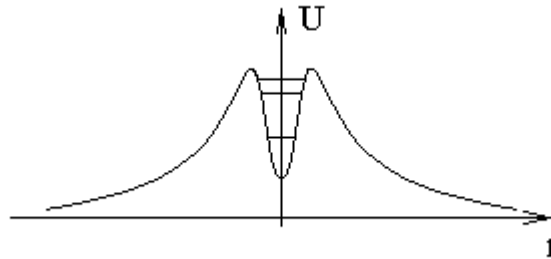


Квантовое туннелирование. α -распад атомного ядра.

Туннелирование — квантовый переход через потенциальный барьер, через состояние для которого недостаточно энергии.

Пример — α -распад атомного ядра.

Зависимость потенциальной энергии α -частицы от расстояния до центра атомного ядра имеет вид потенциальной ямы с центром в центре ядра. По бокам ямы — потенциальный барьер, за границами которого потенциальная энергия спадает до уровня ниже, чем в центре потенциальной ямы.



Возможные уровни полной энергии α -частицы внутри потенциальной ямы изображены на рисунке горизонтальными отрезками. Эти уровни имеют энергию ниже высоты потенциального барьера и по законам классической физики, находясь на любом из таких уровней энергии, α -частица не может вылететь за пределы потенциальной ямы. По законам квантовой механики, постоянно ударяясь о стенку потенциального барьера, α -частица рано или поздно обязательно пролетит через барьер и окажется снаружи потенциальной ямы. В этом и состоит α -распад атомного ядра. Чтобы вероятность α -распада была заметной нужно, чтобы потенциальный барьер был невысоким и узким.

Таким образом, квантовая механика позволяет квантовым объектам изредка проходить через невозможные промежуточные состояния.

Интересен вопрос, можно ли обнаружить α -частицу в тот момент, когда она преодолевает потенциальный барьер и имеет координаты, соответствующие потенциальной энергии большей, чем ее полная энергия?

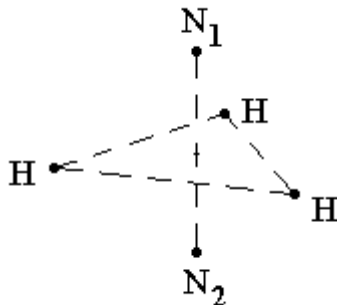
Оказывается, что можно, но для этого необходимо, чтобы барьер был очень узким. Если барьер недостаточно узкий, то для случайного попадания частицы в соответствующую область пространства не хватит времени существования Вселенной.

При попытке любым способом поймать частицу на малом отрезке Δx внутри узкого барьера, частице сообщается неопределенный импульс такой, что $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ в соответствии с соотношением неопределенности Гейзенберга. Большая неопределенность импульса означает большую величину среднего квадрата импульса и, следовательно, большую энергию. То есть, в процессе измерения координаты α -частицы ей сообщается неопределенная энергия, которой в сумме со своей полной энергией достаточно для нахождения α -частицы в месте потенциального барьера с потенциальной энергией большей, чем полная энергия α -частицы.

Молекула аммиака.

Преодоление потенциального барьера между симметрично расположенными потенциальными ямами приводит к удвоению уровней энергии.

Рассмотрим молекулу аммиака NH_3 .



Атом азота имеет два возможных устойчивых положения равновесия N_1 и N_2 . Одно из них находится над плоскостью треугольника из атомов водорода, другое — под плоскостью. Электроны смещаются от водородов к азоту, и молекула имеет дипольный момент.

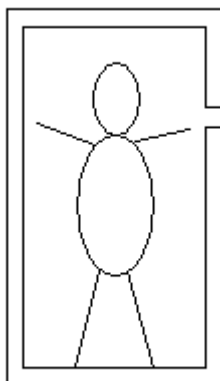
Атом азота совершает туннельные переходы между этими двумя состояниями. При этом дипольный момент молекулы осциллирует и излучает энергию. Следовательно, если аккуратно собрать молекулу так, чтобы атом азота оказался с одной стороны, а затем отпустить атомы, то дипольный момент молекулы будет осциллировать и излучать энергию. Если молекула не излучает, то оказывается, что в каждом квантовом состоянии молекулы с определенным значением энергии атом азота одновременно находится и над и под плоскостью треугольника. То есть волновая функция состояния с определенной энергией — это суперпозиция волновых функций состояния атома азота над плоскостью и атома азота под плоскостью треугольника. Волновые функции над и под плоскостью атомов водорода можно сложить или вычесть друг из друга, в результате получается симметричная или антисимметричная волновая функция молекулы аммиака. Разность энергий ΔE между состояниями с симметричной и антисимметричной волновыми функциями очень мала. Частота ν перехода между этими двумя уровнями равна частоте туннельных переходов атома азота через плоскость треугольника

$$\Delta E = h\nu = 23.79 \text{ ГГц}.$$

Аналогичное расщепление уровней энергии, связанное с квантовым туннелированием электронов, происходит в твердом теле. В результате туннелирования электронов от потенциальной ямы одного атома к потенциальной яме соседнего атома образуются энергетические зоны вместо каждого уровня энергии уединенного атома. Число подуровней энергии в каждой зоне равно числу атомов в твердом теле.

С точки зрения квантовой механики туннелирование происходит через любой потенциальный барьер. Так, если человек находится в замкнутой камере,

в которой есть окно размером с кулак, то человек рано или поздно совершит туннельный переход через это окно и окажется снаружи камеры.

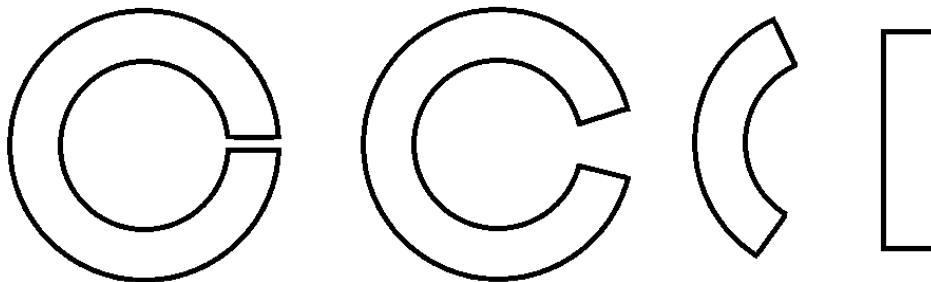


Естественно, что ждать такого события придется гораздо дольше времени существования Вселенной.

Супертонкая структура уровней молекул SF₆ и SiF₄:

Такое же расщепление уровней энергии происходит в спектрах высокосимметричных молекул, таких как SF₆ и SiF₄. Расщепление уровней энергии происходит в результате туннелирования между состояниями вращения вокруг эквивалентных осей симметрии молекулы. Это расщепление наблюдается методами нелинейной лазерной спектроскопии и проявляется в спектре насыщенного поглощения в виде тесных спектральных кластеров.

Нанооптика.



В системе СГС Гаусса:

$$\frac{L_f I^2}{2c^2} = \int_{V=\infty} \frac{(\vec{B}, \vec{H})}{8\pi} dV \quad \frac{Q^2}{2C} = \int_{V=\infty} \frac{(\vec{D}, \vec{E})}{8\pi} dV \quad \omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

$$W = \frac{L_f I^2}{2c^2} + n_e V \frac{m_e v^2}{2} \quad \frac{L_k I^2}{2c^2} = n_e V \frac{m_e v^2}{2}$$

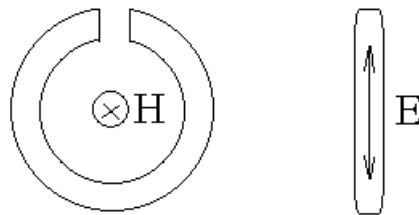
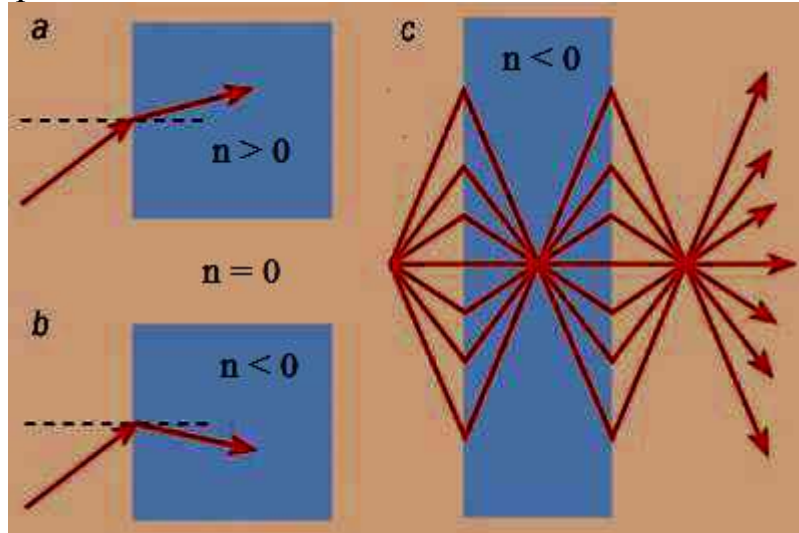
В системе СИ:

$$\frac{L_f I^2}{2} = \int_{V=\infty} \frac{(\vec{B}, \vec{H})}{2} dV \quad \frac{Q^2}{2C} = \int_{V=\infty} \frac{(\vec{D}, \vec{E})}{2} dV \quad \omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$$

$$W = \frac{L_f I^2}{2} + n_e V \frac{m_e v^2}{2} \qquad \frac{L_k I^2}{2} = n_e V \frac{m_e v^2}{2}$$

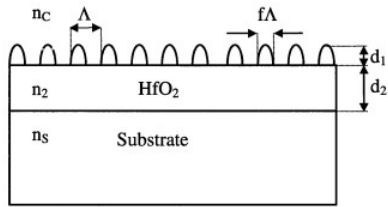
$L_f \sim l$, $C \sim l$, $L_k \sim \frac{1}{l}$, где l — какой-нибудь линейный размер антенны.

Метаматериалы.

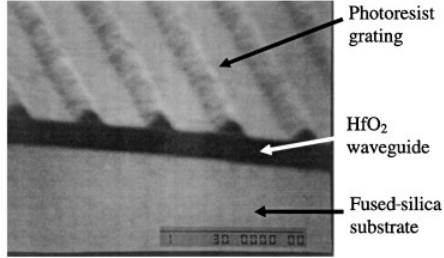


Волноводный резонанс в субволновой дифракционной решетке (Guided-mode resonance GMR).

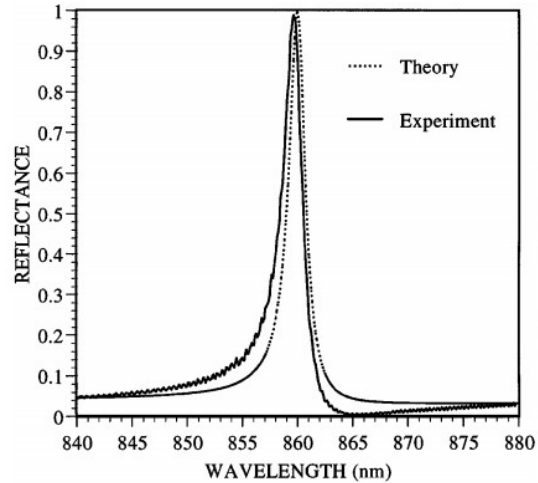
Z. S. Liu, S. Tibuleac, D. Shin, P. P. Young, and R. Magnusson. “High-efficiency guided-mode resonance filter”. Opt. Lett. 1998. V.23, P.1556–1558.



(a)



(b)



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 $\begin{pmatrix} \omega \\ c \\ \vec{k} \end{pmatrix}$ — 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, $\begin{pmatrix} \hbar\omega \\ c \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix}$ — 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 $\begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ 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:

$$\begin{cases} r = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \\ V = \frac{e^2}{2nh\epsilon_0} \end{cases}$$

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

$$E_n = \frac{mV^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}.$$

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.

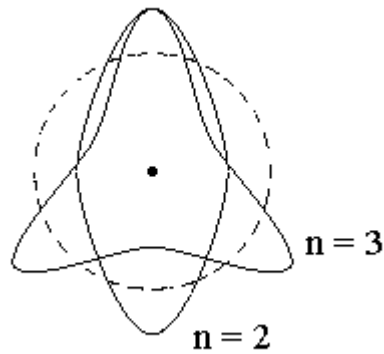
Мы получили, что энергия атома водорода квантуется, то есть принимает дискретные значения. Эти рассуждения являются основой квантовой механики. Если частица находится в ограниченном объеме, то на длине замкнутого пути должно укладываться целое число длин волн. В таком случае длина волны де Бройля может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

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

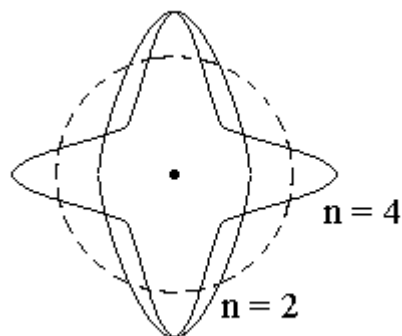
Если электрон находится одновременно в двух состояниях $n = 2$ и $n = 3$, то каждой из двух соответствующих энергий соответствует своя частота осцилляций волновой функции $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$ одинаковая в каждой точке пространства. Две волны состояний $n = 2$ и $n = 3$ в каждой точке пространства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

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

Рассмотрим градиент этой плоской волны

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

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

Тогда для плоской волны получаем равенство:

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

Это же равенство в операторном виде (после сокращения на 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 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 $\Psi = A e^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, r) - Et)}$ 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 плоской 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 Ψ , 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 множитель $\Psi_{\vec{p}}^*$ — 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 Ψ 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 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

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

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

$\Psi = A e^{\frac{i}{\hbar}((\vec{p}, r) - Et)}$ 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 $\hat{V} = q\phi$, 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 $\begin{pmatrix} E \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ равны друг

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

4-х вектору $\begin{pmatrix} E \\ \vec{p} \end{pmatrix}$ 4-х вектор $\begin{pmatrix} q\phi \\ c \\ \vec{q}\vec{A} \\ c \end{pmatrix}$ (в системе СИ: $\begin{pmatrix} q\phi \\ c \\ q\vec{A} \end{pmatrix}$) и, в след за де

Бройлем, будем считать, что $\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E \\ \vec{p} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{q\phi}{c} \\ \vec{q}\vec{A} \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E + q\phi}{c} \\ \vec{p} + \frac{q}{c}\vec{A} \end{pmatrix}$ (в системе СИ:

$\begin{pmatrix} \frac{\hbar\omega}{c} \\ \hbar\vec{k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E + q\phi}{c} \\ \vec{p} + q\vec{A} \end{pmatrix}$). Тогда, дифференцируя плоскую монохроматическую волну,

получим, что оператор $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ соответствует величине $\hbar\omega = E + q\phi$, а оператор

$-i\hbar\vec{\nabla}$ соответствует величине $\hbar\vec{k} = \vec{p} + \frac{q}{c}\vec{A}$ (в системе СИ: $\hbar\vec{k} = \vec{p} + q\vec{A}$). Если

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

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

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A} \right]^2 + q\varphi \quad (\text{в системе СИ: } \hat{H} = \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A} \right]^2 + q\varphi).$$

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:

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

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

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.

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

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

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

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

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.