредингера в виде суперпозиции КС:

$$|\Psi(t)\rangle = \int_{G/G_0} F(Z, Z_0 | t) |Z\rangle d\mu(Z, \bar{Z}). \quad (6)$$

Здесь $\lim_{t \rightarrow 0} F(Z, Z_0 | t) = \delta(Z - Z_0)$, $|\Psi(0)\rangle = |Z_0\rangle$, а $\delta(Z - Z_0)$ – δ -функция (ядро единичного оператора в гильбертовом пространстве функций на G/G_0). Проблема нахождения ядра $F(Z, Z_0 | t)$ решается его разложением по полной и ортонормированной системе сферических функций на многообразии Кэлера G/G_0 [4].

2. Многоатомная молекула во внешних электромагнитных полях

В данном докладе использован метод динамических групп при рассмотрении квантовой динамики вращения и колебаний многоатомных молекул во внешнем электромагнитном поле. Исследованы две отдельные задачи: 1) молекулярный волчок, взаимодействующий с внешним полем магнитной ловушки и монохроматическим магнитным полем с циркулярной поляризацией; 2) колебательная мода молекулы с учетом ангармонизма, взаимодействующая с полем внешней электромагнитной волны.

В первом случае динамика волчка описывается гамильтонианом вида:

$$\begin{aligned} \hat{H}(t) &= \hbar^2 \left(\frac{\hat{J}_1^2}{2I_1} + \frac{\hat{J}_2^2}{2I_2} + \frac{\hat{J}_3^2}{2I_3} \right) + \hat{V}(t) = \\ &= \hbar^2 \left(\frac{1}{8I_1} - \frac{1}{8I_2} \right) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) + \hbar^2 \left(\frac{1}{8I_1} + \frac{1}{8I_2} \right) (\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) + \frac{\hbar^2}{2I_3} \hat{J}_3^2 - \gamma \hbar \vec{B}(t) \hat{J}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $I_j, j = 1, 2, 3$ – моменты инерции молекулы, $\hat{J}_\ell, \ell = 1, 2, 3$ – безразмерные операторы орбитального углового момента молекулы {генераторы группы $SO(3)$ в системе координат, привязанной к молекуле [12], $\hat{J}_\pm = (\hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2)$ }, $\vec{B}(t)$ – вектор магнитной индукции в молекулярной системе координат, γ – гиромагнитное отношение. В отличие от работы [13] исследована динамика молекулярного волчка в случае электронейтральной молекулы во внешнем магнитном поле для переходов без изменения значения величины полного углового момента молекулы.

В представлении когерентных состояний для группы $SO(3)$ $|z\rangle = (1 + z\bar{z})^{-J} \exp(z\hat{J}_+)|0\rangle$, $|0\rangle \equiv |J, -J\rangle$ находим уравнение для временной динамики КС вида (4), где функция H имеет вид:

$$H = \hbar \left\{ 2J \left(a(2J-1) \frac{z^2 + \bar{z}^2}{(1+z\bar{z})^2} + b \frac{4Jz\bar{z} + 2Jz^2\bar{z}^2 + 1}{(1+z\bar{z})^2} \right) + c \frac{J(1+z^2\bar{z}^2)/2 + (1-J)z\bar{z}}{(1+z\bar{z})^2} \right\} - \hbar\gamma JB(t) \frac{ze^{i\omega t} + \bar{z}e^{-i\omega t}}{1+z\bar{z}}, \quad (8)$$

здесь использованы обозначения $a = \frac{I_2 - I_1}{8I_1I_2} \hbar$, $b = \frac{I_2 + I_1}{8I_1I_2} \hbar$, $c = \frac{1}{2I_3} \hbar$, $B(t)$ и ω – зависящая от времени амплитуда и частота поля соответственно, а J – величина квантового углового момента молекулы. Скобка Пуассона в данном случае записывается в виде:

$$\{F_1, F_2\}(z, \bar{z}) = i \frac{(1+z\bar{z})^2}{2J\hbar} \cdot \left[\frac{\partial F_1}{\partial z} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial \bar{z}} - \frac{\partial F_1}{\partial \bar{z}} \cdot \frac{\partial F_2}{\partial z} \right].$$

Был выполнен расчет вероятностей переходов между уровнями волчка и динамики средних значений операторов углового момента молекулы и их квадратов $\langle J_\ell(t) \rangle$ и $\langle J_\ell^2(t) \rangle$, $\langle F(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{F} | \Psi(t) \rangle$, которые рассчитывались для суперпозиций КС вида:

$$|\Psi(t)\rangle = \left(e^{-i\chi_1(t)} |z_1(t)\rangle \pm e^{-i\chi_2(t)} |z_2(t)\rangle \right) / \sqrt{N}, \quad \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1, \quad (9)$$

здесь N – нормировочный множитель, определяемый скалярным произведением КС. При этом когерентные состояния $|z_{1,2}(t)\rangle$ отыскивались из численных решений уравнений вида (4) с разными начальными условиями, а динамические фазы в суперпозиции (9) равны

$$\chi_{1,2}(t) = \int_0^t \langle z_{1,2}(t') | \hat{H}(t') | z_{1,2}(t') \rangle dt' / \hbar.$$

При расчете предполагалось, что поле включается на короткое время, много меньшее характерного периода вращения волчка, поэтому вектор магнитной индукции поля в молекулярной системе \vec{B} был выражен через вектор \vec{B}' в лабораторной системе координат с помощью матрицы поворота \hat{R} , т.е. $\vec{B} = \hat{R}\vec{B}'$, которая определялась переходом в систему координат, диагонализующую тензор момента инерции молекулы. При этом поле в лабораторной системе координат выбиралось в виде суперпозиции постоянного поля ловушки и ортогонального ему циркулярно поляризованного поля с частотой ω : $\vec{B}'(t) = B'_\parallel \vec{e}_z + B'_\perp(t) (\cos \omega t \cdot \vec{e}_x + \sin \omega t \cdot \vec{e}_y)$, где \vec{e}_x, \vec{e}_y и \vec{e}_z – орты лабораторной системы координат, $B'_\perp(t) = B'_\perp \cdot \exp[-(t/\tau)^2]$. При этом $B(t) = B'(t)$, где $B'(t) = \sqrt{B'^2_\parallel + B'^2_\perp(t)}$.

Для второй задачи исследован случай слабо ангармонических колебаний двухатомной молекулы во внешнем электромагнитном поле с гамильтонианом вида, который выбран в электрическом дипольном приближении

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad \hat{H}_0 = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega_0^2 (\hat{x} - x_0)^2 + \frac{1}{6} \beta (\hat{x} - x_0)^3, \quad \hat{V}(t) = -f(t)\hat{x}, \quad (10)$$

здесь \hat{p}, \hat{x} – операторы импульса и координаты, x_0 – равновесное значение колебательной координаты, μ, ω_0 и β – масса, частота и параметр ангармоничности осциллятора соответственно. Функция $f(t)$ определяется произведением проекции напряженности внешнего электрического поля волны на электрический дипольный момент молекулы и

величины её электронной поляризуемости. Переходя к операторам рождения и уничтожения одномерного гармонического осциллятора \hat{a}^+ и \hat{a} :

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{2\hbar}} (\hat{x} + i\hat{p} / \mu\omega_0), \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{\mu\omega_0}{2\hbar}} (\hat{x} - i\hat{p} / \mu\omega_0)$$

и вводя хорошо известные [10] осцилляторные КС $|\alpha\rangle = \exp(-|\alpha|^2/2) \exp(\alpha\hat{a}^+) |0\rangle$, где $|0\rangle$ - вакуумное состояние осциллятора, находим в представлении осцилляторных КС для комплексного параметра α следующее уравнение:

$$\dot{\alpha} = -i\omega_0\alpha + i\eta(3\bar{\alpha}^2 + 6\bar{\alpha}\alpha + 3\alpha^2 + 3) + \frac{A(t)\cos\omega t}{\sqrt{2\omega}}, \eta = \frac{\beta a_0^3}{12\sqrt{2}\hbar}, a_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega_0}. \quad (11)$$

Здесь $A(t) = A(0) \cdot \exp[-(t/\tau)^2]$ и ω - зависящая от времени амплитуда поля (в том месте, где расположена молекула) и частота поля соответственно. Рассмотрен случай падающей волны с линейной поляризацией.

3. Заключение

В работе численно рассчитаны траектории КС для разных начальных условий и молекулярных параметров и найдены вероятности переходов между уровнями асимметричного волчка и ангармонического осциллятора. и параметры сжатия для начального состояния $|\Psi(0)\rangle$, выбранного в виде суперпозиции осцилляторных КС типа “Шредингерского кота”:

$$|\Psi(0)\rangle = (|\alpha\rangle + e^{i\vartheta} |-\alpha\rangle) / \sqrt{2}, \vartheta = \pm\pi/2.$$

Для частного случая симметричного волчка ($I_1 = I_2$) проведен учет в марковском приближении влияния диссипативного окружения с нулевой температурой на динамику средних. Во всех случаях в качестве управляющего параметра использована величина продольного поля ловушки.

Для управления квантовой динамикой реальной многоатомной молекулы при рассмотрении ее колебаний и вращений необходимо учитывать колебательно-вращательное взаимодействие и более реалистическую зависимость её потенциальной энергии от колебательных координат [15, 16]. Кроме того, важно учесть влияние на динамику молекулы внешнего диссипативного окружения с ненулевой температурой (см., например, [11, 17])

4. Литература

- [1] Wulfman, C.E. Dynamical Symmetry – Singapore: World Scientific Publishing, 2010. – 437 p.
- [2] Hayashi, M. Group representations for Quantum Theory – New York: Springer, 2017. – 357 p.
- [3] Klimov, A.B. A Group-Theoretical Approach to Quantum Optics. Models of Atom - Field Interactions/ A.B. Klimov, S.M. Chumakov // Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 334 p.
- [4] Горохов, А.В. Принципы симметрии и квантовая динамика – Самара: Самарский университет, 2015. – 220 с.
- [5] Hergert, W. Group Theory in Solid State Physics and Photonics. Problem Solving with Mathematica/ W. Hergert, R.M. Geilhufe // Weinheim: Wiley-VCH, 2018. – 377 p.
- [6] Gorokhov, A.V. Lie Algebras in Quantum Optics and Molecular Spectroscopy // Bull. of the Russian Acad. of Sci. Physics. – 2011 – Vol. 75. – P. 150-156. DOI: 10.3103/S1062873811020110.
- [7] Бутковский, А.Г. Управление квантовыми процессами / А.Г. Бутковский, Ю.И. Самойленко // М.: Наука, 1984. – 256 с.
- [8] Shadbolt, P. Complexity and Control in Quantum Photonics – New York: Springer, 2016. – 222 p.
- [9] Borzi, A. Formulation and Numerical Solution of Quantum Control Problems / A. Borzi, G. Ciaramella, M. Sprengel // Philadelphia: SIAM, 2017. – 390 p.

- [10] Переломов, А.М. Обобщенные когерентные состояния и их применения – М.: Наука, 2004. – 272 с.
- [11] Hermann, R. Geodesics and Classical Mechanics on Lie Groups // J. Math. Phys. – 1972. – Vol. 13. – P. 460-464. DOI: 10.1063/1.1666000.
- [12] Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Физматлит, 2008. – 800 с.
- [13] Koch, Ch.P. Quantum Control of Molecular Rotation / Ch.P. Koch, M. Lemeshko, D. Sugny // Rev.Mod.Phys. – 2019. - Vol. 91 – P. 035005-1-37. DOI: 10.1103/RevModPhys.91.035005.
- [14] Rensing, C.C. Optimal Control on the Rotation Group $SO(3)$ // Carpathian J. Math. – 2012. – Vol. 28. – P. 321-328.
- [15] Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
- [16] McHale, J.L. Molecular Spectroscopy – London, N.Y.: CRC Press, 2017. – 477 p.
- [17] Mikhailov, V.A. Master equation averaged over stochastic process realizations for the description of a three-level atom relaxation / V.A. Mikhailov, N.V. Troshkin // Computer Optics. – 2016. – Vol. 40(5). – P. 649-653. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-5-649-653.

Coherent states and control of molecular dynamics

A.V. Gorokhov¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. The method of coherent states on dynamical Lie groups is used to describe the interaction of molecules with structured electromagnetic fields. The quantum control of the rotation and vibration of molecules is investigated. In the case of a symmetric top and for vibrations of a molecule with weak anharmonicity, interaction with an external dissipative environment is taken into account. Possible applications in photonics and quantum informatics are considered.