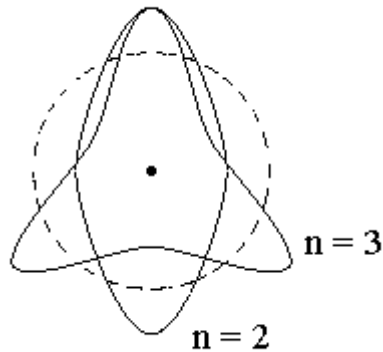


Правила отбора.

Что будет в том случае, если один электрон в одном атоме водорода одновременно находится и в состоянии $n=2$ и в состоянии $n=3$? Такое состояние атома называют суперпозиционным состоянием. Изобразим две рассматриваемые волны на одном рисунке. В состоянии $n=2$ на длине пути электрона укладывается две волны де Бройля, в состоянии $n=3$ — три волны.



Из рисунка видно, что в верхней части траектории электрона обе волны одновременно достигают максимума. При их сложении получится волновая функция большой величины. В нижней части траектории одна из волн принимает положительное значение, а другая — отрицательное. Сумма двух волн в этой части траектории мала.

Вверху, где волновая функция имеет большую величину, окажется большая плотность электронного облака. Внизу, где волновая функция мала, плотность электронного облака будет мала. В результате электронное облако окажется смещенным вверх относительно ядра атома. Центр тяжести отрицательно заряженного электронного облака оказывается выше положительно заряженного ядра. Это означает, что распределение зарядов системы имеет электрический дипольный момент \vec{p} :

$$\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot d\vec{r}.$$

Атом имеет отличный от нуля дипольный момент тогда и только тогда, когда он одновременно находится на двух уровнях энергии. Уровни энергии атома — это то же самое, что и уровни энергии электронов в атоме.

Заметим, что это не постоянный дипольный момент, а осциллирующий с частотой перехода между двумя уровнями энергии, на которых каждый атом одновременно находится. И действительно. Для волны де Бройля:

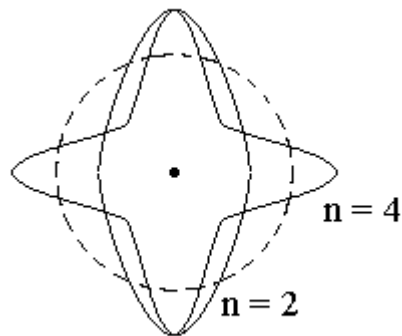
$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ p = \hbar k \end{cases}.$$

Если электрон находится одновременно в двух состояниях $n=2$ и $n=3$, то каждой из двух соответствующих энергий соответствует своя частота осцилляций волновой функции $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ одинаковая в каждой точке пространства. Две волны состояний $n=2$ и $n=3$ в каждой точке пространства

оказываются то в одинаковой фазе, то в противоположных фазах. Соответственно, результат сложения двух волн испытывает биения с разностной частотой $\omega_{32} = \omega_3 - \omega_2 = \frac{E_3}{\hbar} - \frac{E_2}{\hbar} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}$. Так же как и результат сложения волн осциллирует и плотность электронного облака, и дипольный момент атома.

Осциллирующий дипольный момент излучает свет на частоте осцилляций или, как говорят, на частоте перехода $\omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}$. Атом излучает или поглощает свет на частоте некоторого перехода тогда и только тогда, когда он одновременно находится на двух уровнях энергии, связанных рассматриваемым переходом.

Рассмотрим теперь суперпозиционное состояние атома водорода, когда он одновременно находится на уровнях $n = 2$ и $n = 4$.



Из рисунка видно, что плотность электронного облака сверху и снизу одновременно становится большой, а затем одновременно станет малой. Нет дипольного момента в таком суперпозиционном состоянии атома. Если нет осциллирующего дипольного момента, то атом в таком состоянии не излучает и не поглощает свет. В таком случае переход между этими уровнями энергии называют запрещенным переходом или переходом, запрещенным в дипольном приближении.

Заметим, что осциллирующий электрический квадрупольный момент в рассматриваемом суперпозиционном состоянии присутствует, но излучение квадрупольного момента гораздо слабее, чем излучение дипольного момента в том случае, когда размер излучающей системы гораздо меньше длины волны света. Для атома, как излучающей системы, именно такой случай и реализуется. Характерный диаметр атомов — десятые доли нанометра, а оптическая длина волны — десятые доли микрона. По этой причине излучением более высоких мультипольных моментов атома обычно пренебрегают по сравнению с излучением дипольного момента атома.

Из приведенного рассмотрения можно сформулировать правило отбора. Если при сложении волновых функций двух состояний получается волновая

функция со смещенным центром тяжести, то переход между этими двумя состояниями разрешен.

Комплексность волновой функции.

Для фотона вероятность его обнаружения пропорциональна интенсивности света, которая в свою очередь пропорциональна среднему квадрату напряженности световой волны. Другими словами напряженность ведет себя, как волна, а вероятность пропорциональна квадрату напряженности.

Аналогично, для электрона предполагают, что вероятность обнаружить электрон в данном месте пространства пропорциональна квадрату модуля волновой функции Ψ .

Пусть электрон находится в нижнем состоянии энергии E_1 с волновой функцией Ψ_1 . Тогда волна гармонически изменяется в каждой точке

пространства с частотой $\omega_1 = \frac{E_1}{\hbar}$, то есть пропорциональна $\cos(\omega_1 t + \varphi_0)$.

Квадрат модуля волны изменяется, как квадрат косинуса

$\cos^2(\omega_1 t + \varphi_0) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega_1 t + 2\varphi_0)$, и содержит колебания с удвоенной частотой $2\omega_1$.

Плотность электронного облака пропорциональна вероятности и осциллирует с частотой $2\omega_1$. Такое осциллирующее электронное облако обязано излучать свет на частоте $2\omega_1$. Излучая свет, атом теряет энергию и обязан переходить на более низкий уровень энергии. Однако с самого начала мы предположили, что уровень E_1 — это нижний уровень энергии, с которого нельзя перейти на еще более низкий уровень.

Получается противоречие.

Чтобы избежать противоречия можно предположить, что в состоянии с определенной энергией электрона волны на самом деле две, а не одна, что эти две волны сдвинуты по фазе на $\frac{\pi}{2}$, и вероятность обнаружения электрона в каждой точке пространства равна сумме квадратов модулей этих двух волн.

Сдвинутые по фазе волны ведут себя, как синус и косинус. Сумма квадратов синуса и косинуса — это единица и во времени не осциллирует. Таким образом, можно объяснить, почему нет излучения, когда атом находится в состоянии с определенной энергией, в частности на нижнем уровне энергии.

Вместо рассмотрения двух волновых функций удобнее рассмотреть одну функцию, но комплексную, такую, что ее вещественная и мнимая части представляют собой две исходные вещественные волны. Тогда вероятность обнаружить электрон будет пропорциональна квадрату модуля комплексной волны.

Если вещественная часть комплексной волны пропорциональна косинусу, а мнимая часть пропорциональна синусу, то сама волна пропорциональна экспоненте с чисто мнимым показателем.

$$\Psi_1 \sim e^{-i\omega_1 t}.$$

В состоянии с определенной энергией, например, E_1 получим $|\Psi_1|^2 = const$, и излучения нет.

Знак минус в показателе экспоненты — это вопрос соглашения.

Оператор импульса.

Рассмотрим плоскую монохроматическую волну в комплексной форме:

$$\Psi = Ae^{i((\vec{k}, \vec{r}) - \omega t)}.$$

Учтем соотношения для волны де Бройля:

$$\begin{cases} E = \hbar\omega \\ p = \hbar k \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \omega = \frac{E}{\hbar} \\ k = \frac{p}{\hbar} \end{cases}$$

и подставим величины k и ω в выражение для плоской волны. Тогда

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, \vec{r}) - Et)}.$$

Рассмотрим градиент этой плоской волны:

$$\vec{\nabla}\Psi = A\vec{\nabla}e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \omega t)} = A\frac{i}{\hbar}\vec{p}e^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, \vec{r}) - \omega t)} = \frac{i}{\hbar}\vec{p}\Psi.$$

Тогда для плоской волны получаем равенство:

$$\vec{p}\Psi = -i\hbar\vec{\nabla}\Psi.$$

Это же равенство в операторном виде (после сокращения на Ψ) примет следующий вид:

$$\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla} \text{ — это и есть оператор импульса.}$$

Казалось бы в этом равенстве мало смысла, потому что оно справедливо только для плоских монохроматических волн. Смысл есть, потому что любую локализованную в пространстве функцию координат и времени можно разложить по плоским волнам. Коэффициенты разложения в общем случае будут функциями времени.

Оператор любой физической величины и среднее значение любой физической величины.

Произвольная физическая величина, которая зависит от состояния электрона, может быть выражена через его координаты и импульс.

Рассмотрим сначала физическую величину F , которая зависит только от координат электрона $F(\vec{r})$.

По определению вероятности p_i i -го состояния среднее значение физической величины F можно найти по формуле:

$$\langle F \rangle = \sum_i p_i F_i,$$

где F_i — значение физической величины F в i -ом состоянии.

Вероятность найти электрон в малом объеме dV выражается через квадрат модуля волновой функции и равна $|\Psi|^2 dV$. Тогда, суммируя по всем объемам dV , в которых может оказаться электрон, получим равенство, которое справедливо в каждый момент времени:

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int_V F \cdot |\Psi|^2 dV = \int_V \Psi^*(\vec{r}) \cdot F(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}) \cdot dV & \Rightarrow \\ \langle F \rangle &= \int_V \Psi^*(\vec{r}) \cdot F(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}) \cdot dV & (2.1) \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь физическую величину, которая произвольным образом зависит только от импульса электрона $F(\vec{p})$. Для плоской волны

$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, r) - Et)}$ с определенным значением импульса \vec{p} можно написать равенство

$$\langle F(\vec{p}) \rangle = F(\vec{p}) = \int_V \Psi^*(t, \vec{r}) \cdot F(\vec{p}) \cdot \Psi(t, \vec{r}) \cdot dV,$$

так как $F(\vec{p})$ в правой части равенства можно вынести за знак интеграла, а оставшийся интеграл равен единице, поскольку представляет собой сумму всех вероятностей обнаружить электрон в разных объемах dV .

Это равенство справедливо для любого значения импульса и соответствующей плоской волны Ψ .

Если в правую часть равенства вместо $F(\vec{p})$ подставить ту же функцию F только от оператора импульса $-i\hbar\vec{\nabla}$, а не от самого импульса \vec{p} , то равенство сохранит смысл. Функцию от оператора $F(-i\hbar\vec{\nabla})$ нужно понимать следующим образом. Нужно взять разложение в ряд Тейлора функции $F(\vec{p})$ по степеням импульса \vec{p} , и в этом разложении заменить импульс на оператор импульса $-i\hbar\vec{\nabla}$. Считая, что $\nabla^2 = \Delta$, можно осмыслить любую степень оператора импульса. В таком случае каждое слагаемое ряда из операторов имеет смысл, и весь ряд имеет смысл функции F от оператора импульса.

Если рассмотреть действие функции F от оператора импульса на плоскую волну с определенным значением импульса, то надо рассмотреть действие ряда Тейлора по степеням оператора импульса на эту волну. Каждое слагаемое ряда после воздействия на волну даст ту же самую волну только с множителем в виде импульса в соответствующей степени. При сложении ряда получится та же самая волна только с множителем $F(\vec{p})$.

Тогда в правой части равенства $\langle F(\vec{p}) \rangle = \int_V \Psi^*(t, \vec{r}) \cdot F(\vec{p}) \cdot \Psi(t, \vec{r}) \cdot dV$ для полоской волны Ψ с определенным значением импульса вместо множителя

$F(\vec{p})$ можно поставить функцию от оператора импульса $F(-i\hbar\vec{\nabla})$. Результат при этом не изменится. Тогда можно записать новое равенство

$$\langle F(\vec{p}) \rangle = \int_V \Psi^*(t, \vec{r}) \cdot F(-i\hbar\vec{\nabla}) \cdot \Psi(t, \vec{r}) \cdot dV \quad (2.2)$$

для плоской волны $\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, r) - Et)}$ с определенным значением импульса \vec{p} .

Равенство (2.2) будет справедливо и для произвольной локализованной функции Ψ , у которой нет определенного значения импульса, так как эту функцию можно в двух местах правой части равенства разложить по плоским волнам. Для краткости здесь и в дальнейшем плоскими волнами будем называть только плоские волны с определенным значением импульса, они же — монохроматические плоские волны.

И действительно. Оператор $F(-i\hbar\vec{\nabla})$, действующий на каждую из плоских волн, будет давать ту же плоскую волну с коэффициентом $F(\vec{p})$. Если комплексно сопряженный сомножитель $\Psi_{\vec{p}}^*$ — другая плоская волна, то интеграл равен нулю, так как плоские волны ортогональны, то есть равен нулю интеграл от любых двух разных плоских волн $\int_V \Psi_{\vec{p}_1}^*(t, \vec{r}) \cdot \Psi_{\vec{p}_2}(t, \vec{r}) \cdot dV = 0$.

Следовательно, в правой части равенства (2.2) при разложении функции Ψ по плоским волнам останутся только слагаемые, в которых $\Psi_{\vec{p}}^*$ и $\Psi_{\vec{p}}$ — плоская волна с одним и тем же импульсом. Для этой плоской волны с определенным импульсом \vec{p} интеграл $\int_V \Psi_{\vec{p}}^*(t, \vec{r}) \cdot \Psi_{\vec{p}}(t, \vec{r}) \cdot dV$ представляет собой вероятность конкретного значения импульса \vec{p} в исходной локализованной функции Ψ .

Следовательно, в правой части равенства (2.2) получается сумма вида $\sum_i p_i F_i$, которая по определению вероятности p_i и равна среднему значению $\langle F(\vec{p}) \rangle$. Таким образом, равенство (2.2) оказывается справедливым для произвольной локализованной функции Ψ .

Обобщая равенства (2.1) и (2.2) на случай $F(t, \vec{r}, \vec{p})$ — произвольной функции координат и импульса электрона, получим

$$\langle F(t, \vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int_V \Psi^*(t, \vec{r}) \cdot F(t, \vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}) \cdot \Psi(t, \vec{r}) \cdot dV. \quad (2.3)$$

Здесь величину $\hat{F} \equiv F(t, \vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla})$ называют оператором физической величины $F \equiv F(t, \vec{r}, \vec{p})$.

Итак, оператор любой физической величины можно найти следующим образом. Нужно взять выражение этой физической величины через координаты и импульс, разложить это выражение в ряд Тейлора по степеням импульса, в полученном ряде Тейлора вместо импульса подставить оператор импульса $-i\hbar\vec{\nabla}$. Это и будет оператор соответствующей физической величины.

Среднее значение физической величины в состоянии с волновой функцией Ψ может быть выражено через оператор этой физической величины по формуле (2.3)

$$\langle F(t, \vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int_V \Psi^*(t, \vec{r}) \cdot \hat{F} \cdot \Psi(t, \vec{r}) \cdot dV$$

Уравнение Шредингера.

Рассмотрим оператор энергии. Для этого, в соответствии с общим правилом получения оператора любой физической величины, в выражении для суммы кинетической и потенциальной энергии $E = \frac{p^2}{2m} + V$ вместо импульса \vec{p} подставим оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$. Тогда оператор энергии или оператор Гамильтона примет следующий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}.$$

Это с одной стороны, а с другой стороны, получим оператор энергии, аналогично тому, как мы получили оператор импульса. Для этого рассмотрим производную по времени от плоской монохроматической волны

$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, r) - Et)}$ и получим, что

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi, \text{ где } E \text{ — энергия частицы, для которой написана волна де}$$

Бройля.

Следовательно, $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ — тоже оператор энергии.

Два выражения для оператора энергии $\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ и $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ не равны друг

другу тождественно, но на волновую функцию они должны действовать одинаково.

Следовательно, волновая функция должна удовлетворять уравнению

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \text{ — это и есть уравнение Шредингера.}$$

Здесь $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ — оператор Гамильтона, где $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ — оператор

импульса.

Если электрон взаимодействует с электрическим полем, то $\hat{V} = q\varphi$, где φ — скалярный потенциал электрического поля. А как учесть влияние магнитного поля? Проблема в том, что сила Лоренца перпендикулярна скорости заряда, поэтому она не совершает работу и не может быть связана ни с какой энергией. Как же магнитное поле учесть в уравнении Шредингера?

Де Бройль предположил, что два 4-х вектора $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ равны друг

другу, но если к кинетической энергии добавить слагаемое $q\varphi$, а к импульсу

ничего не добавлять, то $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ перестает быть 4-х вектором. Давайте добавим к

4-х вектору $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ 4-х вектор $\begin{pmatrix} \frac{q\varphi}{c} \\ \frac{q\vec{A}}{c} \end{pmatrix}$ и, в след за де Бройлем, будем считать, что

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{q\varphi}{c} \\ \frac{q\vec{A}}{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E + q\varphi}{c} \\ \vec{p} + \frac{q}{c}\vec{A} \end{pmatrix}. \quad \text{Тогда, дифференцируя плоскую}$$

монохроматическую волну, получим, что оператор $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ соответствует

величине $E + q\varphi$, а оператор $-i\hbar\vec{\nabla}$ соответствует величине $\vec{p} + \frac{q}{c}\vec{A}$. Если

теперь равенство для кинетической энергии $E = \frac{p^2}{2m}$ записать в операторном виде и подействовать на волновую функцию, то получится уравнение

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - q\varphi \right) \Psi = \frac{\left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\vec{A} \right)^2}{2m} \Psi \quad \text{или} \quad \hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad \text{где}$$

$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\vec{A} \right]^2 + q\varphi$. Здесь величину $-\frac{q}{c}\vec{A}$ называют импульсом электромагнитного поля.

Мы получили оператор Гамильтона для одной частицы. Если в квантовой системе много частиц, то оператор Гамильтона зависит от координат и импульсов всех частиц. В результате оператор Гамильтона в системе единиц СГС Гаусса примет следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_j \left\{ \frac{1}{2m_j} \left[-i\hbar \vec{\nabla}_j - \frac{q_j}{c} \vec{A}_j \right]^2 + q_j \varphi_j \right\} + \sum_{j < k} V_{jk}.$$

Здесь q_j и m_j — заряд и масса j -ой частицы, $\vec{\nabla}_j$ — оператор дифференцирования по координатам j -ой частицы, φ_j и \vec{A}_j — скалярный и векторный потенциалы внешнего электромагнитного поля (светового поля) в точке расположения j -ой частицы, V_{jk} — потенциальная энергия взаимодействия j -ой и k -ой частиц.

Обычно взаимодействие со световым полем рассматривают в электрическом дипольном приближении, тогда оператор Гамильтона может быть преобразован к виду

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - (\hat{\vec{p}}, \vec{E}(t)),$$

где $\hat{\vec{p}} = \vec{p} = \sum_j q_j \vec{r}_j$ — дипольный момент системы частиц (не надо путать

его с импульсом, который мы тоже обозначили буквой \vec{p}), $\vec{E}(t)$ —

напряженность электрического поля световой волны, $\hat{H}_0 = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + \sum_{j < k} V_{jk}$

— оператор Гамильтона системы невозмущенной световым полем. Чтобы не путать напряженность электрического поля $\vec{E}(t)$ с энергией E будем стараться напряженность всегда записывать в виде зависимости от времени t .

Уравнение Клейна-Гордона-Фока.

$\left(\frac{\hat{E}}{c} \right)^2 - \hat{p}^2 = (\hat{m}_0 c)^2$ — релятивистское волновое уравнение для частицы,

которая ни с кем не взаимодействует. Здесь $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ — оператор энергии,

$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$ — оператор импульса.

Релятивистское уравнение движения заряженной частицы в присутствии электромагнитного поля можно получить, если подставить в уравнение для волновой функции энергию $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\varphi$ без энергии $q\varphi$ взаимодействия

частицы с электромагнитным полем и импульс $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A}$ без импульса

поля $\frac{q}{c} \vec{A}$.

В релятивистском случае вместо уравнения Клейна-Гордона обычно рассматривают уравнение Дирака, которое описывает релятивистскую частицу

с учетом спина. Уравнение Клейна-Гордона описывает релятивистскую частицу с нулевым спином.

Эффект Казимира.

Взаимное притяжение проводящих незаряженных тел. Между двумя параллельными плоскими зеркалами не может быть световое поле перпендикулярное зеркалам с длиной волны превышающей расстояние между зеркалами больше, чем в два раза. В результате между зеркалами меньше флуктуаций вакуума, оказывающих давление на зеркала, чем снаружи зеркал. В результате зеркала притягиваются друг к другу.

Сдвиг интерференционной картины электронов под влиянием векторного потенциала.

Схема опыта Юнга. Соленоид между щелями.

Вторичное квантование. Сжатое состояние света.

Аналогия между квантовым описанием груза на пружинке и световым полем. Нулевые флуктуации светового поля. Соотношение неопределенности числа фотонов и фазы света. Сжатое состояние света, реализация на стекловолокне.

Амплитуда вероятности.

Амплитуды вероятности — это коэффициенты разложения волновой функции по волновым функциям с определенным значением какой-либо физической величины. По аналогии с импульсом и энергией для любой функции \hat{F} справедливо $\hat{F}\Psi_n = F_n\Psi_n$ для состояния Ψ_n с определенным значением F_n физической величины F . Квадрат модуля амплитуды вероятности — вероятность соответствующего значения физической величины.

Рассмотрим разложение волновой функции по собственным функциям невозмущенного оператора Гамильтона \hat{H}_0 .

Собственные функции оператора энергии \hat{H}_0 отличаются от волновых функций в состоянии с определенной энергией.

Невозмущенный оператор Гамильтона \hat{H}_0 не зависит от времени. И действительно, энергия складывается из кинетической энергии $\frac{p^2}{2m}$ и потенциальной $V(\vec{r})$. Заменяя \vec{p} на $-i\hbar\vec{\nabla}$, получаем, что оператор \hat{H}_0 зависит только от пространственных координат и производных по ним.

Поскольку \hat{H}_0 не зависит от времени t , то и его собственные функции не зависят от времени, а волновые функции в состоянии с определенной энергией зависят от времени.

Собственные функции оператора \hat{H}_0 — это решения дифференциального уравнения

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n.$$

Здесь строчные буквы пси $\psi_n(\vec{r})$ — собственные функции, E_n — собственные значения оператора \hat{H}_0 .

Другое дело — состояния с определенной энергией или волновая функция Ψ_n такого состояния. Здесь Ψ_n — заглавная буква пси. Волновая функция Ψ_n подчиняется тому же уравнению, что и собственные функции ψ_n :

$$\hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n,$$

так как в состоянии Ψ_n с определенным значением любой физической величины F справедливо уравнение:

$$\hat{F} \Psi_n = F_n \Psi_n.$$

Найдем, как волновая функция Ψ_n зависит от времени:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \\ \hat{H}_0 \Psi_n = i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} \end{cases} \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E_n \Psi_n \Rightarrow \Psi_n \sim e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}.$$

Тогда

$$\Psi_n(t, \vec{r}) = \psi_n(\vec{r}) \cdot e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}},$$

здесь Ψ_n — волновая функция с определенной энергией, ψ_n — собственная функция оператора энергии.

Совокупность собственных функций оператора Гамильтона $\{\psi_n\}$ образует полный набор (базис) в пространстве произвольных локализованных функций координат. Локализованные функции координат — это функции, для которых интеграл $\int_{V=\infty} |\psi|^2 dV$ имеет конечное значение. Функции $\{\psi_n\}$ образуют базис, и это означает, что коэффициенты разложения константы, которые не зависят от координат.

Совокупность волновых функций $\{\Psi_n\}$ со всевозможными значениями энергии E_n тоже образует базис в пространстве любых локализованных функций координат, но не базис в пространстве любых функций координат и времени. Для базиса в пространстве любых функций координат и времени нужны все частоты по времени при каждой функции ψ_n координат, чего на самом деле нет. Если бы функции $\{\Psi_n\}$ образовывали базис в пространстве любых функций координат и времени, то коэффициенты разложения любой функции по этому базису не зависели бы ни от координат, ни от времени.

Совокупность $\{\Psi_n\}$ образует базис в пространстве волновых функций, если считать, что коэффициенты разложения могут быть произвольными функциями времени.

 Волновую функцию можно представить в виде различных сумм:

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n \Psi_n(t, \vec{r}) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r}) = \sum_n A_n(t) \cdot \psi_n(\vec{r})$$

Мы будем использовать разложение:

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(\vec{r}),$$

в котором максимально подробно описана и зависимость волновой функции от времени и от координат. Здесь a_n — амплитуды вероятности.

Если $\hat{H} = \hat{H}_0$, то коэффициенты разложения a_n не зависят от времени. Если оператор Гамильтона возмущен $\hat{H} \neq \hat{H}_0$, то коэффициенты разложения волновой функции по волновым функциям с определенными энергиями энергии $\{\Psi_n\}$ зависят от времени $a_n(t)$.

Дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности $a_n(t)$:

Подставим разложение

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r})$$

в уравнение Шредингера $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, где оператор Гамильтона с учетом взаимодействия атома или молекулы со световым полем в дипольном приближении имеет вид $\hat{H} = \hat{H}_0 - (\vec{p}, \vec{E}(t))$, тогда уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\left(\hat{H}_0 - (\vec{p}, \vec{E}(t)) \right) \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k a_k e^{-i \frac{E_k t}{\hbar}} \psi_k(\vec{r}).$$

Подействуем на это равенство оператором $\int_{V=\infty} \psi_n^*(\cdot) dV$ и после преобразований получим дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности:

$$\dot{a}_n = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k e^{-i\omega_{kn}t} \cdot \int_{V=\infty} \psi_n^*(-\vec{p}, \vec{E}(t)) \psi_k dV.$$

Здесь $\int_{V=\infty} \psi_n^*(-\vec{p}, \vec{E}(t)) \psi_k dV$ — так называемые матричные элементы оператора возмущения $(-\vec{p}, \vec{E}(t))$ оператора Гамильтона световым полем.

Аналогично, для любой другой физической величины $F(\vec{r}, \vec{p})$ матричные элементы оператора \hat{F} имеют вид:

$$F_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV, \text{ где оператор физической величины } \hat{F} \text{ получается}$$

из функции $F(\vec{r}, \vec{p})$ путем замены \vec{p} на $-i\hbar\vec{\nabla}$. То есть $\hat{F} \equiv F(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla})$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \text{ где } \hat{V} = -(\vec{p}, \vec{E}(t)) \text{ — оператор возмущения.}$$

$$V_{nk} = \left(-(\vec{p}, \vec{E}(t)) \right)_{nk} = -(\vec{p}_{nk}, \vec{E}(t)), \text{ где дипольный момент } \vec{p} = \sum_j q_j \vec{r}_j, \text{ а}$$

электрическое поле

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} \vec{e} \varepsilon_0 e^{i((\vec{k}, \vec{r}) - \omega t + \varphi_0)} + \text{к.с.}$$

где \vec{e} — единичный вектор поляризации, ε_0 — вещественная амплитуда светового поля, к.с. — комплексно сопряженное выражение.

Для краткости введем обозначение для фазы:

$$\varphi \equiv -((\vec{k}, \vec{r}) - \omega \cdot t + \varphi_0).$$

Нас обычно будет интересовать зависимость от времени, а не от координат, поэтому удобно выбрать фазу φ так, чтобы она имела тот же знак, что и слагаемое ωt .

Тогда

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} \vec{e} \varepsilon_0 e^{-i\varphi} + \text{к.с.}$$

Для линейной поляризации единичный вектор поляризации вещественен $\vec{e} = \vec{e}^*$, тогда

$$\vec{E}(t) = \vec{e} \varepsilon_0 \cos(\varphi).$$

Используем это выражение для преобразования матричных элементов оператора возмущения, которые входят в дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности:

$$V_{nk} = \left(-(\vec{p}, \vec{E}(t)) \right)_{nk} = -(\vec{p}_{nk}, \vec{e} \varepsilon_0 \cos(\varphi)) = -(\vec{p}_{nk}, \vec{e}) \varepsilon_0 \cos(\varphi) = -p_{nk} \varepsilon_0 \cos(\varphi),$$

$$\text{где } p_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^*(\vec{p}, \vec{e}) \psi_k dV \text{ — матричный элемент проекции}$$

дипольного момента на единичный вектор поляризации световой волны.

Тогда дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности примут вид:

$$\dot{a}_n = i \frac{\mathcal{E}_0 \cos(\varphi)}{\hbar} \sum_k a_k e^{-i\omega_{kn}t} p_{nk}.$$

Количество дифференциальных уравнений бесконечно, как и число собственных функций ψ_n невозмущенного оператора Гамильтона.

 Рассмотрим атом или молекулу в состоянии Ψ_n с определенной энергией E_n , тогда $\Psi = \Psi_n$. Соответственно, среднее значение любой физической величины F :

$$\langle F \rangle = \int_{V=\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi dV = \int_{V=\infty} \Psi_n^* \hat{F} \Psi_n dV = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_n dV = F_{nn}$$

Следовательно, если молекула находится в n -ом состоянии, то среднее значение любой физической величины $\langle F \rangle$ совпадает по величине с соответствующим n -му состоянию диагональным матричным элементом F_{nn} рассматриваемой физической величины.

Так, например, $p_{nn} = \langle p \rangle$ в состоянии Ψ_n . Для любого атома в состоянии с определенной энергией $p_{nn} = 0$. Для полярной молекулы $p_{nn} \neq 0$, например для молекулы NaCl. Но на оптические свойства молекулы ее постоянный дипольный момент не влияет, поэтому будем считать, что $p_{nn} = 0$ всегда.

 Часто рассмотрение уровней энергии ограничивается двухуровневой схемой. Для двухуровневой схемы дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности примут вид:

$$\begin{cases} \dot{a}_1 + \frac{\gamma_1}{2} a_1 = i \frac{p_{12} \mathcal{E}_0}{\hbar} a_2 e^{-i\omega_{21}t} \cos(\varphi) \\ \dot{a}_2 + \frac{\gamma_2}{2} a_2 = i \frac{p_{21} \mathcal{E}_0}{\hbar} a_1 e^{-i\omega_{12}t} \cos(\varphi) \end{cases}.$$

Здесь добавлены слагаемые $\frac{\gamma_1}{2} a_1$ и $\frac{\gamma_2}{2} a_2$, которые представляют собой феноменологическое затухание, то есть слагаемые добавлены для согласования с опытом.

Почему слагаемые содержат коэффициент $\frac{1}{2}$? Если светового поля нет $\mathcal{E}_0 = 0$, то

$$\dot{a}_n + \frac{\gamma_n}{2} a_n = 0 \quad \Rightarrow \quad a_n(t) = a_n(0) \cdot e^{-\frac{\gamma_n}{2} t}.$$

Вероятность находиться в n -ом состоянии равна квадрату модуля амплитуды вероятности:

$$|a_n(t)|^2 = |a_n(0)|^2 \cdot e^{-\gamma_n t}.$$

Экспоненциальная зависимость вероятности от времени соответствует опыту, а измеряемая на опыте константа γ_n в показателе экспоненты называется скоростью распада уровня.

Теоретически спонтанный распад возбужденного уровня энергии обосновывается только при квантовании светового поля, то есть в теории вторичного квантования. При этом спонтанный распад можно рассматривать, как вынужденное излучение под действием квантовых шумов вакуума. В вакууме в каждом объеме когерентности находится энергия половины фотона, которую нельзя изъять, но которая является причиной спонтанного излучения атомов и молекул. То есть спонтанное излучение — это излучение вынужденное квантовыми шумами вакуума.
