

## Волна вероятности, длина волны де Бройля.

В экспериментах по отражению электронов от металла (~1927г) наблюдаются максимумы диаграммы направленности рассеянных электронов. Эти максимумы можно объяснить, если считать, что металл для пучка электронов играет роль отражательной дифракционной решетки, а сам пучок электронов можно рассматривать, как некоторую волну.

Де Бройль предположил, что любой частице соответствует волна. Длину волны можно найти из релятивистских соображений.

Фаза любой плоской монохроматической волны  $(\omega t - (\vec{k}, \vec{r}))$  — это скаляр по группе Лоренца,  $\begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}$  — 4-х вектор или контравариантный тензор первого ранга относительно преобразования Лоренца.

Тогда  $\begin{pmatrix} \frac{\omega}{c} \\ \vec{k} \end{pmatrix}$  — 4-х вектор, так как его свертка с 4-х вектором  $\begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}$  дает скаляр  $(\omega t - (\vec{k}, \vec{r}))$ .

Следовательно,  $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$  — 4-х вектор для любой волны, где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число.

Сравним этот 4-х вектор с 4-х вектором энергии-импульса  $\begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix}$  для любой частицы.

Для фотона оба этих 4-х вектора равны, так как

$$\begin{cases} \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} \\ p = mV = mc = \frac{mc^2}{c} = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar \frac{\omega}{c} = \hbar k \end{cases} .$$

Де Бройль предположил, что два 4-х вектора  $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix}$  равны друг другу не только для фотона, но и для любой другой частицы и соответствующей ей волны.

Тогда  $\begin{cases} E = \hbar\omega \\ p = \hbar k \end{cases}$  для любой частицы. Из равенства  $p = \hbar k = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$  получим:

$\lambda = \frac{h}{p}$  — длина волны де Бройля. Формула справедлива и в релятивистском случае.

### Электрон в атоме водорода.

Атом водорода содержит ядро из одного протона и содержит один электрон, который вращается вокруг ядра. Поскольку электрон — это волна де Бройля, нарисуем электронную волну вокруг ядра атома водорода.

Будем откладывать положительные значения волны дальше от центра атома, а отрицательные — ближе к центру атома. Начнем рисовать волну с ее максимального значения.



Обойдя вокруг ядра атома, мы вернемся к исходной точке на орбите электрона, расположенной в исходном направлении относительно ядра атома. При возвращении в исходную точку волна оказалась в другой фазе. Мы хотели нарисовать волну в разных точках в один момент времени. Волна — это функция, которая в один момент времени в каждой точке орбиты должна иметь единственное значение. Функция не может быть многозначной, иначе какое из нескольких значений будет интерферировать с какой-либо другой волной? Следовательно, мы нарисовали неудачную волну, которая не может существовать.

Из рисунка видно, что существовать могут только такие волны, для которых на длине замкнутого пути укладывается целое число длин волн. Это условие необходимо и достаточно для однозначности волновой функции.

Тогда  $2\pi r = n\lambda$ , где  $n$  — целое число. Подставим сюда величину длины волны де Бройля  $\lambda = \frac{h}{mV}$  и напишем в качестве второго уравнения системы второй закон Ньютона с силой Кулона, действующей на электрон, находящийся на круговой орбите. Тогда в системе СИ получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными  $r$  и  $V$ .

$$\begin{cases} 2\pi r = n \frac{h}{mV} \\ m \frac{V^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \end{cases}$$

Чтобы найти решение для переменной  $r$  нужно первое уравнение возвести в квадрат, второе уравнение умножить на  $r^2$  и разделить первое уравнение на второе. Полученное таким образом  $r$  можно будет подставить, например, в первое уравнение системы, чтобы получить величину  $V$ . Тогда получим решение системы:

$$\begin{cases} r = n^2 \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \\ V = \frac{e^2}{2 n h \varepsilon_0} \end{cases}.$$

Подставим это решение в выражение для полной энергии электрона и получим:

$$E_n = \frac{mV^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}.$$

Напомним, что здесь  $n$  — целое число, число длин волн, укладывающихся на круговой орбите электрона, его же называют главным квантовым числом.  $E_n$  — энергия  $n$ -го уровня энергии атома водорода.

Это правильные значения уровней энергии электрона без учета малых поправок. Не учтена поправка на магнитное взаимодействие спин-орбита (тонкая структура уровней); релятивистская поправка зависимости массы электрона от его скорости; поправка магнитного взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным моментом электрона (сверхтонкая структура уровней); лэмбовский сдвиг уровней (разница энергий уровней  $2^2S_{1/2}$  и  $2^2P_{1/2}$ ). Здесь в выражении типа  $n^{2S+1}L_J$ :  $n$  — главное квантовое число,  $S$  — суммарный спин электронной оболочки,  $2S+1$  — так называемая мультиплетность терма,  $J$  — полный момент импульса,  $L$  — суммарный орбитальный момент импульса электронной оболочки. Сдвиг уровней состоит из двух частей. Основная часть лэмбовского сдвига уровней вызвана взаимодействием электрона с электрическим полем флуктуаций вакуума. Это поле дёргает электрон и как бы размазывает электрон по малому объему. Если рассматривать электрон размазанным по объему некоторого малого шара, то его кулоновская энергия взаимодействия с ядром атома по модулю будет больше, чем энергия взаимодействия точечного электрона с ядром атома. Меньшая часть лэмбовского сдвига уровней связана с рождением виртуальных электрон-позитронных пар вблизи атомного ядра. Есть еще меньшая часть, которую объясняют тем, что протон имеет кварковую структуру и поэтому не совсем шарообразный.

Мы получили, что энергия атома водорода квантуется, то есть принимает дискретные значения. Эти рассуждения являются основой квантовой механики. Если частица находится в ограниченном объеме, то на длине замкнутого пути должно укладываться целое число длин волн. В таком случае длина волны де Бройля может принимать только дискретные значения, отсюда получаем

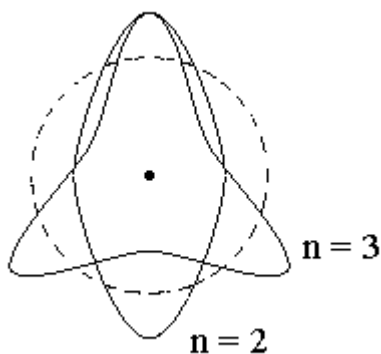
дискретные значения импульса, дискретные значения энергии и других величин. Если же частица не ограничена в некотором объеме, то длина волны де Бройля может принимать любые значения из непрерывного спектра, тогда и другие связанные с ней величины принимают любые непрерывные значения.

Для электрона в атоме водорода, если полная энергия электрона отрицательная, то электрон находится в связанном состоянии, он не может уйти на бесконечное расстояние, отсюда получают дискретные уровни отрицательной энергии электрона. Если полная энергия электрона положительная, то он может бесконечно удалиться, орбита электрона будет незамкнутой. Тогда уровни энергии электрона с положительной энергией принимают любые значения из непрерывного спектра значений.

### **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. Как же так? Мы только что обсуждали, что волновая функция в каждой точке должна иметь одно значение, а здесь получается два, от каждой волны по одному значению? Нет, значение волновой функции в каждой точке будет одно, равное сумме значений двух волн с какими-то коэффициентами.

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 близка к нулю.

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  $\vec{p}$ :

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

Атом может иметь отличный от нуля дипольный момент только тогда, когда он одновременно находится на двух уровнях энергии. Уровни энергии атома — это то же самое, что и уровни энергии электронов в атоме. Молекула может иметь отличный от нуля дипольный момент и в состоянии с определенной энергией. Например, в молекуле HCl электрон от атома водорода смещен в сторону атома хлора, и молекула HCl имеет электрический дипольный момент в состоянии с определенной энергией.

Заметим, что в атоме 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:

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

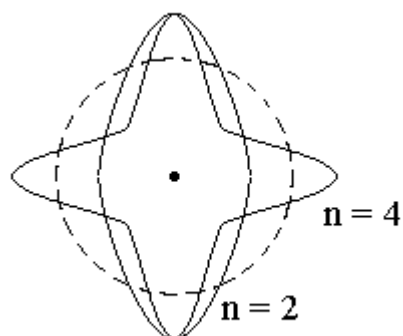
Если электрон находится одновременно в двух состояниях  $n=2$  и  $n=3$ , то каждой из двух соответствующих энергий соответствует своя частота осцилляций волновой функции  $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$  одинаковая в каждой точке пространства. Две волны состояний  $n=2$  и  $n=3$  в каждой точке пространства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

С учетом вторичного квантования все не совсем так. Находясь в определенном возбужденном состоянии, атом излучает благодаря квантовой неопределенности величины дипольного момента, хотя средний дипольный момент равен нулю. Это спонтанное излучение атома или излучение под влиянием нулевых флуктуаций светового поля. У этого излучения нет определенной фазы, фаза полностью не определена.

-----

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 или сотые доли нанометра, а оптическая длина волны — десятые доли микрона. По этой причине излучением более высоких мультипольных моментов атома пренебрегают по сравнению с излучением более низких мультипольных моментов. В частности, если у атома есть осциллирующий дипольный момент, то другие моменты не рассматриваются.

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  $\Psi$ .

Пусть электрон находится в нижнем состоянии энергии  $E_1$  с волновой функцией  $\Psi_1$ . 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 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 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 произвольную плоскую монохроматическую волну в комплексной форме:

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

Для волны де Бройля учтем соотношения:

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

и подставим величины  $k$  и  $\omega$  в выражение для плоской волны. Тогда

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

Рассмотрим градиент этой плоской волны

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

$$\text{где } \vec{\nabla}\Psi = \text{grad}(\Psi) = \left( \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z \right) \Psi.$$

Тогда для плоской волны получаем равенство:

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

Это же равенство в операторном виде (после сокращения на  $\Psi$ ) примет следующий вид:

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

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 монохроматическим 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 (еще и через проекцию спина, но для простоты на время забудем об этом).

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  $\Psi$ .

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 монохроматической волны  $\Psi(t, \vec{r})$  с определенным значением импульса  $\vec{p}$  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  $\Psi$ , у которой нет определенного значения импульса, так как эту функцию можно в двух местах правой части равенства разложить по плоским монохроматическим волнам с определенным значением импульса.

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

для двух волн с разными импульсами.

Следовательно, в правой части равенства (2.2) при разложении функции  $\Psi$  по волнам с определенным импульсом останутся только слагаемые, в которых  $\Psi_{\vec{p}}^*$  и  $\Psi_{\vec{p}}$  — волны с одним и тем же импульсом. Для этой 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  $\Psi$ .

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  $\Psi$ .

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  $\Psi$  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

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

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  $\varphi$  — 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  $\begin{pmatrix} E \\ c \\ \vec{p} \end{pmatrix}$  равны друг

другу, но если к кинетической энергии добавить слагаемое  $q\varphi$ , а к импульсу ничего не добавлять, то  $\begin{pmatrix} E \\ c \\ \vec{p} \end{pmatrix}$  перестает быть 4-х вектором. Давайте добавим к

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

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

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

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

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

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

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

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,  $\varphi_j$  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 кинетическую энергию  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi$  (полная энергия минус энергия взаимодействия частицы с электромагнитным полем  $q\phi$ ) и импульс

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A}.$$

$$\frac{1}{c^2} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi \right)^2 \Psi - \left( -i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi = (m_0 c)^2 \Psi$$

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.

### Вторичное квантование. Сжатое состояние света.

Средняя по времени объемная плотность энергии бегущей электромагнитной волны в вакууме

$$\langle w \rangle_t = \left\langle \frac{\mathcal{E}^2}{8\pi} + \frac{\mathcal{H}^2}{8\pi} \right\rangle_t = \left\langle \frac{\mathcal{E}^2}{4\pi} \right\rangle_t = \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\pi}.$$

Число фотонов в объеме  $V$  равно

$$a^2 = \frac{W}{\hbar\omega} = \frac{\langle w \rangle V}{\hbar\omega} = \frac{\mathcal{E}_0^2 V}{8\pi\hbar\omega} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E}_0 = a \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}$$

Напряженность светового поля в комплексной форме

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_0 e^{i\varphi_0} e^{-i\omega t},$$

где  $\mathcal{E}_0$  — вещественная амплитуда,  $\varphi_0$  — начальная фаза.

Световое поле в вещественной форме

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{E}_0 \cos(\omega t - \varphi_0) = \mathcal{E}_0 \cos(\varphi_0) \cos(\omega t) + \mathcal{E}_0 \sin(\varphi_0) \sin(\omega t) = \\ &= \mathcal{E}_{01} \cos(\omega t) + \mathcal{E}_{02} \sin(\omega t), \end{aligned}$$

$$\text{где } \mathcal{E}_{01} = a_1 \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}} \text{ и } \mathcal{E}_{02} = a_2 \cdot \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}}.$$

Тогда

$$\mathcal{E}(t) = \sqrt{\frac{8\pi\hbar\omega}{V}} (\alpha_1 \cos(\omega t) + \alpha_2 \sin(\omega t)),$$

где  $a_1 = a \cdot \cos(\varphi_0)$ ,  $a_2 = a \cdot \sin(\varphi_0)$  и  $a^2 = a_1^2 + a_2^2$  — величина, такая что

$$\alpha^2 = \frac{W}{\hbar\omega} \text{ — это число фотонов в объеме } V, \hbar\omega \text{ — энергия одного фотона, } \omega$$

— частота света,  $W = wV$  — энергия светового поля в том же объеме  $V$ ,  $w$  — объемная плотность энергии. С амплитудой поля  $\mathcal{E}_0$  связана интенсивность

$$\text{света } I = \frac{cn}{8\pi\mu} \mathcal{E}_0^2, \text{ кроме того } I = w \frac{c}{n}. \text{ Будем далее считать, что } V \text{ — объем}$$

когерентности.

Из аналогии между квантовым описанием груза на пружинке и световым полем следует, что в объеме когерентности не может быть энергия меньше половины фотона (нулевые флуктуации светового поля):

$$\left\langle (\Delta\alpha_1)^2 \right\rangle + \left\langle (\Delta\alpha_2)^2 \right\rangle \geq \frac{1}{2},$$

что следует из теории вторичного квантования (квантования светового поля).

Теория квантования света строится по аналогии с квантовым описанием гармонического осциллятора. Рассмотрим в качестве осциллятора груз, висящий на пружинке. В результате квантового рассмотрения осциллятора можно получить, что возможные уровни энергии осциллятора имеют вид

$$E_n = \frac{1}{2} h\nu + nh\nu, \text{ где } n = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ — целое число, } \nu \text{ — резонансная частота}$$

колебаний осциллятора.

Нижний уровень энергии осциллятора оказывается отличным от нуля  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ . Это связано с соотношением неопределенности Гейзенберга  $\Delta p_y \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$ . Согласно этому соотношению грузик осциллятора не может полностью остановиться, так как в этом случае оказалось бы, что  $\Delta y = 0$ . Со средним квадратом импульса связан средний квадрат кинетической энергии, а со средним квадратом отклонения от равновесия связано среднее значение потенциальной энергии. В результате среднее значение полной энергии осциллятора в нижнем энергетическом состоянии не может быть меньше  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$  и равно этой величине.

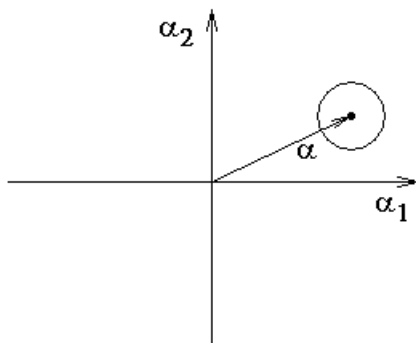
Уравнения для светового поля оказываются очень похожими на уравнения для осциллятора. Роль координаты и импульса играют слагаемые с косинусом и синусом в выражении

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{01} \cos(\omega t) + \varepsilon_{02} \sin(\omega t).$$

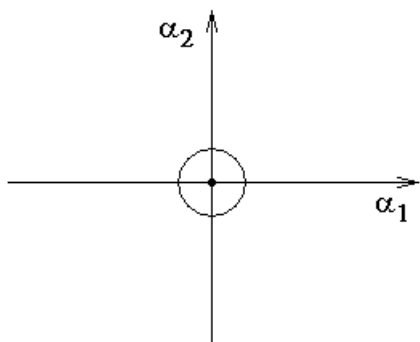
По этой причине считают, что энергия светового поля в каждом объеме когерентности  $E_n = \frac{1}{2}h\nu + nh\nu$ , и минимальная энергия в каждом объеме

когерентности  $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ . Отсюда и следует соотношение  $\langle (\Delta\alpha_1)^2 \rangle + \langle (\Delta\alpha_2)^2 \rangle \geq \frac{1}{2}$  по аналогии с минимальной суммой кинетической и потенциальной энергии осциллятора.

Введем в рассмотрение плоскость с координатами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . На этой плоскости границу неравенства можно отобразить, как окружность с радиусом  $\alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ :

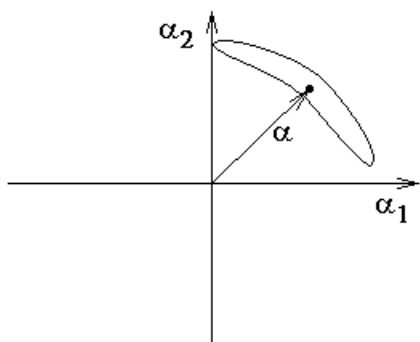


Если света совсем нет, то в каждом объеме когерентности, тем не менее, содержится энергия светового поля  $\langle \alpha_1^2 \rangle + \langle \alpha_2^2 \rangle = \frac{1}{2}$  равная энергии половины фотона  $\frac{\hbar\omega}{2}$ :



Это та самая энергия вакуума, под действием которой происходят спонтанные переходы с возбужденных уровней энергии на более низкие уровни с одновременным излучением кванта света аналогично вынужденным переходам под действием света.

Оказывается границу неравенства на плоскости  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  можно сжать, но только так, что площадь внутри границы не изменится:



На этом рисунке неопределенность амплитуды поля и, соответственно, числа фотонов уменьшилась ценой увеличения неопределенности фазы светового поля. Здесь фаза — это угол поворота на плоскости  $\alpha_1, \alpha_2$ .

Создать такое сжатое состояние света можно, например, с помощью среды, показатель преломления которой зависит от амплитуды световой волны  $n = n_0 + n_2 \mathcal{E}_0^2$ .

Пусть с ростом амплитуды показатель преломления уменьшается. Есть эксперимент, в котором излучение лазера пропускается через длинное стекловолокно из такого материала. Если амплитуда света на входе испытывает случайное увеличение, то показатель преломления уменьшается, что приводит к увеличению фазовой скорости света в веществе. При этом излучение лазера, вышедшее из него в единицу времени, занимает в стекловолокне объем с большей длиной. Следовательно, уменьшается объемная плотность энергии светового поля, и амплитуда поля обратно уменьшается. Эта отрицательная обратная связь стабилизирует величину амплитуды поля на выходе волокна.

Таким образом, случайное увеличение амплитуды поля на входе волокна ведет к его незначительному увеличению на выходе волокна. В результате формируется свет, сжатый по амплитуде.



### 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.

### 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  $\Psi_n$  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  $\Psi_n$  такого состояния. Здесь  $\Psi_n$  — заглавная буква пси. Волновая функция  $\Psi_n$  подчиняется тому же уравнению, что и собственные функции  $\psi_n$ :

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

так как в состоянии  $\Psi_n$  с определенным значением любой физической величины  $F$  справедливо уравнение:

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

Найдем, как волновая функция  $\Psi_n$  в состоянии с определенной энергией 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  $\Psi_n$  — волновая функция с определенной энергией,  $\psi_n$  — 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  $\psi_n$  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,  $\varepsilon_0$  — вещественная амплитуда светового поля, к.с. — комплексно сопряженное выражение.

Для краткости введем обозначение для фазы:

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

Нас обычно будет интересовать зависимость от времени, а не от координат, поэтому удобно выбрать фазу  $\varphi$  так, чтобы она имела тот же знак, что и слагаемое  $\omega t$ .

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:

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

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

дипольного момента на единичный вектор поляризации световой волны.

Тогда дифференциальные уравнения для амплитуд вероятности примут вид:

$$\dot{a}_n = i \frac{\varepsilon_0 \cos(\varphi)}{\hbar} \sum_k a_k e^{-i\omega_{kn}t} p_{nk}.$$

Количество дифференциальных уравнений бесконечно, как и число собственных функций  $\psi_n$  невозмущенного оператора Гамильтона.

-----  
Рассмотрим атом или молекулу в состоянии  $\Psi_n$  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  $\Psi_n$ . 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.

### Атом в двухуровневом приближении.

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  $\gamma_n$  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.

-----

Зачем амплитуды вероятности введены в рассмотрение? Почему недостаточно рассмотрения волновых функций?

Преимущество дифференциальных уравнений для амплитуд вероятности по сравнению с уравнением Шредингера в том, что во многих случаях для

амплитуд вероятности отпадает необходимость решать неразрешимое дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных с  $3N$  переменными, где  $N$  — число заряженных частиц в молекуле.

Сложная задача решения уравнения Шредингера заменена парой задач. Одна задача сложная — поиск собственных функций  $\psi_n$  невозмущенного оператора Гамильтона с помощью уравнения  $\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n$ . Вторая задача простая — решение пары дифференциальных уравнений первого порядка для амплитуд вероятности.

Собственные функции понадобятся для вычисления константы  $p_{12} = p_{21}^*$ . Выбором фазы функции  $\psi_1$  можно сделать комплексную величину  $p_{12}$  вещественной, так как  $p_{12} = \int_{V=\infty} \psi_1^*(\vec{p}, \vec{e})\psi_2 dV$ , тогда окажется

$$p_{12} = p_{21} \equiv p$$

Здесь  $p$  — недиагональный матричный элемент оператора проекции дипольного момента перехода на единичный вектор поляризации световой волны или короче — дипольный момент перехода.

-----

Формализм амплитуд вероятности удобен еще и тем, что среднее значение любой физической величины выражается через амплитуды вероятности  $a_n$ . И действительно, подставим в выражение  $\langle F \rangle = \int_{V=\infty} \Psi^* \hat{F} \Psi dV$

представление волновой функции  $\Psi = \sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n$  через амплитуды вероятности  $a_n$  и получим:

$$\langle F \rangle = \sum_{n,k} a_n^* a_k F_{nk} e^{-i\omega_{kn}t}, \text{ где введено обозначение для частоты перехода}$$

$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ ,  $F_{nk} = \int_{V=\infty} \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV$  — матричные элементы оператора  $\hat{F}$  физической величины  $F$ .

Среднее значение физической величины  $\langle F \rangle$  — это единственное, что можно измерять на опыте. Для теоретических предсказаний результатов измерений достаточно знать амплитуды вероятности  $a_n$  и матричные элементы  $F_{nk}$ .

### **Матрица плотности.**

Если молекула находится в суперпозиционном состоянии одновременно на верхнем и нижнем уровнях энергии разрешенного перехода, то она имеет осциллирующий дипольный момент.

Если рассматривать среду из таких молекул, то возможны варианты, когда все диполи колеблются в одинаковых фазах, и когда диполи колеблются в

разных фазах. Если диполи колеблются в разных фазах, то средний дипольный момент отсутствует. В том и другом случае среда по-разному взаимодействует со светом. Для описания такой усредненной молекулы или молекулы в смешанном состоянии и вводится формализм матрицы плотности.

Хотелось бы ввести матрицу плотности так, чтобы среднее значение любой физической величины можно было бы выразить через элементы этой матрицы плотности.

Рассмотрим среднее значение физической величины  $F$  в некотором суперпозиционном состоянии

$$\langle F \rangle = \sum_{n,k} a_n^* a_k F_{nk} e^{-i\omega_{kn}t}.$$

Рассмотрим молекулу в смешанном состоянии, когда она с вероятностью  $W_\beta$  находится в суперпозиционном состоянии  $|\beta\rangle$  с волновой функцией

$$\Psi^{(\beta)} = \sum_n a_n^{(\beta)} e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n, \text{ где от } \beta \text{ зависят только коэффициенты разложения } a_n^{(\beta)}.$$

Среднее значение в смешанном состоянии выражается через вероятности  $W_\beta$  по классической формуле

$$\langle F \rangle = \sum_\beta W_\beta \langle F \rangle^{(\beta)},$$

где  $\langle F \rangle^{(\beta)}$  — среднее значение величины  $F$  в квантовом смысле в состоянии  $\beta$ :

$$\langle F \rangle^{(\beta)} = \sum_{n,k} a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} F_{nk}.$$

Подставляем это выражение в формулу для  $\langle F \rangle$  и получаем:

$$\langle F \rangle = \sum_{\beta,n,k} W_\beta a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} F_{nk} \equiv \sum_{k,n} \rho_{kn} F_{nk},$$

где последнее равенство является определением элементов матрицы плотности  $\rho_{kn}$ , из которого следует:

$$\rho_{kn} \equiv \sum_\beta W_\beta a_n^{*(\beta)} a_k^{(\beta)} e^{-i\omega_{kn}t} = \left\langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn}t} \right\rangle_{\text{по ансамблю атомов}}.$$

Часто, в отличие от нашего определения, матрицу плотности определяют так, что она содержит дополнительный множитель в виде распределения концентрации молекул  $N$  по скоростям или по проекции скорости на луч. Название матрицы плотности (было бы точнее сказать матрица концентрации) связано с тем, что с учетом множителя  $N$  диагональные элементы равны среднему значению концентрации на каждом из уровней энергии. Без множителя  $N$  матрицу плотности было бы логичнее называть матрицей вероятности.

В нашем определении среднее значение физической величины находится, как след матрицы произведения матрицы плотности на матрицу оператора соответствующей физической величины:

$$\langle F \rangle = \sum_{k,n} \rho_{kn} F_{nk} = Sp(\hat{\rho} \hat{F}) = Sp(\hat{F} \hat{\rho}).$$

### **Физический смысл элементов матрицы плотности.**

Рассмотрим сначала диагональные элементы матрицы плотности.

$$\rho_{nn} = \sum_{\beta} W_{\beta} a_n^{*(\beta)} a_n^{(\beta)} = \langle a_n^* a_n \rangle_{\text{по атомам}}$$

Диагональный элемент матрицы плотности равен вероятности обнаружения молекулы или атома на соответствующем уровне энергии.

Обсудим теперь недиагональные элементы матрицы плотности. Рассмотрим среднее значение проекции дипольного момента на единичный вектор поляризации световой волны:

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = Sp(\hat{\rho}(\hat{\vec{p}}, \vec{e})) = \sum_{n,k} \rho_{kn} p_{nk}.$$

Рассмотрим двухуровневую схему уровней энергии. Диагональный элемент матрицы  $p_{nk}$  оператора проекции дипольного момента молекулы на единичный вектор поляризации световой волны равен среднему значению дипольного момента молекулы в состоянии с соответствующей энергией. Этот постоянный дипольный момент для атома всегда равен нулю, а для молекулы, если и отличен от нуля, то не влияет на оптические свойства молекулы. Тогда можно считать, что  $p_{11} = p_{22} = 0$ . Тогда

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = \sum_{n \neq k} \rho_{kn} p_{nk} = \rho_{12} p_{21} + \rho_{21} p_{12}, \text{ где в общем случае } p_{21} = p_{12}^*.$$

Выбором фазы собственной функции  $\psi_1$  можно добиться вещественности недиагонального элемента матрицы оператора проекции дипольного момента перехода на единичный вектор поляризации световой волны.

$$p_{21} = \int \psi_2^*(\vec{p}, \vec{e}) \psi_1 dV = \int \psi_2^* \left( \sum_i q_i \vec{r}_i, \vec{e} \right) \psi_1 dV$$

Тогда  $p_{12} = p_{21} = p$  — недиагональный матричный элемент оператора проекции дипольного момента перехода  $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{r}_i$  на единичный вектор  $\vec{e}$

поляризации световой волны.

Тогда

$$\langle (\vec{p}, \vec{e}) \rangle = p(\rho_{12} + \rho_{21}) = 2p \cdot \text{Re}(\rho_{21}) \quad (2.4).$$

Здесь недиагональный элемент матрицы плотности  $\rho_{21}$  вращается на комплексной плоскости с частотой оптического перехода

$$\rho_{21} = \langle a_1^* a_2 e^{-i\omega_{21}t} \rangle_{\text{по атомам}} \sim e^{-i\omega_{21}t}.$$



Из равенства (2.4) следует физический смысл недиагональных элементов  $\rho_{12} = \rho_{21}^*$  матрицы плотности. Дипольный момент молекулы осциллирует на частоте оптического перехода, как вещественная часть вращающегося на комплексной плоскости недиагонального элемента матрицы плотности.

**Дифференциальное уравнение для матрицы плотности**  
**(уравнение фон Неймана или квантовое уравнение Лиувилля).**

$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$  — дифференциальное уравнение для оператора матрицы плотности или уравнение фон Неймана. Это уравнение может быть выведено из дифференциальных уравнений для амплитуд вероятности. Мы не будем рассматривать этот вывод.

Здесь  $\hat{\rho}$  — оператор, соответствующий матрице плотности,  $[\hat{H}, \hat{\rho}] \equiv \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}$  — коммутатор операторов.

Обсудим подробнее, что представляет собой оператор  $\hat{\rho}$ .

Оператор ставит в соответствие одной функции другую функцию, например,  $\frac{\partial}{\partial x}$  — оператор.

Что такое оператор  $\hat{\rho}$ ?

Чтобы ответить на этот вопрос, вернемся к рассмотрению собственных функций невозмущенного оператора Гамильтона  $\{\psi_n\}$ :

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

Волновая функция произвольного состояния выражается через собственные функции невозмущенного оператора Гамильтона:

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n = \sum_n a_n \Psi_n.$$

В таком случае волновые функции соответствующие определенным значениям энергии  $\{\Psi_n\}$  также образуют базис в пространстве волновых функций, а амплитуды вероятности  $a_n$  — координаты вектора  $\Psi$  в этом базисе.

Вектор  $\Psi$  можно записать в виде столбца координат  $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$ .

Любой оператор делает из одной функции другую функцию, у которой будет другой набор координат в пространстве волновых функций.

Если оператор линейный, то столбец новых координат получается умножением некоторой матрицы на столбец старых координат. Такую матрицу

называют матрицей, соответствующей рассматриваемому линейному оператору.

Существует взаимнооднозначное соответствие между линейными операторами и матрицами. Тогда матрице плотности тоже соответствует некоторый оператор  $\rho_{kn} \leftrightarrow \hat{\rho}$ . В отличие от других операторов нет никакого смысла действовать этим оператором на волновую функцию.

### **Представления операторов.**

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ , где  $\hat{V}$  — оператор возмущения.

Мы будем рассматривать в качестве возмущения взаимодействие атома или молекулы со световым полем. Кроме этого часто в качестве возмущения рассматривают часть магнитных взаимодействий внутри атома. Спин–спиновое взаимодействие, взаимодействие орбита — орбита, спин — своя орбита, спин — чужая орбита, ядерный спин — спин, ядерный спин — орбита.

От того, какие именно взаимодействия включены в оператор  $\hat{H}_0$  зависят собственные функции  $\{\psi_n\}$  оператора  $\hat{H}_0$ , а от базиса  $\{\psi_n\}$  зависят коэффициенты разложения  $a_n$ . От коэффициентов разложения зависят элементы матрицы плотности  $\rho_{kn} = \langle a_n^* a_k e^{-i\omega_{kn}t} \rangle$ , а от собственных функций зависят матрицы операторов всех физических величин  $F_{nk} = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_k dV$ .

От того, какие взаимодействия включены в оператор  $\hat{H}_0$ , зависит вид матриц  $\rho_{kn}$  и  $F_{nk}$  или, как говорят, зависит матричное представление операторов.

Можно рассматривать представления операторов в базисе собственных функций, которые вообще не связаны с оператором Гамильтона, а являются собственными функциями других физических величин.