

Глава 5

26. Квазиклассическое приближение (метод ВКБ - Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна)

Не все задачи квантовой механики решаются точно. Существует несколько разных методов приближенного решения задач. Одним из них является метод ВКБ. Рассмотрим применение этого метода на примере решения одномерного уравнения Шредингера для частицы, находящейся в поле произвольной формы:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0. \quad (26.1)$$

В качестве пробной функции возьмем функцию вида:

$$\Psi = \exp(i \frac{S}{\hbar}),$$

где S – функция действия, имеющая размерность постоянной Планка – Дж.с и являющаяся функцией малой величины \hbar – что позволит нам в последующем разложить эту функцию действия в ряд по малому параметру \hbar .

Составим члены уравнения (26.1):

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{d}{dx} e^{i \frac{S}{\hbar}} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{\hbar} e^{i \frac{S}{\hbar}} \frac{dS}{dx} \right) = \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\frac{d^2S}{dx^2} e^{i \frac{S}{\hbar}} \right) - \frac{1}{\hbar^2} \left[\left(\frac{dS}{dx} \right)^2 e^{i \frac{S}{\hbar}} \right] = \frac{i}{\hbar} e^{i \frac{S}{\hbar}} \frac{d^2S}{dx^2} - \frac{1}{\hbar^2} e^{i \frac{S}{\hbar}} \left(\frac{dS}{dx} \right)^2. \end{aligned}$$

После умножения всех членов уравнения на \hbar^2 и сокращения на экспоненту, получаем:

$$i\hbar S'' - S'^2 + 2m(E - U) = 0 \quad (26.2)$$

Будем искать решение в виде ряда по малому параметру \hbar . Ограничимся первыми двумя членами разложения:

$$S \approx S_0 + \hbar S_1. \quad (26.3)$$

Составим производные по координате S' и S'' :

$$S' = S'_0 + \hbar S'_1; \quad S'' = S''_0 + \hbar S''_1.$$

Уравнение (26.2) принимает вид:

$$i\hbar S_0'' + i\hbar^2 S_1'' - S'^2_0 - 2\hbar S'_0 S'_1 - \hbar^2 S_1'^2 + 2m(E - U) = 0.$$

Объединим члены одного порядка малости:

$$2m(E - U) + \hbar(iS''_0 - 2S'_0 S'_1) + \hbar^2(iS_1'' - S_1'^2) - S'^2_0 = 0.$$

Пренебрежем предпоследним членом, так как он имеет второй порядок малости. Оставшееся выражение возможно лишь в том случае, если равны нулю коэффициенты при параметре в любой степени:

$$\begin{aligned} 2m(E - U) - S'^2_0 &= 0, \\ iS''_0 - 2S'_0 S'_1 &= 0. \end{aligned}$$

Из первого условия получаем:

$$S'_0 = \pm \sqrt{2m(E - U)}.$$

Но $\sqrt{2m(E - U)}$ есть классический импульс p . Тогда

$$\frac{\partial S'_0}{\partial x} = \pm p, \Rightarrow S_0 = \pm \int_{x_1}^{x_2} p dx.$$

Второе условие можно записать так:

$$S'_1 = \frac{i}{2} \cdot \frac{S_0''}{S'_0} = \frac{i}{2} \frac{d}{dx} \ln S'_0, \Rightarrow S_1 = \frac{i}{2} \ln S'_0 = \frac{i}{2} \ln p.$$

Итак,

$$S = \pm \int_{x_1}^{x_2} p dx + i\hbar \ln \sqrt{p}.$$

Мы получили выражение для функции действия, которое стоит в показателе степени волновой функции. Запишем волновую функцию, подставив значение функции действия:

$$\begin{aligned} \Psi &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\right) = \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx\right) \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hbar \ln \sqrt{p}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx\right) = C_1 \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx\right) + C_2 \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p dx\right) \end{aligned} \quad (26.4)$$

Это и есть приближение ВКБ.

27. Понятие о различных представлениях состояния квантово-механической системы

Выясняя вопрос о полноте собственных функций некоторого оператора \hat{E} , было указано, что функцию состояния системы Ψ можно разложить по собственным функциям этого оператора:

$$\Psi = \sum C_n u_n,$$

где

$$C_n = \int u_n^* \Psi dt. \quad (27.1)$$

Совокупность коэффициентов разложения C_n полностью определяет функцию Ψ . Поэтому вместо того, чтобы пользоваться функцией Ψ , можно работать с совокупностью коэффициентов C_n . Говорят, что совокупность коэффициентов C_n полностью описывает функцию Ψ , но в представлении оператора \hat{E} по полному набору его собственных функций. Полный набор коэффициентов C_n - это и есть функция Ψ в \hat{E} -представлении.

В различных представлениях можно задавать и оператор. Пусть имеется оператор \mathcal{M} , который, действуя на функцию v переводит её в функцию u :

$$u = \mathcal{M} v \quad (27.2)$$

Зададим функции u и v в представлении оператора \hat{E} , т.е. зададим

их через коэффициенты разложения в ряды по полной системе собственных функций u_n оператора \mathcal{E} :

$$u = \sum a_n u_n \quad u \quad v = \sum b_n u_n.$$

Подставим эти разложения в (27.2):

$$\sum a_n u_n = \mathcal{M} \sum b_n u_n \quad \text{или} \quad \sum a_n u_n = \sum b_n \mathcal{M} u_n.$$

Умножим обе стороны на u_k^* и проинтегрируем по всей области изменения переменных. Получим следующее выражение:

$$a_k = \sum_n b_n \int u_k^* \mathcal{M} u_n d\tau.$$

Введем обозначение: $M_{kn} = \int u_k^* \mathcal{M} u_n dt$, тогда для коэффициента a_k получим:

$$a_k = \sum_n b_n M_{kn}. \quad (27.3)$$

Формула (27.3) определяет τ переход от функции v , данной в L – представлении к функции u , также данной в L – представлении. Этот переход осуществляется с помощью коэффициентов M_{kn} . Совокупность коэффициентов M_{kn} задает оператор \mathcal{M} в L – представлении. Совокупность этих коэффициентов обычно записывается в виде таблицы, которая называется матрицей, а коэффициенты M_{kn} – элементами матрицы.

Очень важен частный случай, когда составляется представление оператора \mathcal{E} в его собственном L – представлении, когда в качестве собственных функций берутся собственные функции оператора \mathcal{E} .

Составим матричные элементы оператора \mathcal{E} в L – представлении:

$$L_{kn} = \int u_k^* \mathcal{E} u_n dt = L_n \int u_k^* u_n dt = L_n d_{kn}, \quad (27.4)$$

т.е. отличными от нуля будут лишь матричные элементы с $k = n$, которые

расположены на главной диагонали матрицы $|L_{kn}|$. Итак, матрица оператора в его собственном представлении (т.е. когда в качестве полной ортогональной системы функций берутся собственные функции этого оператора) имеет диагональный вид, отличными от нуля являются лишь элементы, стоящие на главной диагонали. При этом на диагонали стоят его собственные значения.

Справедливо и обратное утверждение.

Наиболее употребительным является энергетическое представление, когда в качестве полной системы собственных функций выбираются решения уравнения Шредингера. Если выбирается импульсное представление, то в качестве полной системы собственных функций выбираются собственные функции оператора импульса, т.е. плоские волны.

28. Уравнение Шредингера в матричной форме

Пусть собственными функциями оператора \hat{L} , соответствующего некоторой физической величине L , будут функции $u_n(x)$. Разложим функцию $\Psi(x, t)$ в ряд по собственным функциям оператора \hat{L} :

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n(t) u_n(x). \quad (28.1)$$

Подставим это разложение в полное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi: \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) u_n(x) = \hat{H} \sum_n C_n(t) u_n(x). \quad (28.2)$$

Учитывая, что оператор Гамильтона не содержит производной по времени, можно справа поставить функцию $C_n(t)$ перед оператором Гамильтона. Производя дифференцирование по времени слева в (28.2), получаем:

$$i\hbar \sum_n u_n(x) \frac{dC_n(t)}{dt} = \sum_n C_n(t) \hat{H} u_n(x). \quad (28.3)$$

Умножим (28.3) на $u_m^*(x)$ и проинтегрируем по всем значениям переменной x . В силу ортонормированности функций $u_n(x)$ слева останется лишь один член с номером $n=m$.

Итак, вместо (28.3) получаем:

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = \sum H_{mn} C_n(t), \quad (28.4)$$

где $H_{mn} = \int u_m^*(x) \hat{H} u_n(x) dt, m=1,2,\dots$

Уравнение (28.4) является уравнением Шредингера в матричном представлении.

Применим уравнение Q (28.4) для решения простейшей задачи, когда внешние поля, действующие на частицу, не зависят от времени - случай стационарного состояния частицы. Воспользуемся энергетическим, или E-представлением, базисом которого являются собственные функции оператора Гамильтона, не зависящего от времени. Тогда

$$H_{mn} = \int u_m^* \hat{H} u_n dt = E_n \int u_m^* u_n dt = E_n \delta_{mn}$$

и уравнение Шредингера принимает вид:

$$i\hbar \frac{dC_n(t)}{dt} = E_n C_n(t). \quad (28.5)$$

Поскольку $E_n = Const$, то уравнение (28.5) решается элементарно:

$$C_n(t) = C_n(0) e^{\left(\frac{-i}{\hbar} E_n t\right)}$$

и волновая функция определяется так:

$$\Psi(x,t) = \sum C_n u_n = \sum C_n(0) u_n(x) e^{\left(\frac{-i}{\hbar} E_n t\right)}, \quad (28.6)$$

что уже было нами получено ранее.

29. Теория возмущений

Уравнение Шредингера является линейным дифференциальным уравнением, сложность решения которого зависит от вида потенциальной энергии и от числа измерений пространства, в котором решается задача.

Поэтому часто приходится применять приближенные методы решения задач, т.е. находить собственные значения и собственные функции не точно, а приближенно. Наиболее часто используемым методом приближенных вычислений является метод теории возмущений.

Рассмотрим суть этого метода. Пусть оператор Гамильтона \hat{H} рассматриваемой системы можно представить в виде суммы двух операторов:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mathcal{V}, \quad (29.1)$$

причем известно точное решение задачи для Гамильтониана \hat{H}_0 , т.е. известны собственные функции и собственные значения уравнения:

$$\hat{H}_0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0. \quad (29.2)$$

Так как оператор \mathcal{V} не равен нулю, то нам необходимо решить уравнение:

$$(\hat{H}_0 + \mathcal{V})\Psi = E\Psi. \quad (29.3)$$

Теория возмущений применяется тогда, когда “возмущение” \mathcal{V} считается малым. Критерий “малости” установим ниже.

Рассмотрим случай, когда собственные значения оператора \hat{H} являются невырожденными и гамильтониан \hat{H} не зависит от времени. Будем искать такие собственные функции и собственные значения, которые при $\mathcal{V} = 0$ переходят в собственные функции Ψ^0 и собственные значения невозмущенного оператора E^0 .

Обозначим эти искомые собственные функции и собственные значения через Ψ_m и E_m . Разложим искомую собственную функцию Ψ_m по собственным функциям Ψ_n^0 невозмущенного оператора \hat{H}_0 :

$$\Psi_m = \sum_n C_n \Psi_n^0. \quad (29.4)$$

Подставим это разложение в уравнение (29.3):

$$\sum (E_m - \hat{H}_0) C_n \Psi_n^0 = \sum \mathcal{V} C_n \Psi_n^0.$$

Умножим обе части этого уравнения на Ψ_k^{0*} и проинтегрируем по

всему пространству изменения переменных, учтем при этом ортонормированность невозмущенных функций. Тогда получим :

$$C_k(E_m - E_k^0) = \sum_n V_{kn} C_n, \quad (29.5)$$

где

$$V_{kn} = \int \Psi_k^0 \hat{V} \Psi_n^0 dt \quad (29.6)$$

являются матричными элементами оператора возмущения, вычисленными с помощью невозмущенных функций.

Представим искомые величины E_m и C_n в виде разложений в ряд:

$$E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2 + \dots,$$

$$C_n = C_n^0 + C_n^1 + C_n^2 \dots,$$

считая коэффициенты E_m и C_n^1 величинами того же порядка малости, что и матричные элементы возмущения.

Подставим эти разложения в равенство (29.5):

$$\begin{aligned} (C_k^0 + C_k^1 + C_k^2 + \dots)(E_m^0 + E_m^1 + \dots - E_k^0) = \\ = \sum_n V_{kn} (C_n^0 + C_n^1 + \dots). \end{aligned}$$

Раскроем скобки и приравняем члены одного порядка малости (с учетом сделанного выше замечания о малости величин E_m и C_n^1):

$$C_k^0 (E_m^0 - E_k^0) = 0,$$

$$C_k^1 (E_m^0 - E_k^0) + C_k^0 E_m^1 = \sum_n V_{kn} C_n^0,$$

$$C_k^2 (E_m^0 - E_k^0) + C_k^0 E_m^2 + C_k^1 E_m^1 = \sum_n V_{kn} C_n^1,$$

.....

Из первого равенства следует (т.к. $C_k^0 \neq 0$), что возможно лишь основное состояние: $E_m^0 = E_k^0$, что символически можно записать так:

$$C_k^0 = d_{km} = \begin{cases} 1, k = m \\ 0, k \neq m \end{cases}$$

Подставим этот результат во второе равенство:

$$d_{km} E_m^1 + C_k^1 (E_m^0 - E_k^0) = V_{km}.$$

Здесь справа учтено, что только один коэффициент $C_n^0 = d_{kn} = 1$.

При $k = m$ находим величину первой поправки к собственному значению энергии:

$$E_m^1 = V_{mm},$$

а при $k \neq m$ ($d_{km} = 0$) коэффициенты будут определяться равенством:

$$C_k^1 = \frac{V_{km}}{E_m^0 - E_k^0}.$$

Коэффициент C_m^1 этой формулой не определяется. Он может быть найден из условия нормировки, имеющей с точностью до величин первого порядка малости следующий вид:

$$\int |\Psi_m^0 + \Psi_m^1|^2 dt = 1 + C_m^1 + C_m^{1*} = 1 \Rightarrow C_m^1 + C_m^{1*} = 0.$$

Не ограничивая общности, положим $C_m^1 = 0$.

Поясним, как было получено условие нормировки:

$$\begin{aligned} \int |\Psi_m^0 + \Psi_m^1|^2 d\tau &= \int (\Psi_m^0 + \Psi_m^1) (\Psi_m^{0*} + \Psi_m^{1*}) d\tau = \\ &= \int \Psi_m^0 \Psi_m^{0*} d\tau + \int \Psi_m^1 \Psi_m^{0*} d\tau + \int \Psi_m^0 \Psi_m^{1*} d\tau = \\ &= 1 + \int \Psi_m^1 \Psi_m^{0*} d\tau + \int \Psi_m^0 \Psi_m^{1*} d\tau. \end{aligned}$$

Покажем, чему равны последние два интеграла. Для этого воспользуемся разложением функции Ψ_m^1 в ряд:

$$\Psi_m^1 = \sum C_m^1 \Psi_m^0.$$

Умножим обе стороны этого равенства на Ψ_m^{0*} и проинтегрируем по всему объему изменения переменных:

$$\int \Psi_m^{0*} \Psi_m^1 dt = \sum \int C_m^1 \Psi_m^0 \Psi_m^{0*} dt = C_m^1.$$

Аналогично объясняется появление коэффициента C_m^{1*} .

Волновая функция в первом приближении может быть представлена в виде:

$$\Psi_m^1 = \sum_n', \frac{V_{nm}}{E_m^0 - E_n^0} \Psi_n^0,$$

где штрих у знака суммирования означает, что в сумме нет члена $n=m$. Отсюда видно, что требование “малости” возмущения может быть записано в виде:

$$|V_{nm}| \ll |E_m^0 - E_n^0|,$$

что означает, что матричные элементы энергии возмущения должны быть малыми по сравнению с разностями соответствующих невозмущенных уровней энергии. Далее аналогично можно найти второе и последующие приближения решения задачи.

30. Стационарная теория возмущений в случае вырожденных собственных значений

Вырожденные состояния встречаются довольно часто в атомных и молекулярных системах. Примером может служить вырождение по M^2 и M_z энергетических уровней водородного атома, энергия которого зависит только от главного квантового числа n . Однако, в водородоподобном атоме вырождение по M^2 снимается (энергия зависит от двух квантовых чисел n и l), что обусловлено влиянием внутренних электронов, которое приближенно можно учитывать методом теории возмущений.

Основной задачей в этом случае является составление линейных комбинаций из вырожденных функций для получения ортонормированных комбинаций. Выбор линейных комбинаций определяется видом потенциала возмущения. Далее схема решения совпадает с приведенной выше.

Решая задачу, мы получим, вообще говоря, столько разных корней, какова степень вырождения. Под действием возмущения f -кратно вырожденный уровень расщепляется на несколько (самое большее на f) близких уровней. Говорят, что под действием возмущения вырождение снимается полностью или частично.

31. Элементы теории излучения

(теория вынужденных квантовых переходов)

Пусть до момента времени $t_0 = 0$ система находилась в постоянном поле, описываемом гамильтонианом \hat{H}_0 и была в стационарном состоянии Ψ_k^0 . В момент времени $t_0 = 0$ на нее стало действовать возмущение $V(x, t)$ и продолжало действовать до момента времени T . Затем возмущение выключается. Ставится задача определить состояние системы в моменты времени $t > T$.

Волновая функция системы, находящейся под воздействием возмущения $V(t)$, удовлетворяет полному уравнению Шредингера :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + V(t))\Psi. \quad (31.1)$$

Для нахождения волновой функции, удовлетворяющей уравнению (31.1), представим её в виде ряда:

$$\Psi = \sum C_k(t) u_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right), \quad (31.2)$$

E_n и u_n – собственные значения и собственные функции невозмущенного оператора \hat{H}_0

Предположим, что до включения взаимодействия система находилась в стационарном состоянии с энергией E_n . Следовательно, при $t \leq 0$ в сумме (31.2) отлично от нуля только одно слагаемое:

$$\Psi_{нач} = u_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right),$$

что эквивалентно символической записи $C_k(t) = d_{kn}$ при $t \leq 0$.

По истечении действия возмущения, т.е. при $t \geq T$, коэффициенты C_k снова принимают постоянные значения $C_{mn}(t)$, их величина зависит от вида оператора возмущения $V(t)$ и начального состояния, которое отмечается вторым индексом.

Итак, при $t > T$ система будет находится в состоянии с волновой

функцией:

$$\Psi_{\text{кон}} = \sum_m C_{mn}(t) u_m \exp\left(-\frac{iE_m}{\hbar} t\right).$$

При этом вероятность того, что система находится в некотором стационарном состоянии с энергией E_m , будет определяться квадратом модуля коэффициента $C_{mn}(t)$:

$$P_{mn} = |C_{mn}(t)|^2.$$

P_{mn} одновременно определяет вероятность перехода системы за время T из начального состояния n конечное m .

Для вычисления коэффициентов C_{mn} выражение (31.2) подставим в уравнение (31.1). Затем умножим обе стороны полученного уравнения на

$u_m^* \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_m t\right)$ и проинтегрируем по всем значениям переменных, от которых зависят эти функции. Получаем следующую систему уравнений:

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_m \int u_m^* V u_k dt \cdot \exp(i\omega_{mn} t) C_k(t). \quad (31.3)$$

где $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$, а также принято во внимание что

$$\hat{H}_0 \Psi_k = E_k \Psi_k.$$

В дальнейшем имеет смысл рассматривать случаи, когда m не равно n , что означает, что диагональные элементы оператора возмущения $\int u_n^* V u_n dt = 0$. В этих случаях в сумме (31.3) будет отсутствовать член с $m=n$, и задача сводится к решению системы уравнений (31.3) при начальных условиях:

$$C_k(0) = d_{kn}, \quad C_k(0) = 1 \text{ при } k = n, \quad C_k(0) = 0 \text{ при } k \neq n.$$

Возьмем в качестве нулевого приближения для $C_k(t)$ их начальные значения: $C_k^0(t) = d_{nk}$. Подставим в правую часть (31.3), тогда мы получим уравнение для нахождения первого приближения $C_m^{(1)}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}(t)}{\partial t} = \sum_k V_{mk}(t) \exp(iW_{mk}t) C_k^0 = V_{mn}(t) \exp(iW_{mn}t),$$

где учтено, что $C_k^0 = 1, k = n$.

Отсюда

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{mn}(t) \exp(iW_{mn}t) dt. \quad (31.4)$$

Подставляя (31.4) в (31.3), можно найти второе приближение и т.д. Если $V(x, t)$ мало, то достаточно ограничиться 1-м или 2-м приближениями.

32. Вероятности переходов под влиянием возмущения, зависящего от времени

Пусть возмущение зависит от времени так, что при $t \leq 0$ $V(x, 0) = 0$. Оно равно нулю и для $t \geq T$. Тогда, используя формулу (31.4) и ограничиваясь 1-м приближением, имеем:

$$C_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{mn}(t) \exp(iW_{mn}t) dt = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} V_{mn}(t) \exp(iW_{mn}t) dt. \quad (32.1)$$

Определим значение этого коэффициента, используя интеграл Фурье: если

$$V(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} V(x, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega,$$

то

$$V(x, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} V(x, t) \exp(i\omega t) dt.$$

Представим матричный элемент возмущения $V_{mn}(t)$ так:

$$\begin{aligned}
 V_{mn}(t) &= \int \mathbf{u}_m^*(x) V(x, t) \mathbf{u}_n(x) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{u}_m(x) V(x, \omega) \mathbf{u}_n d\tau d\omega = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) V_{mn}(\omega) d\omega,
 \end{aligned}$$

где $V_{mn}(\omega)$ — матричный элемент компоненты Фурье.

Используя теорему Фурье, имеем:

$$V_{mn}(\omega) = \frac{1}{2p} \int V_{mn}(t) \exp(i\omega t) dt.$$

Сравнивая с формулой (32.1), получаем:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{2p}{i\hbar} V_{mn}(\omega_{mn}).$$

Тогда вероятность перехода из состояния n в состояние m ,будет равна:

$$P_{mn} = \frac{4p^2}{\hbar^2} |V_{mn}(\omega_{mn})|^2. \quad (32.2)$$

Эта формула содержит важный результат. Вероятность перехода отлична от нуля только тогда, когда $V_{mn}(\omega_{mn}) \neq 0$, т.е. переход с уровня E_n на уровень E_m возможен лишь в том случае, когда в спектре возму-

щения содержится частота $\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}$, переход носит резонансный характер, выполняется правило частот Бора. Заметим, что в рамках нерелятивистской квантовой механики спонтанное излучение невозможно, так как в отсутствие внешнего воздействия атом сколь угодно долго должен находится в стационарном состоянии, в состоянии с определенным значением энергии. Однако опыт говорит о другом. Дело в том, что мы существенно упростили задачу о движении электрона в поле ядра и не учли электромагнитное поле, создаваемое движущимся электроном и действующим на него самого. Объяснение спонтанного излучения относится к области квантовой электродинамики, а в рамках нерелятивистской кван-

товой механики рассматривается как постулат.

В качестве конкретной задачи рассмотрим квантовые переходы под влиянием световой волны. Оно оказывает меньшее влияние (обычно), чем кулоновское поле ядра и других электронов, поэтому его действие можно рассматривать как возмущение. Кроме того, часто бывает достаточно ограничиться влиянием электрической составляющей поля, так как магнитное поле действует на электрон значительно слабее.

Пусть падающий свет монохроматичен и поляризован. Тогда напряженность его электрического поля запишется так:

$$\dot{E}(x, t) = \dot{E}_0 \cos(\omega t - kx),$$

где $k = \frac{2p}{l}$, $\omega = \frac{2pc}{l}$.

Наибольший интерес представляет рассмотрение взаимодействия атома с видимым и ультрафиолетовым светом, длина волны которого $l \geq 10^{-8}$ см. Так как размер атома $\approx 10^{-8}$ см, то в пределах системы фаза

электромагнитной волны $\frac{2px}{l}$ существенно не меняется. Если выбрать

начало координат в центре системы, величиной $\frac{2px}{l}$ можно пренебречь.

Тогда вектор напряженности электрического поля световой волны запишется так:

$$\dot{E}(t) = \dot{E}_0 \cos \omega t.$$

Запишем потенциальную функцию взаимодействия электрического поля с электроном:

$$V(\dot{r}, t) = -e j(\dot{r}, t),$$

где $j(\dot{r}, t) = -E \dot{r}$ - скалярный потенциал, \dot{r} - радиус-вектор электрона.

Рассчитаем вероятность того, что под влиянием возмущения V электрон в системе перешел из состояния Ψ_n с энергией E_n в состояние Ψ_m с энергией E_m . Для этого составим матричный элемент $V_{mn}(w_{mn})$:

$$V_{mn}(w_{mn}) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iw_{mn}t) \{ \Psi_m \cdot (-eE \dot{r}) \Psi_n dx dy dz \} dt =$$

$$= \int \Psi_m^* (-e\mathbf{r}) \Psi_n \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iw_{mn}t) \mathbf{E}(t) dt.$$

Последний интеграл есть разложение функции $\mathbf{E}(w_{mn})$ в интеграл Фурье. Поэтому:

$$V_{mn}(w_{mn}) = (-e\mathbf{r})_{mn} \mathbf{E}(w_{mn}).$$

Вероятность перехода определится по формуле (32.2):

$$P_{mn} = \frac{4p^2}{\hbar^2} \left| (-e\mathbf{r})_{mn} \mathbf{E}(w_{mn}) \right|^2. \quad (32.3)$$

Описанное взаимодействие световой волны с атомом называется дипольным. Роль дипольного момента выполняет величина $(-e\mathbf{r})_{mn}$ с компонентами:

$$d_{mn}^x = -e \int \Psi_m^* x \Psi_n dt.$$

Соответственно составляются и две другие компоненты дипольного момента. Квадрат компоненты Фурье электрического поля $|\mathbf{E}(w_{mn})|^2$ можно выразить через количество энергии, прошедшей за время T через объем атома. Действительно, плотность электромагнитной энергии равна $e_0 E^2 / 4$ (имеется еще равная магнитная энергия). Поток энергии равен $c \frac{e_0 E^2}{4}$ (c - скорость света). Отсюда вся протекающая через 1 см^2 энергия W определится по формуле:

$$W = \frac{\epsilon_0 c}{4} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) dt = \frac{\epsilon_0 c}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} E^*(\omega') \exp(-i\omega' t) d\omega'.$$

Воспользуемся тем, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(w - w')] dt = 2\pi \delta(w - w'),$$

тогда, интегрируя по t , найдем :

$$\begin{aligned}
 W &= \varepsilon_0 \pi c / 2 \cdot \iint_{-\infty}^{\infty} E(\omega) E^*(\omega) \delta(\omega - \omega) d\omega d\omega = \frac{\varepsilon_0 \pi c}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = \\
 &= \varepsilon_0 \pi c \int_0^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega.
 \end{aligned} \tag{32.4}$$

При этом надо иметь в виду, что $E(\omega) = E^*(-\omega)$, так как $E(t)$ действительная величина. Если через $W(\omega)$ обозначить прошедшую энергию на интервал частоты $d\omega$, то справедливо равенство:

$$W = \int_0^{\infty} W(\omega) d\omega. \tag{32.5}$$

Сравнивая выражения (32.4) и (32.5), получаем:

$$W(\omega) = e_0 p c |E(\omega)|^2. \tag{32.6}$$

Выразим отсюда $E(\omega)$ и подставим в (32.3):

$$P_{mn} = \frac{4p}{e_0 \hbar^2} |(-e r_{mn})|^2 \frac{W(\omega_{mn})}{c}.$$

С другой стороны, $W(\omega) = r c T$, где r - плотность лучистой энергии. И вероятность перехода в единицу времени будет равна:

$$P_{mn} = \frac{4\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |(-e r_{mn})|^2 \rho(\omega). \tag{32.7}$$

33. Правила отбора для дипольного излучения

Возможны случаи, когда переходы между состояниями под действием электромагнитной волны не происходят (но могут произойти под действием столкновений). Установим правила отбора для поглощения и излучения света.

Правила отбора для осциллятора.

Квантовые уровни осциллятора вычисляются по формуле :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, 2, \dots$$

Элементы матрицы электрического момента равны :

$$d_{mn} = e x_{mn} \exp(i \omega_{mn} t) = e x_{mn} \exp(i \omega_0 (m - n)),$$

где ω_0 - собственная частота осциллятора, x_{mn} - элементы матрицы координаты:

$$x_{mn} = \int \Psi_m^* x \Psi_n dx.$$

Элементы матрицы координаты отличны от нуля при $m = n \pm 1$. Поэтому правило отбора имеет вид:

$$d_{mn} \neq 0 \quad \text{при} \quad m = n \pm 1,$$

а соответствующие частоты равны:

$$\omega_{mn} = \omega_0 (m - n) = \omega_0,$$

что означает, что осциллятор может поглощать и излучать только собственную частоту (так было и в классической механике).

Правило отбора для переходов оптического электрона в атоме.

Рассмотрим матрицу электрического момента для электрона, движущегося в поле центральных сил. Волновая функция стационарных состояний имеет вид:

$$\Psi_{nlm}(r, q, j) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos q) \exp(imj).$$

Матрицы компонент электрического вектора отличаются от матрицы координат электрона только множителем $(-e)$. Расчеты дают, что магнитное квантовое число изменяется по правилу $m' - m = \pm 1, 0$. Орбитальное число $l' = l \pm 1$, т.е. переходы происходят между соседними по M^2 состояниями. Правило отбора для радиального числа не существует. Из спектроскопии известно, что переходы возможны между $l \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ и т.д. Квантовая механика дает объяснение этому факту только для таких переходов, для которых отличны от нуля электрические моменты.

Интенсивность спектральных линий

При каждом переходе электрона в атоме с одного уровня на другой происходит излучение энергии (если $m > n$). Средняя энергия, излученная за 1 с в телесный угол $d\Omega$, равна:

$$d\left(\frac{dW}{dt}\right) = \frac{w_{mn}^4}{2p c^3} \left| d_{mn} \right|^2 \sin^2 q d\Omega.$$

А полное излучение атома за 1с получим, интегрируя последнее выражение по углам:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{4w_{mn}^4}{3c^3} \left| d_{mn} \right|^2.$$

Чтобы получить полную наблюдаемую интенсивность излучения, следует умножить эту величину на число атомов, находящихся в возбужденном состоянии. Таким образом, интенсивность излучения частоты w_{mn} , вызванного переходом атома из состояния m в состояние n , равна:

$$I_{mn} = N_m \cdot \frac{4w_{mn}^4}{3c^3} \left| d_{mn} \right|^2.$$

34. Коэффициенты Эйнштейна для индуцированных и спонтанных переходов

Согласно теории Эйнштейна вероятность поглощения кванта hw_{mn} , имеющего поляризацию a и распространяющегося в телесном угле $d\Omega$ в 1с равна:

$$dW_a = b_{na}^m r_a(w, \Omega) d\Omega, \quad (34.1)$$

где b_{na}^m – коэффициент Эйнштейна для индуцированного процесса, причем имеется такое соотношение для вероятности r :

$$r_a(w) = \int r_a(w, \Omega) d\Omega.$$

В нашей задаче излучение поляризовано, поэтому функция $r_a(w, \Omega)$ должна в отношении угла Ω носить характер d -функции:

$$r_a(w, \Omega) = r_a(w) d(\Omega). \quad (34.2)$$

Интегрируя (34.2) по углу и используя (34.1), находим вероятность поглощения в 1с для волны, распространяющейся в определенном направлении:

$$W_a = b_{na}^m r_a(w). \quad (34.3)$$

На основании ЗСПЭ вероятность поглощения кванта света должна быть равна вероятности перехода атома из состояния E_n в E_m , т.е. $W_a = P_{mn}$. Зная выражение для вероятности P_{mn} , находим значение коэффициента Эйнштейна b_{na}^m для вероятности поглощения света:

$$b_{na}^m = \frac{4p^2}{h^2} |d_{mn}|^2 \cos^2 q_{mn}. \quad (34.4)$$

Индекс a характеризует поляризацию. Выберем $a = 1$, определяющее направление, перпендикулярное к лучу и лежащее в плоскости луча и вектора \dot{d}_{mn} , соответствующего направлению $a = 2$.

Тогда

$$q_{mn} = \frac{p}{2} - J_{mn},$$

где q_{mn} — угол между \dot{l} и d_{mn} , J_{mn} — угол между вектором поляризации \dot{d}_{mn} и направлением распространения поглощаемого излучения.

Тогда:

$$b_{n1}^m = \frac{4p^2}{h^2} |d_{mn}|^2 \sin^2 J_{mn}, \quad b_{n2}^m = 0. \quad (34.5)$$

По Эйнштейну коэффициент спонтанного излучения a_{ma}^n связан с коэффициентом индуцированного излучения. К тому же, между коэффициентами индуцированного излучения и поглощения должно быть простое соотношение: $b_{ma}^m = b_{na}^m$. Тогда вероятность спонтанного излучения поляризации a в телесном угле $d\Omega$ равна:

$$dW_r = a_{ma}^n d\Omega = \frac{hw^3}{8p^3 c^3} b_{ma}^n d\Omega = \frac{hw^3}{8p^3 c^3} b_{na}^m d\Omega,$$

где $w = \frac{E_m - E_n}{h} = w_{mn}$.

Используя выражение для b_{na}^m при $a = 1$, получаем:

$$dW_{r1} = \frac{\omega_{mn}^3}{2\pi c^3 \hbar} |d_{mn}|^2 \sin^2 \vartheta_{mn} d\Omega, \quad dW_{r2} = 0. \quad (34.:6)$$

Полная вероятность спонтанного излучения равна:

$$W_{r1} = \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} |d_{mn}|^2. \quad (34.7)$$

35. Понятие о квантовой теории дисперсии

В классической теории дисперсии электрон рассматривается как частица, движущаяся под влиянием квазиупругой силы. Для коэффициента поляризуемости b получается выражение :

$$b = \frac{e^2}{me_0} \frac{1}{w_0^2 - w^2}, \quad (35.1)$$

где e -заряд электрона, m - его масса, w_0 и w – соответственно собственная частота оптического электрона и частота внешнего поля. Если в атоме имеются электроны, обладающие различными собственными частотами $w_0, w_1, w_2 \dots w_k$ и число электронов с частотой w_k есть f_k , то вместо предыдущей формулы нужно составить более сложное выражение:

$$b = \frac{e^2}{me_0} \sum \frac{f_k}{w_k^2 - w^2}. \quad (35.2)$$

Число f_k можно рассматривать как число осцилляторов в атоме, обладающих собственной частотой w_k . Формула (35.2) дает правильную зависимость величины b от частоты падающего света. Однако, опыт дает для чисел f_k значения, меньшие единицы, что физически бессмысленно.

В квантовой теории дисперсии получается та же формула, но при этом величины f_k уже не являются числами электронов k - сорта, а имеют совсем другой смысл. Поэтому и названия этих величин другое - силы осцилляторов. Квантовая теория позволяет вычислить силы осцилляторов в полном согласии с опытными данными.

Считая падающий свет монохроматическим, а длину его волны много больше размеров атома или молекулы, можно электрическое поле световой волны внутри квантовой системы представить в виде:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \text{Cos} \omega t.$$

Это поле можно рассматривать как возмущение. Энергия возмущения есть:

$$V = -e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \text{Cos} \omega t.$$

Уравнение Шредингера запишется так:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\mathcal{H}^0 + \mathcal{V}) \Psi,$$

где \mathcal{H}^0 - невозмущенный гамильтониан, собственными функциями которого являются функции Ψ_n^0 , а E_n^0 - собственные значения оператора \mathcal{H}^0 .

Пусть до момента $t=0$, когда на атом стала действовать световая волна, он находился в стационарном состоянии $\Psi_n^0(\vec{r})$. Будем искать решение уравнения Шредингера в виде:

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \Psi_n^0(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + f_n(\vec{r}) e^{-i(\omega_n - \omega)t} + \phi_n(\vec{r}) e^{-i(\omega_n + \omega)t},$$

где $w_n = \frac{E_n^0}{\hbar}$.

Функции f_n и ϕ_n считаются величинами того же порядка малости, что и возмущение. Подставим $\Psi(\vec{r}, t)$ в уравнение Шредингера и ограничимся членами первого порядка малости. Получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} e^{i\omega t} [\hbar(w_n - w) - \mathcal{H}^0] f_n + e^{-i\omega t} [\hbar(w_n + w) - \mathcal{H}^0] \phi_n = \\ = -e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \Psi_n^0(\vec{r}) \end{aligned}$$

Приравнивая между собой члены при одинаковых экспонентах, получаем следующие уравнения для определения функций f_n и ϕ_n :

$$[\hbar(\omega_n - \omega) - \mathcal{H}^0] f_n = -\frac{1}{2} e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \Psi_n^0(\vec{r}),$$

$$[\hbar(\omega_n + \omega) - \mathcal{H}^0] \phi_n = -\frac{1}{2} e(\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \Psi_n^0(\vec{r}).$$

Представим искомые функции в виде рядов:

$$f_n = \sum_m A_{nm} \Psi_m^0, \quad j_n = \sum_m B_{nm} \Psi_m^0$$

и, подставляя в предыдущие уравнения, получим:

$$\mathbf{h} \sum (\omega_n - \omega_m - \omega) A_{nm} \Psi_m^0 = -\frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \Psi_n^0(\mathbf{r}),$$

и

$$\mathbf{h} \sum (\omega_n - \omega_m + \omega) B_{nm} \Psi_m^0 = -\frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \mathbf{r}) \Psi_n^0(\mathbf{r}).$$

Умножая на Ψ_k^{0*} и интегрируя по всему пространству с учетом ортонормированности функций, находим следующие уравнения для коэффициентов A_{nk} и B_{nk} :

$$\mathbf{h}(w_n - w_k - w) A_{nk} = -\frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \mathbf{r}_{kn}),$$

$$\mathbf{h}(w_n - w_k + w) B_{nk} = -\frac{e}{2} (\mathbf{E}_0 \mathbf{r}_{kn}),$$

$$r_{kn} = \int \Psi_k^{0*} \mathbf{r} \Psi_n^0 dt.$$

Решая данную систему, получим для коэффициентов следующие значения:

$$A_{nk} = -\frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{kn})}{2\mathbf{h}(w_{nk} - w)}, \quad B_{nk} = -\frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{kn})}{2\mathbf{h}(w_{nk} + w)},$$

где $w_{nk} = w_n - w_k$ — это собственные частоты атома, а $\mathbf{d}_{nk} = e \mathbf{r}_{nk}$ — матричный элемент вектора электрического момента.

Теперь можно составить функцию $\Psi_n(\mathbf{r}, t)$:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \left\{ \Psi_n^0(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\mathbf{h}} \sum (\mathbf{E}_0 \mathbf{d}_{mn}) \left(\frac{e^{iwt}}{w_{nm} - w} + \frac{e^{-iwt}}{w_{nm} + w} \right) \Psi_m^0(\mathbf{r}) \right\} e^{-iwt}.$$

Электрический момент системы будет рассчитываться по формуле:

$$\vec{p}_{mn} = e \int \Psi_n^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \Psi_n(\mathbf{r}, t) d\tau.$$

Тогда вектор поляризации равен:

$$\vec{P} = N(\vec{p}_{mn}) = \left\{ \frac{2Ne^2}{3\hbar} \sum \frac{\omega_{mn} |\vec{r}_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} \right\} \vec{E}(t).$$

Теперь можно составить формулу дисперсии: $P = \epsilon_0 E$, откуда

$$n^2 - 1 = \frac{2Ne^2}{3\hbar\epsilon_0} \sum_m \frac{\omega_{mn} |\vec{r}_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_m \frac{f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2},$$

где $f_{mn} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{mn} |\vec{r}_{mn}|^2$, причем $\sum f_{mn} = 1$.

Это равенство доказывается на основе полноты собственных функций, относительно которых вычисляются матричные элементы.

В квантовой теории f_{mn} может быть и меньше нуля, когда атом находится в возбужденном состоянии и $w_{mn} < 0$ ($E_m^0 < E_n^0$). В этом случае показатель преломления с увеличением частоты уменьшается. Это явление называется отрицательной дисперсией (рис.8), которую, однако, не следует путать с аномальной дисперсией (см. рис.9). Последняя объясняется в рамках классической теории и имеет место лишь в окрестности собственных частот атомов. Отрицательная же дисперсия имеет место вне окрестности собственных частот.

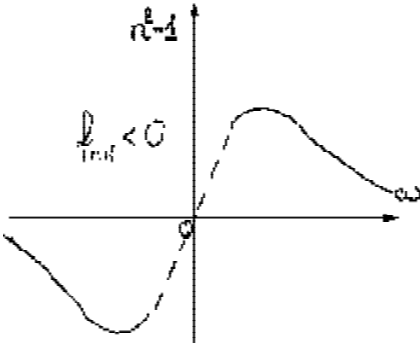


Рис. 8.

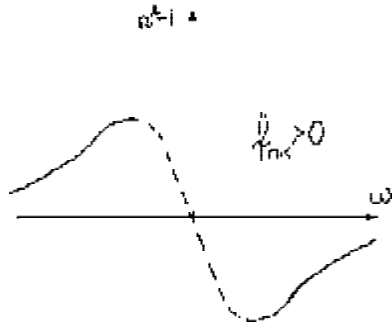


Рис. 9.