Лекция 3

МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЛОРЕНЦА

- В рамках классической теории Лоренца уравнение движения атомного электрона имеет вид

$$\ddot{\vec{r}} + \gamma\dot{\vec{r}} + \omega_0^2\vec{r} = \frac{e}{m}\vec{E}_0 \exp\left(i\omega t\right)$$

где $\omega_0 = (F_0/m)^{1/2}$ и F_0 – есть сила, действующая на электрон со стороны ядра атома; γ – скорость процессов столкновения атома с окружением (другими атомами газа или атомами матрицы среды).

- Используя решение этого уравнения, для вектора электрической поляризации среды получаем

$$\vec{P} = \frac{1}{V}\sum_{i\in V}\vec{d}_i = \frac{e^2}{m}\frac{N}{V}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}\vec{E}$$

ПЛАЗМЕННАЯ ЧАСТОТА

- Таким образом, в рамках классической модели Лоренца вектор электрической поляризации имеет вид

$$\vec{P} = \chi \vec{E}$$

где

$$\chi = \frac{N}{V}\frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}$$

и диэлектрическая проницаемость определяется выражением

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}$$

где ω_p - плазменная частота

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{m}\frac{N}{V} = 3\cdot 10^8 \frac{N}{V}$$

- При $N/V = 10^{22} – 10^{24}$ $см^{-3}$

$$\omega_p = \left(10^{15} - 10^{16}\right) Hz$$

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОТКЛИКА АТОМА

- Наиболее последовательным подходом к описанию эволюции материальных полей является Лагранжев формализм.
- Материальное поле характеризуется своими амплитудами $\psi(\boldsymbol{r},t)$ во всех точках пространства-времени.
- Аналогично теории классической механики точечных частиц Лагранжиан материального поля имеет вид

$$L\left(\psi,\frac{\partial\psi}{\partial t},\vec{\nabla}\psi\right)$$

- Действие материального поля имеет вид

$$S=\int\!\!\int L\left(\psi,\dot{\psi},\vec{\nabla}\psi\right)dVdt$$

- Уравнения квантовой механики следуют из принципа наименьшего действия

$$\delta S=0$$

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОТКЛИКА АТОМА

- Варьируя действие получаем

$$\frac{\partial L}{\partial \psi}-\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial L}{\partial\left(\partial \psi / \partial x_i\right)}\right)-\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial\left(\partial \psi / \partial t\right)}\right)=0$$

- Канонически сопряженный импульс определяется выражением

$$\pi=\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}}$$

- Важное значение имеет функция Гамильтона

$$H=\pi \dot{\psi}-L$$

- ***Энергия***

$$\mathrm{E}=\int H d V=\int \psi^* \hat{H} \psi d V$$

где $\hat{H}$ - оператор Гамильтона.

СКАЛЯРНОЕ МАТЕРИАЛЬНОЕ ПОЛЕ

- Функция Лагранжа свободного скалярного поля имеет вид

$$L = i\hbar\psi^* \frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}\psi^*\vec{\nabla}\psi$$

тогда

$$\pi = \frac{\partial L}{\partial\dot{\psi}} = i\hbar\psi^*$$

и

$$H = -\frac{i\hbar}{2m}\vec{\nabla}\pi\vec{\nabla}\psi = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}\psi^*\vec{\nabla}\psi$$

- Энергия

$$\mathrm{E} = \int H dV = -\frac{\hbar^2}{2m}\int\psi^*\Delta\psi dV = \int\psi^*\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\psi dV$$

- ***Напомним***, что функция Лагранжа свободного э.м. поля имеет вид

$$L_f = \frac{1}{8\pi}\left(\vec{E}^2 - \vec{B}^2\right)$$

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

- Энергия системы частиц в э.м. поле имеет вид

$$\mathrm{E} = \sum_i \frac{m_i \vec{v}_i^{\,2}}{2} + \frac{1}{8\pi}\int\left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2\right)dV$$

где

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \mathrm{grad}\varphi, \qquad \vec{B} = \mathrm{rot}\,\vec{A}$$

- Для того чтобы получить выражение для функции Гамильтона мы должны заменить скорость на обобщенный импульс

$$\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i + \frac{q_i}{c}\vec{A}\left(\vec{r}_i, t\right)$$

тогда

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c}\vec{A}_i\right)^2 + \frac{1}{8\pi}\int\left[\left(\mathrm{rot}\,\vec{A}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}\right)^2\right]dV +$$

$$+\frac{1}{4\pi c}\int\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}\mathrm{grad}\varphi\, dV + \frac{1}{8\pi}\int\left(\mathrm{grad}\varphi\right)^2 dV$$

ГАМИЛЬТОНИАН

- Второе слагаемое

$$H_f = \frac{1}{8\pi}\int\left[\left(\operatorname{rot}\vec{A}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right)^2\right]dV$$

  есть энергия свободного э.м. поля.
- Обратимся к оставшимся слагаемым

$$\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\operatorname{grad}\varphi = \operatorname{div}\left(\varphi\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right) - \varphi\frac{\partial}{\partial t}\left(\operatorname{div}\vec{A}\right)$$

- Во-первых,

$$\operatorname{div}\vec{A} = 0$$

- Во-вторых,

$$\int\operatorname{div}\left(\varphi\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\right)dV = \oint_S \varphi\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}d\vec{S} = 0$$

- Итак

$$\frac{1}{4\pi c}\int\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\operatorname{grad}\varphi dV = 0$$

ГАМИЛЬТОНИАН

- Последнее слагаемое преобразуется следующим образом

$$(\mathrm{grad}\varphi)^2 = \mathrm{div}(\varphi\,\mathrm{grad}\varphi) - \varphi\Delta\varphi$$

- Во-первых,

$$\int \mathrm{div}(\varphi\,\mathrm{grad}\varphi)\,dV = \oint_S \varphi\,\mathrm{grad}\varphi\,dS = 0$$

- Во-вторых,

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho$$

- Окончательно получаем

$$H = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left(\vec{p}_i - \frac{q_i}{c}\vec{A}(\vec{r}_i, t)\right)^2 + \frac{1}{2}\int \rho\varphi\,dV$$

ГАМИЛЬТОНИАН

- Отметим, что

$$\frac{1}{2}\int \rho\varphi dV = \frac{1}{2}\int \left(\rho_e+\rho_n\right)\left(\varphi_e+\varphi_n\right)dV =$$

$$=\frac{1}{2}\int\left(\rho_e\varphi_n+\rho_n\varphi_e\right)dV + \cancel{\frac{1}{2}\int\left(\rho_e\varphi_e+\rho_n\varphi_n\right)dV} = -\frac{e^2}{\left|\vec{r}_e-\vec{r}_n\right|}$$

- Поле в атоме можно представить в виде

$$\vec{A}=\vec{A}_0+\vec{A}_{ex},\quad \varphi=\varphi_0+\varphi_{ex}$$

тогда

$$H=\sum_i\left[\frac{1}{2m_i}\left(\vec{p}_i-\frac{e}{c}\vec{A}_0-\frac{e}{c}\vec{A}_{ex}\left(\vec{r}_i,t\right)\right)^2+U\left(\vec{r}_i\right)\right]+\cancel{\sum_i q_i\varphi_{ex}\left(\vec{r}_i\right)}$$

где

$$U\left(\vec{r}_i\right)=-\frac{e^2}{r_i}$$

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

- Волновое уравнение для свободного атома имеет вид

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H_0\psi$$

где

$$H_0 = H\left(\vec{A}_{ex}\left(\vec{r},t\right) = 0\right)$$

- Граничная задача для свободного атома с краевыми условиями при $r = 0$ и $r = \infty$ имеет вид

$$H_0 u_n\left(\vec{r}\right) = E_n u_n\left(\vec{r}\right)$$

где E_n – собственные значения, а собственные функции $u_n(\boldsymbol{r})$ являются ортонормированными

$$\int u_n^*\left(\vec{r}\right)u_m\left(\vec{r}\right)dV = \delta_{nm}$$

НЕСТАЦИОНАРНОЕ УРАВНЕНИЕ

- Ввиду линейности уравнения Шредингера волновая функция удовлетворяет принципу суперпозиции

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n a_n(t)u_n(\vec{r})$$

- где

$$a_n(t)=\int \psi(\vec{r},t)u_n^*(\vec{r})dV$$

- Вероятность нахождения частицы в состоянии *n*

$$p_n(t)=\left|a_n(t)\right|^2$$

- **Условие нормировки** амплитуд населенностей

$$\sum_n \left|a_n(t)\right|^2=1$$

- Отметим

$$\psi(\vec{r},t)=\sum_n \int \psi(\vec{r}',t)u_n^*(\vec{r}')dV'u_n(\vec{r})=\int \psi(\vec{r}',t)\sum_n u_n^*(\vec{r}')u_n(\vec{r})dV'$$

- **Условие полноты**

$$\sum_n u_n^*(\vec{r}')u_n(\vec{r})=\delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

АМПЛИТУДЫ НАСЕЛЕННОСТЕЙ

- Подставляя разложение в уравнение Шредингера, получаем

$$i\hbar\frac{da_n}{dt}=\sum_m \langle n|H_0|m\rangle a_m = E_n a_n$$

- где

$$\langle n|\hat{F}|m\rangle = \int u_n^*(\vec{r})\hat{F}u_m(\vec{r})dV$$

- Решение этого уравнения имеет вид

$$a_n(t)=a_n(0)\exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right)$$

- Также как и в случае пустого резонатора каждая из собственных мод осциллирует гармонически во времени. Однако, если волновая функция является суперпозицией различных собственных состояний, то осцилляции по времени не являются гармоническими.

ФЛУКТУАЦИИ ЭНЕРГИИ

- Энергия частицы в состоянии $u_n(\boldsymbol{r})$ есть квантово-механическое среднее Гамильтониана

$$E = \langle n | H_0 | n \rangle = E_n$$

- Наряду со значением энергии важную роль имеет величина флуктуаций

$$(\Delta E)^2 = \left\langle \left(H - \langle H \rangle \right)^2 \right\rangle$$

- Если частица находится в собственных состояниях гамильтониана H, то флуктуации энергии равны

$$(\Delta E)^2 = \langle H_0^2 \rangle - 2\langle H_0 \rangle \langle H_0 \rangle + \langle H_0 \rangle^2$$

$$= E_n^2 - 2E_n^2 + E_n^2 = 0$$

ЧЕТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

- Получившийся результат является, на первый взгляд, необычным. Однако математические соотношения квантово-механической теории дают наглядное объяснение.
- Напомним ряд базовых соотношений квантовой механики:
- Если два оператора коммутируют

$$\left[\hat{f},\hat{g}\right]=\hat{f}\,\hat{g}-\hat{g}\,\hat{f}=0$$

то они имеют общий набор собственных функций.

- Действительно, пусть $\hat{f}u_n=f_n u_n$

тогда

$$\left(\hat{f}\,\hat{g}-\hat{g}\,\hat{f}\right)u_n=\hat{f}\left(\hat{g}u_n\right)-f_n\left(\hat{g}u_n\right)$$

- Следовательно, $\hat{g}u_n$ есть собственная функция оператора ***f***, отвечающая собственному значению f_n и может отличаться от u_n лишь коэффициентом

$$\hat{g}u_n\left(\vec{r}\right)=g_n u_n\left(\vec{r}\right)$$

ОПЕРАТОР ЧЕТНОСТИ

- Оператор четности

$$\hat{P}\psi\left(\vec{r}\right)=\psi\left(-\vec{r}\right)$$

- Собственные значения

$$\vec{P}\psi_p\left(\vec{r}\right)=p\psi_p\left(\vec{r}\right)$$

- Найдем их

$$\hat{P}^2\psi_p\left(\vec{r}\right)=\hat{P}\psi_p\left(-\vec{r}\right)=\psi_p\left(\vec{r}\right),$$

$$\hat{P}^2\psi_p\left(\vec{r}\right)=p\hat{P}\psi_p\left(\vec{r}\right)=p^2\psi_p\left(\vec{r}\right)$$

- Следовательно

$$p^2=1$$

- Откуда

$$p=\pm 1$$

ЧЕТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ СВОБОДНОГО АТОМА

- Гамильтониан свободного атома

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}_0\right)^2 + U\left(\vec{r}\right)$$

является четным по отношению к инверсии, поскольку

$$\vec{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{r}}, \quad \vec{A}_0 \sim \vec{j}_n \sim \vec{p}_n$$

- Следовательно

$$\hat{P}H_0 - H_0\hat{P} = 0$$

и собственные функции гамильтониана при операции инверсии принимают вид

$$u_n\left(\vec{r}\right) = \pm u_n\left(-\vec{r}\right)$$

т.е. являются либо четными, либо нечетными.

ОПЕРАТОР ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА

- Оператор дипольного момента имеет вид

$$\vec{d} = e\vec{r}$$

- Его квантово-механическое среднее в состоянии $u_n(\boldsymbol{r})$

$$\left\langle \vec{d} \right\rangle = \langle n | e\vec{r} | n \rangle = \int u_n^*(\vec{r}) e\vec{r} u_n(\vec{r}) dV$$

- Если

$$u_n(\vec{r}) = (-1)^n u_n(-\vec{r})$$

то

$$\left\langle \vec{d} \right\rangle = \int u_n^*(\vec{r}) e\vec{r} u_n(\vec{r}) dV = -\int u_n^*(-\vec{r}) e\vec{r} u_n(-\vec{r}) dV =$$

$$= -(-1)^{2n} \int u_n^*(\vec{r}) e\vec{r} u_n(\vec{r}) dV$$

- Следовательно

$$\vec{d}_{nn} = -\vec{d}_{nn} \qquad \text{и} \qquad \vec{d}_{nn} = 0$$

ФЛУКТУАЦИИ ЭНЕРГИИ

- Пусть атом находится в суперпозиционном состоянии

$$\psi\left(\vec{r},t\right)=\sum_n a_n\left(t\right)u_n\left(\vec{r}\right)$$

тогда

$$E=\sum_{n,m}a_n^*a_m\left\langle n\right|H_0\left|m\right\rangle=\sum_n E_n\left|a_n\right|^2,$$

$$\left(\Delta E\right)^2=\sum_{n,m}a_n^*a_m\left\langle n\right|H_0^2\left|m\right\rangle-2E\sum_{n,m}a_n^*a_mE_m\delta_{nm}+E^2=$$

$$=\sum_n\left|a_n\right|^2E_n\left(E_n-\sum_m\left|a_m\right|^2E_m\right)$$

- Пусть N =2, тогда

$$\left(\Delta E\right)^2=\left|a_1\right|^2\left|a_2\right|^2\left(E_1-E_2\right)^2$$

или

$$\Delta E=\sqrt{p_1p_2}\left(E_1-E_2\right)$$

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

В суперпозиционном состоянии дипольный момент имеет вид

$$\left\langle \vec{d} \right\rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m \vec{d}_{nm}$$

Поэтому если

$$u_n(-\vec{r}) = -u_n(\vec{r}), \quad u_m(-\vec{r}) = u_m(\vec{r})$$

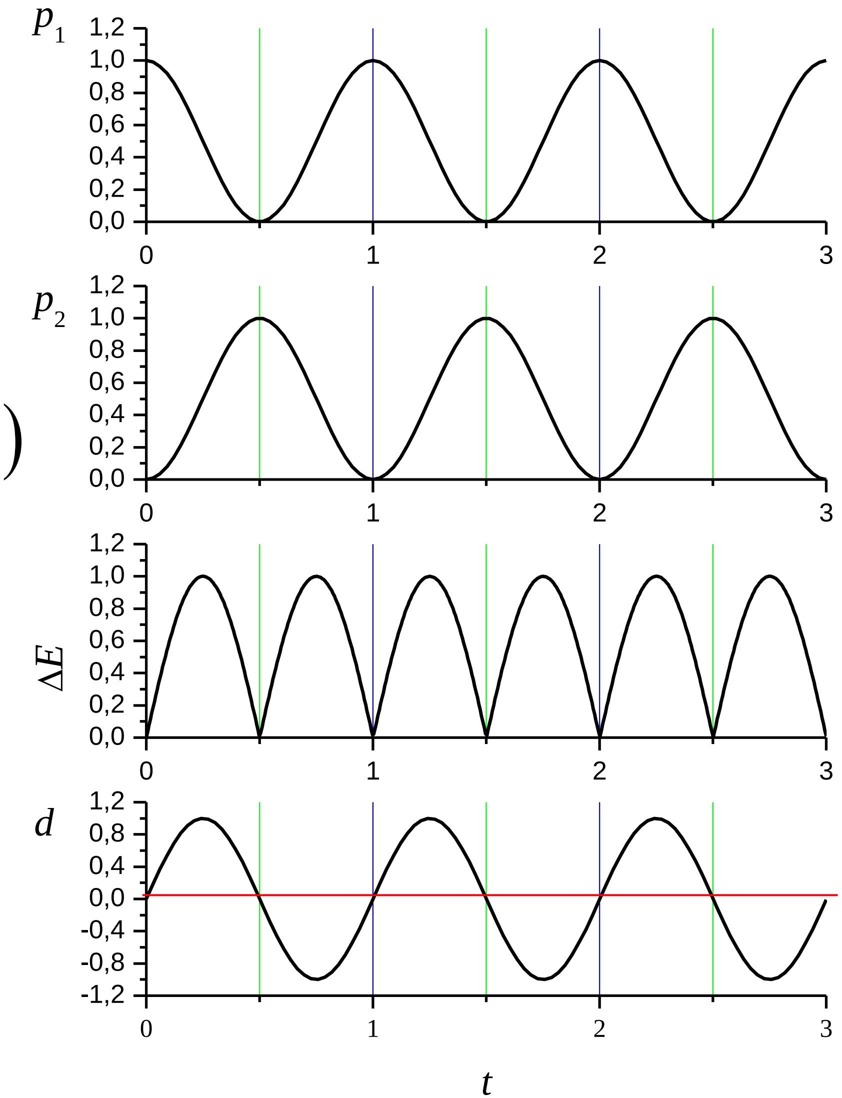
То

$$\vec{d}_{nm} = \int u_n^*(\vec{r}) e\vec{r} u_m(\vec{r}) dV =$$

$$= -\int u_n^*(-\vec{r}) e\vec{r} u_m(-\vec{r}) dV =$$

$$= \int u_n^*(\vec{r}) e\vec{r} u_m(\vec{r}) dV = \vec{d}_{nm}$$

и $\vec{d}_{nm} \neq 0$



МУЛЬТИПОЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

- Итак, гамильтониан атома, взаимодействующего с э.м.полем

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\left(\vec{r},t\right)\right)^2 + U\left(\vec{r}\right)$$

где $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)$ включает внутриатомное и внешнее поле

- Решение уравнения Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$$

будем искать в виде

$$\psi\left(\vec{r},t\right) = \psi_1\left(\vec{r},t\right)\exp\left[\frac{ie}{\hbar c}\vec{A}\left(\vec{r},t\right)\cdot\vec{r}\right]$$

- Тогда получаем

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = \left\{\frac{1}{2m}\left[-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\left(\vec{A} - \vec{\nabla}\left(\vec{A}\cdot\vec{r}\right)\right)\right]^2 + U\left(r\right) + \frac{e}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t}\vec{r}\right\}\psi_1$$

МУЛЬТИПОЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

- Воспользуемся векторным равенством

$$\vec{\nabla}\left(\vec{A}\vec{r}\right) = \vec{A} + \left[\vec{r} \cdot \mathrm{rot}\vec{A}\right] + \left(\vec{r}\vec{\nabla}\right)\vec{A}$$

- тогда

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = \left\{\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + U\left(r\right) - \vec{d}\vec{E} - \frac{e}{2mc}\vec{B}\left[\vec{r}\cdot\vec{p}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{e}{2mc}\left(\frac{\partial A_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial A_\beta}{\partial x_\alpha}\right)x_\beta p_\alpha - \frac{ie\hbar}{2mc}\left(\mathrm{div}\vec{A} + \vec{r}\Delta\vec{A}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\left(\left[\vec{r}\cdot\vec{B}\right] + \left(\vec{r}\vec{\nabla}\right)\vec{A}\right)^2\right\}\psi_1$$

- Несложно видеть

$$H_0 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + U\left(r\right)$$

$$H_{\mathrm{int}}^{(e)} = -\vec{d}\cdot\vec{E}, \quad H_{\mathrm{int}}^{(m)} = -\frac{e}{2mc}\vec{B}\left[\vec{r}\cdot\vec{p}\right] = -\vec{B}\cdot\vec{M}$$

ДИПОЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

- Обратимся вновь к равенству

$$\vec{A} = \vec{\nabla}\left(\vec{A}\vec{r}\right) - \left[\vec{r} \cdot \mathrm{rot}\vec{A}\right] - \left(\vec{r}\vec{\nabla}\right)\vec{A} = \vec{A}_1\left(\vec{r},t\right) + \vec{A}_2\left(\vec{r},t\right)$$

где $\vec{A}_1\left(\vec{r},t\right) = \vec{\nabla}\left(\vec{A}\vec{r}\right)$ - потенциальная часть поля

- Величина вихревого поля

$$A_2 \approx \frac{r_B}{\lambda}$$

где r_B – радиус электронной облочки.

- Полагая

$$\left|\vec{E}\right| \approx \left(\omega/c\right)\left|\vec{A}\right|, \quad \left|\vec{E}\right| \approx \left(\omega/c\right)\left|\vec{A}\right|, \quad \left[\vec{r}\vec{p}\right] = \hbar$$

- получаем

$$\frac{\left|H_{\mathrm{int}}^{(m)}\right|}{\left|H_{\mathrm{int}}^{(e)}\right|} \approx \frac{\hbar}{2mcr_0} \approx \left(2-4\right)\cdot 10^{-3}$$