

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А.А. БЕРЗИН, В.Г. МОРОЗОВ

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Учебное пособие

Москва – 2004

Введение

Квантовая механика появилась сто лет назад и оформилась в стройную физическую теорию примерно к 1930 году. В настоящее время она считается фундаментом наших знаний об окружающем мире. Довольно долго применение квантовой механики к прикладным задачам ограничивалось ядерной энергетикой (по большей части военной). Однако после того, как в 1948 году был изобретен транзистор — один из основных элементов полупроводниковой электроники, а в конце 1950-х годов был создан лазер — квантовый генератор света, стало ясно, что открытия в квантовой физике имеют огромный практический потенциал и серьезное знакомство с этой наукой необходимо не только для профессиональных физиков, но и для представителей других специальностей — химиков, инженеров и даже биологов.

Поскольку квантовая механика все больше стала приобретать черты не только фундаментальной, но и прикладной науки, возникла проблема обучения ее основам студентов нефизических специальностей. С некоторыми квантовыми идеями студент впервые знакомится в курсе общей физики, но, как правило, это знакомство ограничивается не более чем случайными фактами и их сильно упрощенными объяснениями. С другой стороны, полный курс квантовой механики, читаемый на физических факультетах университетов, явно избыточен для тех, кто хотел бы приложить свои знания не к раскрытию тайн природы, а к решению технических и других практических задач. Трудность “адаптации” курса квантовой механики к потребностям обучения студентов прикладных специальностей была замечена давно и до сих пор полностью не преодолена, несмотря на многочисленные попытки создания “переходных” курсов, ориентированных на практические применения квантовых законов. Связано это со спецификой самой квантовой механики. Во-первых, для понимания квантовой механики от студента требуется основательное знание классической физики: механики Ньютона, классической теории электромагнетизма, специальной теории относительности, оптики и т.д. Во-вторых, в квантовой механике для правильного описания явлений в микромире приходится жертвовать наглядностью. Классическая физика оперирует более или менее наглядными понятиями; их связь с экспериментом относительно проста. Иное положение в квантовой механике. Как отметил Л.Д. Ландау, внесший значительный вклад в создание квантовой механики, “необходимо понять то, что мы уже не можем себе вообразить”. Обычно трудности при изучении квантовой механики принято объяснять ее довольно абстрактным математическим аппаратом, применение которого неизбежно из-за потери наглядности понятий и законов. Действительно, чтобы научиться решать квантовомеханические задачи, надо знать дифференциальные уравнения, достаточно свободно обращаться с комплексными числами, а также уметь делать многое другое. Все это, впрочем, не выходит за рамки математической подготовки студента современного технического вуза. Настоящая трудность квантовой механики связана не только и даже не столько с математикой. Дело в том, что выводы квантовой механики, как и любой физической теории, должны предсказывать и объяснять *реальные эксперименты*, поэтому нужно научиться связывать абстрактные математические конструкции с измеряемыми физическими величинами и наблюдаемыми явлениями. Вырабатывается это умение каждым человеком индивидуально, в основном, путем самостоятельного решения задач и осмысления результатов. Еще Ньютон заметил: “при изучении наук примеры часто важнее правил”. В отношении квантовой механики эти слова содержат большую долю истины.

Предлагаемое читателю пособие основано на многолетней практике чтения в МИРЭА курса “Физика 4”, посвященного основам квантовой механики, студентам всех специальностей факультетов электроники и РТС и студентам тех специальностей факультета кибернетики, где физика относится к основным учебным дисциплинам. Содержание пособия и изложение материала обусловлены рядом объективных и субъективных обстоятельств. Прежде всего необходимо было учесть, что курс “Физика 4” рассчитан на один семестр. Поэтому из всех разделов современной квантовой механики отобраны те, которые непосредственно связаны с электроникой и квантовой оптикой — наиболее перспективными областями применения квантовой механики. Однако, в отличие от курсов общей физики и прикладных технических дисциплин, мы стремились изложить эти разделы в рамках единого и достаточно современного подхода с учетом возможностей студентов для его усвоения. Объем пособия превышает содержание лекций и практических занятий, так как в курсе “Физика 4” предусмотрено выполнение студентами курсовых работ или индивидуальных заданий, которые требуют самостоятельного изучения вопросов, не включенных в план лекций. Изложение этих вопросов в учебниках по квантовой механике, ориентированных на студентов физических факультетов университетов, часто превышает уровень подготовки студента технического вуза. Таким образом, настоящее пособие может быть использовано как источник материала для курсовых работ и индивидуальных заданий.

Важной частью пособия являются упражнения. Некоторые из них приводятся непосредственно в тексте, остальные помещены в конце каждого параграфа. Многие упражнения снабжены указаниями для читателя. В связи с отмеченной выше “необычностью” понятий и методов квантовой механики выполнение упражнений следует рассматривать как совершенно необходимый элемент изучения курса.

1. Физические истоки квантовой теории

1.1. Явления, противоречащие классической физике

Начнем с краткого обзора явлений, которые не смогла объяснить классическая физика и которые привели, в конце концов, к возникновению квантовой теории.

Спектр равновесного излучения черного тела. Напомним, что в физике черным телом (часто говорят — “абсолютно черным телом”) называется тело, которое полностью поглощает падающее на него электромагнитное излучение любой частоты.

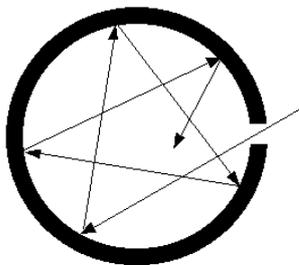


Рис. 1.1.

Абсолютно черное тело является, конечно, идеализированной моделью, однако ее можно реализовать с высокой точностью с помощью простого устройства — замкнутой полости с малым отверстием, внутренние стенки которой покрыты веществом, хорошо поглощающим электромагнитное излучение, например, сажей (см. Рис. 1.1.). Если температура стенок T поддерживается постоянной, то в конце концов установится тепловое равновесие между веществом стенок и электромагнитным излучением в полости. Одной из проблем, которую активно обсуждали физики в конце XIX века, была такая: как распределена энергия равновесного излучения по

как распределена энергия равновесного излучения по

частотам? Количественно это распределение описывается **спектральной плотностью энергии излучения** u_ω . Произведение $u_\omega d\omega$ есть энергия электромагнитных волн в единице объема с частотами в интервале от ω до $\omega + d\omega$. Спектральную плотность энергии можно измерить, анализируя спектр излучения из отверстия полости, изображенной на Рис. 1.1. Экспериментальная зависимость u_ω для двух значений температуры приведена на Рис. 1.2. С ростом температуры максимум кривой смещается в сторону высоких частот и при достаточно высокой температуре частота ω_m может достигнуть области видимого глазом излучения. Тело начнет светиться, причем с дальнейшим ростом температуры цвет тела будет меняться от красного к фиолетовому.

Пока мы говорили об экспериментальных данных. Интерес к спектру излучения черного тела был вызван тем, что функция u_ω может быть *точно* вычислена методами классической статистической физики и электромагнитной теории Максвелла. Согласно классической статистической физике, в тепловом равновесии энергия любой системы распределяется равномерно по всем степеням свободы (теорема Больцмана). Каждая независимая степень свободы поля излучения — электромагнитная волна с определенной поляризацией и частотой. По теореме Больцмана средняя энергия такой волны в тепловом равновесии при температуре T равна $k_B T$, где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Поэтому

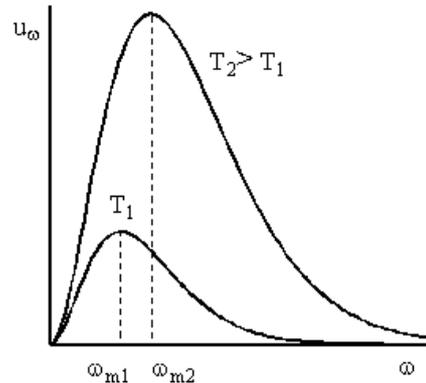


Рис. 1.2.

$$u_\omega d\omega = k_B T \varrho(\omega) d\omega, \quad (1.1)$$

где $\varrho(\omega) d\omega$ — число различных типов электромагнитных волн (в единице объема) с частотами в интервале от ω до $\omega + d\omega$. Вычислить $\varrho(\omega)$ нетрудно, но мы здесь не будем отвлекаться на это упражнение. Приведем окончательный результат:

$$\varrho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (1.2)$$

где c — скорость света. Итак, классическое выражение для равновесной спектральной плотности излучения имеет вид

$$u_\omega = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (1.3)$$

Эта формула есть знаменитая **формула Рэлея-Джинса**. В классической физике она является *точной* и, в то же время, абсурдной. В самом деле, согласно ей, в тепловом равновесии при любой температуре имеются электромагнитные волны сколь угодно высоких частот (т. е. ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение и даже смертельное для человека гамма-излучение), причем, чем выше частота излучения, тем больше энергии на него приходится. Очевидное противоречие между классической теорией равновесного излучения и экспериментом получило в физической литературе эмоциональное название — *ультрафиолетовая*

катастрофа. Отметим, что известный английский физик лорд Кельвин, подводя итоги развития физики в XIX веке, назвал задачу о равновесном тепловом излучении одной из главных нерешенных проблем.

Фотоэффект. Другим “слабым местом” классической физики оказался фотоэффект — выбивание электронов из вещества под действием света. Совершенно непонятным было то, что кинетическая энергия электронов не зависит от интенсивности света, которая пропорциональна квадрату амплитуды электрического поля в световой волне и равна среднему потоку энергии, падающему на вещество. С другой стороны, энергия вылетающих электронов существенно зависит от частоты света и линейно растет с ростом частоты. Это также невозможно объяснить в рамках классической электродинамики, поскольку поток энергии электромагнитной волны, согласно теории Максвелла, не зависит от ее частоты и полностью определяется амплитудой. Наконец, эксперимент показывал, что для каждого вещества существует так называемая *красная граница* фотоэффекта, т. е. минимальная частота ω_{\min} , при которой начинается выбивание электронов. Если $\omega < \omega_{\min}$, то свет с частотой ω не выбьет ни одного электрона, независимо от интенсивности.

Эффект Комптона. Еще одно явление, которое не могла объяснить классическая физика, было открыто в 1923 году американским физиком А. Комптоном. Он обнаружил, что при рассеянии электромагнитного излучения (в рентгеновском диапазоне частот) на свободных электронах частота рассеянного излучения оказывается меньше, чем частота падающего излучения. Этот экспериментальный факт противоречит классической электродинамике, согласно которой частоты падающего и рассеянного излучения должны быть в точности равны. Чтобы убедиться в сказанном, не нужна сложная математика. Достаточно вспомнить классический механизм рассеяния электромагнитной волны заряженными частицами. Схема рассуждений примерно такова. Переменное электрическое поле $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \sin \omega t$ падающей волны действует на каждый электрон силой $\vec{F}(t) = -e\vec{E}(t)$, где $-e$ — заряд электрона¹. Электрон приобретает ускорение $\vec{a}(t) = \vec{F}(t)/m_e$ (m_e — масса электрона), которое изменяется со временем с той же частотой ω , что и поле в падающей волне. Согласно классической электродинамике, заряд, движущийся с ускорением, излучает электромагнитные волны. Это и есть рассеянное излучение. Если ускорение изменяется со временем по гармоническому закону с частотой ω , то излучаются волны с той же частотой. Появление рассеянных волн с частотами меньшими, чем частота падающего излучения, явно противоречит классической электродинамике.

Устойчивость атомов. В 1912 году произошло очень важное для всего дальнейшего развития естественных наук событие — была выяснена структура атома. Английский физик Э. Резерфорд, проводя эксперименты по рассеянию α -частиц в веществе, установил, что положительный заряд и практически вся масса атома сосредоточены в ядре с размерами порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ см. Размеры ядра оказались ничтожно малы по сравнению с размерами самого атома (примерно 10^{-8} см.). Для объяснения результатов своих экспериментов Резерфорд выдвинул гипотезу, что атом устроен аналогично солнечной системе: легкие электроны движутся по орбитам вокруг массивного ядра подобно тому, как планеты движутся вокруг Солнца. Силой, удерживающей электроны на орбитах, является сила кулоновского притяжения ядра. На первый взгляд такая “планетарная модель” кажется весьма

¹Символом e везде обозначается *положительный* элементарный заряд $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

привлекательной: она наглядна, проста и вполне согласуется с экспериментальными результатами Резерфорда. Более того, на основе этой модели легко оценить энергию ионизации атома водорода, содержащего всего один электрон. Оценка дает неплохое согласие с экспериментальным значением энергии ионизации. К сожалению, понимаемая буквально, планетарная модель атома имеет неприятный недостаток. Дело в том, что с точки зрения классической электродинамики такой атом просто не может существовать; он *нестабилен*. Причина этого довольно проста: электрон движется по орбите с ускорением. Даже если величина скорости электрона не меняется, все равно есть ускорение, направленное к ядру (нормальное или “центростремительное” ускорение). Но, как уже отмечалось выше, заряд, движущийся с ускорением, должен излучать электромагнитные волны. Эти волны уносят энергию, поэтому энергия электрона убывает. Радиус его орбиты уменьшается и в конце концов электрон должен упасть на ядро. Простые вычисления, которые мы не будем приводить, показывают, что характерное “время жизни” электрона на орбите составляет примерно 10^{-8} секунд. Таким образом, классическая физика не способна объяснить устойчивость атомов.

Приведенные примеры не исчерпывают всех трудностей, с которыми встретилась классическая физика на рубеже XIX и XX веков. Другие явления, где ее выводы противоречат эксперименту, мы рассмотрим позже, когда будет развит аппарат квантовой механики и мы сможем сразу же дать правильное объяснение. Постепенно накапливаясь, противоречия между теорией и экспериментальными данными привели к осознанию того, что с классической физикой “не все в порядке” и необходимы совершенно новые идеи.

1.2. Гипотеза Планка о квантовании энергии осциллятора

В декабре 2000 года исполнилось сто лет квантовой теории. Эту дату связывают с работой Макса Планка, в которой он предложил решение проблемы равновесного теплового излучения. Для простоты Планк выбрал в качестве модели вещества стенки полости (см. Рис. 1.1.) систему заряженных осцилляторов, т. е. частиц, способных совершать гармонические колебания около положения равновесия. Если ω — собственная частота колебаний осциллятора, то он способен излучать и поглощать электромагнитные волны той же частоты. Пусть стенки полости на Рис. 1.1. содержат осцилляторы со всевозможными собственными частотами. Тогда, после установления теплового равновесия, средняя энергия, приходящаяся на электромагнитную волну с частотой ω , должна быть равна средней энергии осциллятора $\langle E \rangle_\omega$ с той же собственной частотой колебаний. Вспоминая рассуждения, приведенные на стр. 5, запишем равновесную спектральную плотность излучения в таком виде:

$$u_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \langle E \rangle_\omega. \quad (1.4)$$

Итак, задача сводится к вычислению средней энергии осциллятора в тепловом равновесии при температуре T . Планк заметил, что можно получить функцию u_ω , которая согласуется с экспериментом (см. Рис. 1.2.), если предположить, что энергия осциллятора E может принимать не любые значения, как в классической механике, а лишь значения, кратные некоторому **кванту энергии**¹ ε :

$$E = n\varepsilon, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.5)$$

¹На латыни слово “quantum” буквально означает “порция” или “кусочек”.

В свою очередь, квант энергии пропорционален частоте осциллятора:

$$\varepsilon = \hbar \omega, \quad (1.6)$$

где \hbar теперь называется **постоянной Планка** и считается одной из фундаментальных мировых постоянных. По современным данным она равна

$$\hbar \cong 1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}. \quad (1.7)$$

Некоторые люди предпочитают использовать вместо циклической частоты ω так называемую линейную частоту $\nu = \omega/2\pi$, которая равна числу колебаний за секунду. Тогда выражение (1.6) для кванта энергии можно записать в виде

$$\varepsilon = h \nu. \quad (1.8)$$

Величина $h = 2\pi\hbar \cong 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ также называется постоянной Планка¹.

Исходя из предположения о квантовании энергии осциллятора, Планк получил для спектральной плотности равновесного излучения следующее выражение²:

$$u_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}. \quad (1.9)$$

В области низких частот ($\hbar \omega \ll k_B T$) формула Планка практически совпадает с формулой Релея-Джинса (1.3), а на высоких частотах ($\hbar \omega \gg k_B T$) спектральная плотность излучения, в соответствии с экспериментом, быстро стремится к нулю.

1.3. Гипотеза Эйнштейна о квантах электромагнитного поля

Хотя гипотеза Планка о квантовании энергии осциллятора “не вписывается” в классическую механику, ее можно было трактовать в том смысле, что, по-видимому, механизм взаимодействия света с веществом таков, что энергия излучения поглощается и испускается только порциями, величина которых дается формулой (1.5). В 1900 году о строении атомов практически ничего не было известно, поэтому сама по себе гипотеза Планка еще не означала полный отказ от классических законов. Более радикальную гипотезу высказал в 1905 году Альберт Эйнштейн. Анализируя закономерности фотоэффекта, он показал, что все они естественным образом объясняются, если принять, что свет определенной частоты ω состоит из отдельных частиц (**фотонов**), обладающих энергией

$$\boxed{E_\phi = \hbar \omega}, \quad (1.10)$$

и что при взаимодействии с веществом могут поглощаться и излучаться лишь целые фотоны. Тогда для максимальной кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ фотоэлектронов получается формула

$$E_{\text{кин}} = \hbar \omega - A_{\text{вых}}, \quad (1.11)$$

¹Иногда, чтобы подчеркнуть, какая именно постоянная Планка имеется в виду, \hbar называют “перечеркнутой постоянной Планка”.

²Теперь это выражение называется **формулой Планка**.

где $A_{\text{вых}}$ — работа выхода, т. е. энергия, необходимая для преодоления сил, удерживающих электрон в веществе¹. Зависимость энергии фотоэлектронов от частоты света, описываемая формулой (1.11), прекрасно согласовывалась с экспериментальной зависимостью, причем величина \hbar в этой формуле оказалась очень близка к значению (1.7). Отметим, что, приняв гипотезу фотонов, можно было объяснить и закономерности равновесного теплового излучения. Действительно, поглощение и излучение веществом энергии электромагнитного поля происходит квантами $\hbar\omega$ потому, что поглощаются и испускаются отдельные фотоны, имеющие именно такую энергию.

1.4. Импульс фотона

Введение представления о фотонах в какой-то степени возрождало корпускулярную теорию света. То, что фотон — “настоящая” частица, подтверждает анализ эффекта Комптона. С точки зрения фотонной теории рассеяние рентгеновских лучей можно представить как индивидуальные акты столкновений фотонов с электронами (см. Рис. 1.3.), в которых должны выполняться законы сохранения энергии и импульса.

Закон сохранения энергии в этом процессе имеет вид

$$E_{\text{ф}} + E_{\text{эл}} = E'_{\text{ф}} + E'_{\text{эл}}, \quad (1.12)$$

где $E_{\text{ф}}$ и $E_{\text{эл}}$ — значения энергии фотона и электрона до столкновения, а штрихованные величины относятся к частицам после столкновения.

В эффекте Комптона электроны после столкновения движутся со скоростями, соизмеримыми со скоростью света, поэтому выражение для энергии электрона нужно брать в релятивистском виде, т. е.

$$E_{\text{эл}} = m_e c^2, \quad E'_{\text{эл}} = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2}, \quad (1.13)$$

где p — величина импульса электрона после столкновения с фотоном, а m_e — масса электрона. Закон сохранения энергии в эффекте Комптона выглядит так:

$$\hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (1.14)$$

Между прочим, отсюда сразу видно, что $\omega' < \omega$; это наблюдается и в эксперименте.

Чтобы записать закон сохранения импульса в эффекте Комптона, необходимо найти выражение для импульса фотона. Это можно сделать на основе следующих простых рассуждений. Фотон всегда движется со скоростью света c , но, как известно из теории относительности, частица, движущаяся со скоростью света, должна иметь нулевую массу. Таким образом, из общего выражения для релятивистской энергии $E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$ следует, что энергия и импульс фотона связаны соотношением $E = pc$. Вспоминая формулу (1.10), получаем

$$p_{\text{ф}} = \frac{\hbar\omega}{c}. \quad (1.15)$$

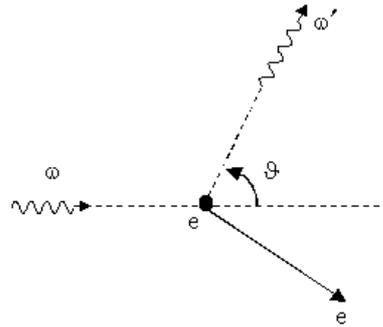


Рис. 1.3.

¹Подчеркнем, что в формуле (1.11) $E_{\text{кин}}$ — максимальная энергия электронов, так как некоторые электроны могут отдать часть энергии, полученной от фотона, другим частицам вещества.

Это выражение часто записывается в другой форме. Из электродинамики известно, что для света $\omega = 2\pi c/\lambda$, где λ — длина волны. Поэтому

$$p_{\text{ф}} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}. \quad (1.16)$$

Введем **волновой вектор** \vec{k} , который направлен в сторону распространения электромагнитного излучения и имеет величину¹ $k = 2\pi/\lambda$. Тогда из (1.16) следует выражение для импульса фотона

$$\boxed{\vec{p}_{\text{ф}} = \hbar \vec{k}.} \quad (1.17)$$

Теперь закон сохранения импульса в эффекте Комптона можно записать в виде

$$\hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}' + \vec{p}. \quad (1.18)$$

Решение системы уравнений (1.12) и (1.18), которое мы оставляем читателю (см. упражнение 1.2.), приводит к следующей формуле для изменения длины волны рассеянного излучения $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$:

$$\Delta\lambda = \lambda_C (1 - \cos \vartheta), \quad (1.19)$$

где ϑ — угол рассеяния, показанный на Рис. 1.3. Величина

$$\lambda_C = \frac{2\pi\hbar}{mc} \quad (1.20)$$

называется **комптоновской длиной волны** частицы (массы m), на которой происходит рассеяние излучения. Если $m = m_e = 0,911 \cdot 10^{-30}$ кг — масса электрона, то $\lambda_C = 0,0243 \cdot 10^{-10}$ м. Результаты измерений $\Delta\lambda$, проведенных Комптоном, а затем многими другими экспериментаторами, полностью согласуются с предсказаниями формулы (1.19), причем значение постоянной Планка, которая входит в выражение (1.20), совпадает со значениями, полученными из экспериментов по равновесному тепловому излучению и фотоэффекту.

После появления фотонной теории света и ее успехов в объяснении ряда явлений возникла странная ситуация. В самом деле, попробуем ответить на вопрос: что же такое свет? С одной стороны, в фотоэффекте и эффекте Комптона он ведет себя как поток *частиц* — фотонов, но, с другой стороны, явления интерференции и дифракции столь же упорно показывают, что свет — электромагнитные *волны*. На основе “макроскопического” опыта мы знаем, что частица — это объект, имеющий конечные размеры и движущийся по определенной траектории, а волна заполняет область пространства, т. е. является непрерывным объектом. Как совместить эти две взаимно исключающие точки зрения на одну и ту же физическую реальность — электромагнитное излучение? Парадокс “волна–частица” (или, как предпочитают говорить философы, **корпускулярно-волновой дуализм**) для света был объяснен лишь в квантовой механике. Мы вернемся к нему после того, как познакомимся с основами этой науки.

¹Напомним, что модуль волнового вектора называется **волновым числом**.

Упражнения

1.1. Используя формулу Эйнштейна (1.11), объяснить существование красной границы ω_{\min} для фотоэффекта. Выразить ω_{\min} через работу выхода электрона из вещества.

1.2. Вывести выражение (1.19) для изменения длины волны излучения в эффекте Комптона.

Указание: Разделив равенство (1.14) на c и используя соотношение между волновым числом и частотой ($k = \omega/c$), запишем

$$\sqrt{p^2 + m_e^2 c^2} = \hbar(k - k') + m_e c.$$

После возведения в квадрат обеих частей, получим

$$p^2 = \hbar^2 (k^2 + k'^2 - 2kk') + 2\hbar m_e c (k - k'). \quad (1.21)$$

Квадрат импульса электрона можно также найти из (1.18):

$$p^2 = \hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}')^2 = \hbar^2 (k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta), \quad (1.22)$$

где ϑ — угол рассеяния, показанный на Рис. 1.3. Приравняв правые части (1.21) и (1.22), приходим к равенству

$$m_e c (k - k') = \hbar k k' (1 - \cos \vartheta).$$

Остается умножить это равенство на 2π , разделить на $m_e c k k'$ и перейти от волновых чисел к длинам волн ($2\pi/k = \lambda$).

2. Квантование энергии атома. Волновые свойства микрочастиц

2.1. Теория атома Бора

Прежде чем перейти непосредственно к изучению квантовой механики в ее современном виде, мы кратко обсудим первую попытку применить идею Планка о квантовании к проблеме строения атома. Речь пойдет о теории атома, предложенной в 1913 году Нильсом Бором. Основная цель, которую ставил перед собой Бор, состояла в том, чтобы объяснить удивительно простую закономерность в спектре излучения атома водорода, которую сформулировал Ритц в 1908 году в виде так называемого **комбинационного принципа**. Согласно этому принципу, частоты *всех* линий в спектре водорода можно представить как разности некоторых величин $T(n)$ (“термов”), последовательность которых выражается через целые числа:

$$T(n) = \frac{R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

Величина R называется **постоянной Ридберга** (в честь шведского физика Ридберга) и, по современным данным, равна

$$R = 2,0670687 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}. \quad (2.2)$$

Частоты линий в спектре водорода определяются формулой

$$\omega = T(n_1) - T(n_2) = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 = 1, 2, \dots, \quad n_2 > n_1. \quad (2.3)$$

Эту закономерность для четырех линий в видимой области спектра (при $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5, 6$) еще в 1885 году нашел Бальмер — учитель средней школы в Базеле. В его честь формула (2.3) была названа **обобщенной формулой Бальмера**.

Суть теории Бора для атома водорода состоит в следующем. Во-первых, атом описывается “планетарной” моделью Резерфорда. Во-вторых, движение электрона по орбите подчиняется классическому второму закону Ньютона. Поскольку сила, действующая на электрон, это кулоновская сила притяжения к положительно заряженному ядру, уравнение движения электрона имеет вид

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (2.4)$$

где m_e — масса электрона, r — радиус круговой орбиты, v — скорость электрона на орбите, ϵ_0 — электрическая постоянная в системе единиц СИ. Пока все соответствует классической механике. Если и дальше следовать логике классической физики, то, как уже отмечалось, мы приходим к заключению, что движение электрона по орбите является неустойчивым из-за потери энергии на излучение. Чтобы обойти эту проблему, Бор принимает два предположения:

а) В планетарной модели возможны не все орбиты, а лишь некоторые “разрешенные орбиты”. Для них момент импульса электрона $L = m_e v r$ имеет значения, кратные постоянной Планка \hbar :

$$\boxed{L = n\hbar, \quad n = 1, 2, \dots} \quad \text{условие квантования.} \quad (2.5)$$

Находясь на “разрешенных орбитах”, электрон не излучает, несмотря на то, что движется с ускорением.

б) Излучение происходит в результате “квантового скачка” (или “квантового перехода”) электрона с “высшей” орбиты на “низшую”. При этом электрон испускает один фотон. Если обозначить значения энергии электрона на высшей и низшей орбитах через E_{n_2} и E_{n_1} , то частота испускаемого света ω определяется законом сохранения энергии:

$$\boxed{\hbar\omega = E_{n_2} - E_{n_1}.} \quad (2.6)$$

Поглощение света электроном происходит в результате квантового перехода с низшей разрешенной орбиты на высшую.

Двух уравнений (2.4) и (2.5) достаточно, чтобы вычислить значения энергии электрона на разрешенных орбитах и затем по формуле (2.6) найти спектр излучения атома водорода. Прежде всего, решая уравнения (2.4) и (2.5) относительно радиуса r_n орбиты с номером n и скорости электрона v_n на этой орбите (математические преобразования оставляем читателю в качестве упражнения), получаем

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}, \quad v_n = n \frac{\hbar}{m_e r_n} = \frac{1}{n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}. \quad (2.7)$$

Энергия электрона на орбите радиуса r складывается из кинетической и потенциальной энергий, т. е.

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.8)$$

Второй член есть потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра, которое принимается за точечный заряд. Подставляя в (2.8) значения $r = r_n$ и $v = v_n$, находим энергию электрона на разрешенной орбите с номером n :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2}. \quad (2.9)$$

Эта формула — главное достижение теории Бора. Вспоминая условие (2.6) и используя выражение (2.9), сразу же получаем обобщенную формулу Бальмера (2.3) для линий в спектре водорода, причем теперь для постоянной Ридберга имеем явное выражение

$$R = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^3}. \quad (2.10)$$

Постоянная Ридберга, вычисленная по этой формуле, оказывается удивительно близкой к экспериментальному значению (2.2).

Теория Бора сыграла важную роль в развитии квантовых идей. Во-первых, она дала качественное представление о механизме излучения света атомами. Излучение происходит не при движении электрона вокруг ядра, а при “квантовых переходах” электрона из одного разрешенного состояния в другое. Во-вторых, эта теория до некоторой степени объяснила устойчивость атома. Электрон в атоме водорода не падает на ядро потому, что его энергия не может стать меньше, чем минимальная возможная энергия (2.9):

$$E_{\min} = E_1 = -\hbar R. \quad (2.11)$$

Состояние атома с минимальной возможной энергией принято называть **основным состоянием**. В этом состоянии находится невозбужденный атом. Заметим, что в теории Бора величина

$$|E_{\min}| = \hbar R \approx 13,6 \text{ эВ} \quad (2.12)$$

есть *энергия ионизации атома водорода*, находящегося в основном состоянии¹. Экспериментальные измерения энергии ионизации дают результаты, близкие к значению (2.12). Наконец, радиус разрешенной орбиты с $n = 1$

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,529 \text{ \AA}, \quad (2.13)$$

¹В дальнейшем будет часто использоваться внесистемная единица энергии — *электронвольт* (эВ). Напомним, что $1 \text{ эВ} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

который называется **боровским радиусом**, определяет размер атома водорода. К моменту создания теории Бора из измерений коэффициентов теплопроводности и вязкости газообразного водорода уже были получены оценки для радиуса атома водорода. Они давали величины, близкие к (2.13).

Теорию Бора легко обобщить на случай так называемых **водородоподобных атомов**, т. е. атомов, содержащих всего один электрон. Кроме собственно атома водорода, к ним относятся ионы других атомов, например, однократно ионизованный атом гелия He^+ , двукратно ионизованный атом лития Li^{++} и т. д. Если Z — порядковый номер водородоподобного атома в таблице Менделеева¹, то заряд ядра такого атома равен $Q = Ze$. Легко сообразить, что во всех приведенных выше формулах, относящихся к атому водорода, нужно просто заменить e^2 на Ze^2 . Например, формула (2.9) для уровней энергии электрона в случае произвольного водородоподобного атома принимает вид

$$E_n = -Z^2 \frac{\hbar R}{n^2}. \quad (2.14)$$

После появления теории Бора были предприняты многочисленные попытки усовершенствовать эту теорию так, чтобы ее можно было применить к атомам с несколькими электронами, к молекулам и к другим физическим системам. Однако дело не шло дальше, чем изобретение (с переменным успехом) специальных рецептов квантования для каждой отдельной системы. Следует отметить, что сама по себе теория Бора явно логически не завершена. Действительно, в ней уравнения движения частиц берутся из классической механики и вводится дополнительное условие квантования (2.5), которое противоречит классической механике. Дальше мы увидим, что успех теории Бора в расчете уровней энергии электрона в водородоподобном атоме является, в значительной степени, случайным, поэтому в настоящее время теория Бора представляет только исторический интерес.

2.2. Гипотеза де-Бройля о волновых свойствах частиц

Первый шаг к современной квантовой механике был сделан в 1923 году молодым французским физиком Луи де-Бройлем. По аналогии с электромагнитным излучением, которое ведет себя и как совокупность частиц — фотонов, и как волна, де-Бройль предположил, что волновые свойства могут проявлять и другие материальные объекты, которые до того времени рассматривались как истинные частицы, например, электроны. Де-Бройль предложил сопоставить каждой частице волну, частота и волновой вектор которой связаны с энергией и импульсом частицы соотношениями, аналогичными формулам (1.10) и (1.17):

$$\boxed{E = \hbar \omega, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}} \quad \text{формулы де-Бройля.} \quad (2.15)$$

Работу де-Бройля ни в коей мере нельзя было считать законченной теорией. По существу, его гипотеза поставила больше вопросов, чем дала ответов о поведении микрочастиц. В частности, ни выяснения физической природы “волн материи”, ни уравнений для этих волн, т. е. их динамики, — всего этого у де-Бройля не было.

¹Для водорода $Z = 1$, для гелия $Z = 2$ и т. д.

Тем не менее, из гипотезы де-Бройля следовали предсказания новых и неожиданных эффектов. Как известно, наиболее важное свойство волн — их способность интерферировать, то есть усиливать или гасить друг друга при наложении, или, как обычно говорят в физике, при суперпозиции волн. Одним из проявлений интерференции является дифракция — огибание волнами препятствий. В то время уже наблюдалась дифракция рентгеновских лучей на кристаллах, которые представляют собой почти идеальные трехмерные дифракционные решетки. Если обычные частицы обладают волновыми свойствами, то должна наблюдаться и дифракция пучка таких частиц на кристаллической решетке. В опытах английских физиков Дэвиссона и Джермера (1927 г.) и Томсона (1928 г.) действительно была обнаружена дифракция электронов на кристаллах, причем длина волны, которую можно было определить из условий дифракционных максимумов, в точности соответствовала формуле де-Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$.

2.3. Волновая функция свободной частицы

Мы теперь обсудим на интуитивном уровне некоторые следствия из гипотезы де-Бройля. Такое обсуждение необходимо для того, чтобы постулаты квантовой механики, которые будут сформулированы позже, казались более естественными. Начнем с замечания, что любая волна описывается некоторой функцией (волновой функцией), зависящей от координат и времени. В обычных волнах (колебания поверхности жидкости, звук, электромагнитные волны и т.д.) смысл волновой функции очевиден. Более того, само значение волновой функции может быть непосредственно измерено приборами (например, смещение поверхности жидкости от равновесия или изменение давления в звуковой волне). Волновую функцию, описывающую волну де-Бройля, принято обозначать греческой буквой “пси”:

$$\Psi(\vec{r}, t) \equiv \Psi(x, y, z, t).$$

Возникает естественный вопрос: какой физический смысл имеет Ψ и можно ли ее непосредственно измерить? Приведем простые соображения, показывающие, что сама волновая функция, описывающая волны де-Бройля, не может быть измерена в эксперименте (или, как принято говорить в квантовой механике, волновая функция не является “наблюдаемой” величиной). Представим себе свободно движущийся электрон и множество датчиков, помещенных в различных точках пространства. Допустим, что каждый датчик способен измерять Ψ в той точке, где он находится. Тогда, если в некоторый момент времени t волновая функция отлична от нуля в области пространства, где расположены датчики, каждый из датчиков измерит некоторое значение Ψ . Какие физические объекты зарегистрировали датчики? Вспомним, что в нашем примере волновая функция описывает движение *одного* электрона. Поэтому мы должны допустить, что каждый из сработавших датчиков зарегистрировал *часть* электрона. Эксперименты показывают, что электрон и другие микрочастицы всегда регистрируются *целиком*, т. е. в нашем примере всегда будет срабатывать *только один* датчик. Таким образом, предположение, что функция Ψ может быть измерена, противоречит эксперименту. Это обстоятельство является источником многих трудностей в привыкании к законам квантовой механики. Выяснилось, что непротиворечивую квантовую теорию микрочастиц, выводы которой соответствуют экспериментальным данным, удастся построить, если допустить, что волновая функция может принимать *комплексные* значения,

т. е. в общем случае Ψ имеет действительную и мнимую части. Отметим, что появление комплексных чисел в квантовой механике не противоречит эксперименту, поскольку, как мы увидим, все *наблюдаемые* физические величины принимают только действительные значения.

Вернемся к формулам де-Бройля (2.15) и вспомним, что определенной частотой ω и определенным волновым вектором \vec{k} характеризуется плоская гармоническая волна. С другой стороны, постоянный импульс $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ имеет *свободная*, т. е. не взаимодействующая с окружением частица. Поэтому свободной частице естественно сопоставить плоскую гармоническую волну де-Бройля. Постулируем, что свободное движение частицы массы m с энергией E и импульсом \vec{p} описывается волновой функцией

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.16)$$

где, согласно формулам де-Бройля,

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar}, \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}. \quad (2.17)$$

Амплитуда волны A может быть, в принципе, комплексным числом. Представляя ее в виде $A = |A| e^{i\alpha}$, можно записать выражение (2.16) в такой форме:

$$\Psi(\vec{r}, t) = |A| \left\{ \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \alpha) + i \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \alpha) \right\}. \quad (2.18)$$

Итак, действительная и мнимая части волновой функции (2.16) описывают обычные плоские гармонические волны, сдвинутые по фазе на $\pi/2$, в то время как квадрат модуля $|\Psi|^2 \equiv \Psi^* \Psi$ не зависит ни от координат, ни от времени. Напомним еще раз, что волновая функция (2.16) соответствует *свободной* частице. “Угадать” с помощью гипотезы де-Бройля вид волновых функций для других случаев невозможно. Последовательный метод нахождения волновых функций будет сформулирован позже.

2.4. Дифракция микрочастиц. Суперпозиция состояний

Рассмотрим теперь простой мысленный опыт, который позволит нам установить одно важное свойство волновых функций. Представим себе, что пучок частиц (например, электронов) с одинаковой энергией и, следовательно, с одинаковым импульсом \vec{p} падает на пластинку с двумя узкими щелями (см. Рис. 2.1.). Частицы регистрируются датчиками, расположенными в различных точках экрана.

Из курса оптики известно, что в случае, когда на пластинку падает монохроматический свет с частотой ω , на экране наблюдается характерное чередование максимумов и минимумов интенсивности из-за интерференции световых волн, попавших на экран от двух щелей. Согласно гипотезе де-Бройля, пучок микрочастиц в данной ситуации будет вести себя аналогичным образом, т. е. на экране получится такое же распределение частиц, зарегистрированных датчиками. Для наблюдения этого распределения в качестве экрана можно взять фотопластинку. Тогда каждое зерно фотопластинки будет играть роль датчика частиц. Итак, на экране должно получиться распределение частиц, показанное на Рис. 2.1. Как объяснить это, исходя из представления о волнах де-Бройля?

Будем рассуждать по аналогии с оптикой, где интенсивность света в каждой точке экрана пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического поля приходящей волны. При этом напряженность поля в данной точке находится как сумма напряженностей в волнах, пришедших от первой и второй щелей (принцип суперпозиции световых волн).

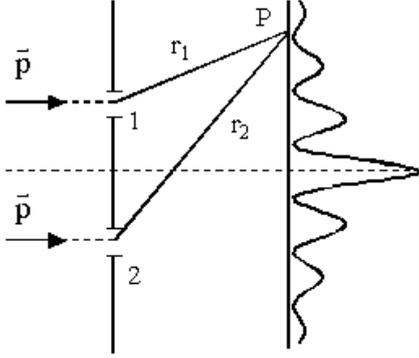


Рис. 2.1.

Чтобы получить аналогичную картину для микрочастиц, мы должны допустить, что для волн де-Бройля справедлив принцип суперпозиции, т. е. волновая функция $\Psi(P, t)$ в точке P на экране есть сумма

$$\Psi(P, t) = \Psi_1(P, t) + \Psi_2(P, t), \quad (2.19)$$

где Ψ_1 и Ψ_2 соответствуют волнам де-Бройля, пришедшим в точку P от первой и второй щелей. Квадрат амплитуды суммарной волны Ψ и будет пропорционален числу частиц, попавших в окрестность точки P на экране. К сожалению, мы пока не знаем, как записать выражения для Ψ_1 и Ψ_2 , так как от щелей

распространяются *расходящиеся* волны де-Бройля. Если, однако, экран расположен достаточно далеко от пластинки, то можно приближенно считать Ψ_1 и Ψ_2 плоскими волнами и воспользоваться формулой (2.16). Тогда

$$\Psi_1(P, t) = A_1 e^{i(k r_1 - \omega t)}, \quad \Psi_2(P, t) = A_2 e^{i(k r_2 - \omega t)}, \quad (2.20)$$

где r_1 и r_2 — расстояния от щелей до точки P . Строго говоря, амплитуды A_1 и A_2 отличаются друг от друга, так как в общем случае щели находятся на разных расстояниях от точки P . Впрочем, если точка P расположена недалеко от центра интерференционной картины, этим различием можно пренебречь. Именно так мы поступим и для простоты положим $A_1 \approx A_2 = a$. Будем также считать, что амплитуда a — действительное число. Для вычисления квадрата амплитуды суммарной волны (2.19) мы используем прием, который в дальнейшем будет часто встречаться. Так как Ψ — комплексное число, его можно записать в виде $\Psi = A e^{i\varphi}$, где A — амплитуда волны, которая нас интересует. Далее заметим, что

$$A^2 = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi,$$

где Ψ^* — величина, комплексно сопряженная Ψ ; она получается из Ψ заменой i на $-i$. Используя (2.20) с $A_1 = A_2 = a$, пишем

$$A^2 = \left(a e^{i(k r_1 - \omega t)} + a e^{i(k r_2 - \omega t)} \right) \left(a e^{-i(k r_1 - \omega t)} + a e^{-i(k r_2 - \omega t)} \right).$$

Раскрывая скобки, находим, что

$$A^2 = 2a^2 \{1 + \cos [k(r_2 - r_1)]\}, \quad (2.21)$$

где мы воспользовались известным из математики выражением для косинуса через мнимые экспоненты:

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}). \quad (2.22)$$

Формула (2.21) описывает распределение интенсивности пучка частиц на экране. Аргумент косинуса в этой формуле можно записать в виде

$$k(r_2 - r_1) = \frac{2\pi}{\lambda} (r_2 - r_1), \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}.$$

Таким образом, в зависимости от “разности хода” ($r_2 - r_1$) волн де-Бройля до различных точек экрана, в них будут наблюдаться максимумы интенсивности (там, где косинус равен единице) и минимумы интенсивности (там, где косинус равен -1). Мы имеем типичную картину дифракции волн на двух щелях, хорошо известную из оптики.

Ключевым моментом нашего вывода является выражение (2.19) для волновой функции частиц на экране. Из него следует неожиданный вывод, который еще раз демонстрирует необычность квантового поведения микрочастиц. В самом деле, Ψ_1 и Ψ_2 описывают два состояния движения частицы. Волновая функция Ψ_1 соответствует частице, которая попала на экран, пройдя через щель 1 (назовем это состоянием 1), а Ψ_2 — частице, которая прошла через щель 2 (состояние 2). Поэтому Ψ описывает состояние частицы, которое является “смесью”, или, как принято говорить в квантовой теории, — суперпозицией состояний 1 и 2. Ясно, что мы должны допустить возможность суперпозиции не только двух состояний частицы, но и произвольного числа состояний¹. По современным представлениям, **принцип суперпозиции состояний** справедлив для произвольной квантовой системы и является одним из фундаментальных принципов природы. В применении к одной частице, этот принцип гласит:

- Если частица может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_k$, то она может находиться и в состоянии, которое описывается волновой функцией

$$\Psi = \sum_{i=1}^k a_i \Psi_i, \quad (2.23)$$

где a_i — любые комплексные числа.

Суперпозиция состояний — типично квантовое явление. Напомним, что в классической механике состояние движения частицы описывается некоторой траекторией $\vec{r}(t)$. Ясно, что частица не может двигаться одновременно по двум *различным* траекториям. Отсюда следует, кстати, что само понятие траектории частицы в квантовой механике теряет физический смысл, поскольку оно противоречит принципу суперпозиции состояний.

Отсутствие траекторий у микрочастиц и возможность суперпозиции их квантовых состояний трудно себе представить, так как ничего похожего нет в макроскопическом мире, доступном нашему непосредственному наблюдению. В 1920-е годы принцип суперпозиции квантовых состояний вызвал бурную дискуссию. Многие физики и, в частности, Эйнштейн, который сам внес важный вклад в развитие

¹Иначе невозможно объяснить дифракцию пучка частиц на пластинке с несколькими щелями или, скажем, дифракцию электронов на кристаллах, которая наблюдается в эксперименте.

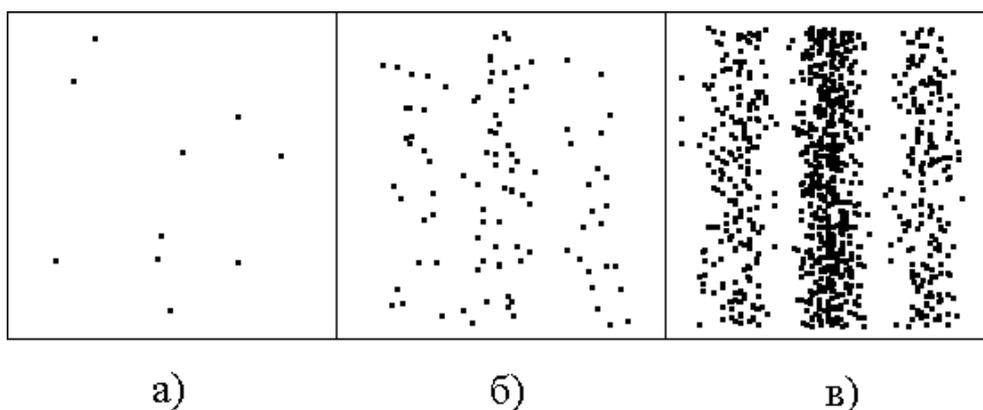


Рис. 2.2. Регистрация n частиц на экране при дифракции на двух щелях:
а) $n = 10$, б) $n = 100$, в) $n = 1000$.

квантовых идей, отказывались признавать этот принцип. Однако дальнейшая история физики (прежде всего — эксперименты и технические достижения, основанные на квантовой механике) подтвердили справедливость принципа суперпозиции состояний.

2.5. Статистическая интерпретация волновой функции

В рассмотренном примере дифракции микрочастиц мы, следуя аналогии с оптикой, предположили, что квадрат амплитуды волновой функции $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ в любой точке экрана пропорционален интенсивности пучка частиц в этой точке. Интенсивность понимается здесь как число частиц, попадающих за единицу времени на экран в расчете на единицу площади. Однако, как уже отмечалось, нельзя считать, что сами частицы образованы из волн. Каждая частица всегда регистрируется как целое, а волна де-Бройля может расщепляться на несколько волн.

На первый взгляд естественно предположить, что волновые свойства характерны только для *системы частиц* и возникают из-за взаимодействия между ними. Однако эксперимент не подтверждает такую точку зрения. Например, интерференционные полосы на экране в ситуации, показанной на Рис. 2.1., возникают и тогда, когда частицы пропускаются через щели поодиночке. Поучительно проследить, как это происходит. На Рис. 2.2. изображены точки экрана, куда попадают частицы.

Из приведенных рисунков можно сделать два важных вывода. Во-первых, даже зная волновую функцию, невозможно предсказать, где в данных условиях окажется частица. Однако в тех точках, где $|\Psi|^2$ больше, при многократном повторении опыта частицы регистрируются *чаще*. Основываясь на подобных аргументах, в 1926 году немецкий физик Макс Борн предложил **статистическую интерпретацию волновой функции**. Правильность такой интерпретации подтвердилась дальнейшим развитием квантовой механики. Для волновой функции, описывающей движение одной частицы, статистическая интерпретация гласит:

- Квадрат модуля волновой функции $\Psi(\vec{r}, t)$ равен *вероятности* обнаружения частицы в момент времени t в единичном объеме вблизи точки пространства с радиусом-вектором \vec{r} .

Математически это утверждение можно выразить следующим образом. Обозначим через dV бесконечно малый объем около точки с координатами x, y, z (или с радиусом-вектором \vec{r}). Вероятность обнаружения частицы в этом объеме в момент времени t обозначим через $dw(\vec{r}, t)$. Тогда

$$dw(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV. \quad (2.24)$$

Величину $\varrho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$ часто называют **плотностью вероятности**, а саму волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$ — **амплитудой вероятности**. Из формулы (2.24) следует важное условие, которому должна удовлетворять волновая функция. Пусть V — объем всей области, где может быть обнаружена частица. Суммируя вероятности (2.24) по всему объему, мы получим вероятность достоверного события. Поэтому

$$\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (2.25)$$

Это условие называется **условием нормировки**, а волновые функции, удовлетворяющие ему, называются **нормированными волновыми функциями**. Если интеграл от квадрата модуля волновой функции по всей области движения не равен единице, то $|\Psi|^2$ лишь *пропорциональна* плотности вероятности. Впрочем, домножая волновую функцию на некоторую постоянную, ее можно нормировать так, чтобы условие (2.25) выполнялось.

Упражнения

2.1. Частица совершает одномерное движение вдоль оси x . Какой физический смысл имеет $|\Psi(x, t)|^2$? Записать условие нормировки для волновой функции, если частица может быть обнаружена лишь на отрезке, координаты концов которого x_1 и x_2 . Какую размерность имеет волновая функция $\Psi(x, t)$?

2.2. Свободная частица массы m с импульсом \vec{p} находится внутри большого объема V . Проверить, что нормированная волновая функция частицы имеет вид

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - E(p)t) \right\}, \quad E(p) = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.26)$$

3. Квантовая механика одной частицы

До сих пор наше обсуждение квантовых свойств микрочастиц было основано на интуитивных соображениях, подкрепленных ссылками на экспериментальные данные. Перейдем теперь к систематическому построению аппарата квантовой механики. Логически последовательная квантовая механика была создана в 1925–26 годах в двух формах. Эрвин Шредингер разработал так называемую *волновую механику*, которая была обобщением идей де-Бройля. Основным математическим объектом в ней является волновая функция. Вернер Гайзенберг, Макс Борн и Паскуаль Йордан создали *матричную механику*, в которой волновая функция вообще не фигурировала, а основными величинами были динамические переменные.

Впоследствии оказалось, что обе формы квантовой механики полностью эквивалентны. Огромная роль в построении математического аппарата квантовой механики принадлежит Полю Дираку. В 1930 году он опубликовал книгу по квантовой механике, где она фактически имела современную форму. Как показывает опыт, изучение квантовой механики проще начинать с волновой механики Шредингера, как менее абстрактной теории. Элементы матричной механики и наиболее элегантной схемы Дирака появятся позже.

Логично было бы сразу сформулировать законы квантовой механики для систем, состоящих из произвольного числа частиц, поскольку именно с такими системами имеют дело в эксперименте. Однако квантовые законы в их наиболее общем виде выглядят довольно сложно, поэтому сначала мы рассмотрим упрощенную задачу — движение одной частицы. Влияние всех остальных объектов на частицу будем описывать некоторым эффективным силовым полем. Математически это силовое поле задается потенциальной энергией частицы $U(\vec{r}, t)$, которая зависит от координат частицы и, вообще говоря, от времени. Хотя такое описание квантовых явлений по самой сути является приближением (как говорят, “одночастичным приближением”), оно неплохо работает во многих реальных ситуациях, если удастся найти подходящее выражение для $U(\vec{r}, t)$.

3.1. Квантовое состояние частицы. Принцип причинности в квантовой механике

Любая механика состоит из двух частей: кинематики и динамики. Кинематика дает математическое описание состояния движения системы (или просто состояния системы), а в динамике формулируются законы изменения состояния со временем. Напомним, что в классической механике состояние движения одной частицы в момент времени t описывается ее радиусом-вектором $\vec{r}(t)$ и вектором скорости $\vec{v}(t)$ (или вектором импульса $\vec{p}(t)$). Основным законом классической динамики частицы служит второй закон Ньютона.

В квантовой механике состояние частицы математически описывается волновой функцией $\Psi(\vec{r}, t)$, статистический смысл которой обсуждался выше¹. Если задана волновая функция частицы $\Psi(\vec{r}, t_0)$ в “начальный” момент времени t_0 и известна ее потенциальная энергия $U(\vec{r}, t)$ во внешнем поле, то законы квантовой динамики должны определять волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t)$ во все моменты времени $t > t_0$. В этом состоит **принцип причинности** в квантовой теории. Он позволяет “угадать” в общих чертах, как должна выглядеть квантовая динамика.

Итак, предположим, что известна волновая функция $\Psi(\vec{r}, t)$ в некоторый момент времени t . Тогда принцип причинности требует, чтобы можно было найти волновую функцию $\Psi(\vec{r}, t + dt)$, где dt — бесконечно малый промежуток времени. Согласно математике, новая волновая функция в каждой точке пространства дается формулой

$$\Psi(\vec{r}, t + dt) = \Psi(\vec{r}, t) + \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} dt, \quad (3.1)$$

где $\partial \Psi / \partial t$ — частная производная по времени. Таким образом, мы можем сделать “бесконечно малый” шаг по времени в предсказании поведения частицы, если

¹Понятие волновой функции естественным образом обобщается на произвольную систему, состоящую из N частиц. В этом случае волновая функция зависит от координат всех частиц и времени: $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$.

частная производная волновой функции в любой точке пространства \vec{r} в момент времени t определяется значениями волновой функции $\Psi(\vec{r}', t)$ в тот же момент времени. Символически сказанное выше записывается в виде уравнения

$$\frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{F} \{ \vec{r}, t; \Psi \}, \quad (3.2)$$

где \mathcal{F} — некоторая величина, зависящая явно от \vec{r} , t (явная зависимость от t возникает тогда, когда внешнее поле является переменным) и от значений волновой функции во всем пространстве¹. Фактически (3.2) и будет основным уравнением квантовой динамики частицы, если найти выражение для \mathcal{F} . Заметим, что одно важное свойство правой части уравнения (3.2) можно заранее предсказать, если вспомнить принцип суперпозиции квантовых состояний. Согласно этому принципу, произвольная линейная комбинация двух решений Ψ_1 и Ψ_2 уравнения (3.2) тоже должно быть решением этого уравнения. Поэтому правая часть уравнения (3.2) должна быть *линейна* относительно волновой функции.

3.2. Уравнение Шредингера для одной частицы

Правильное выражение для правой части уравнения (3.2) удалось найти Э. Шредингеру, который тем самым построил волновую механику. В развернутой форме **уравнение Шредингера** для волновой функции частицы массы m записывается так:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial z^2} \right] + U(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (3.3)$$

где $U(\vec{r}, t)$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Отметим, что уравнение Шредингера имеет вид (3.2), т. е. согласуется с квантовым принципом причинности, и является линейным уравнением относительно волновой функции. Уравнение Шредингера принято записывать в кратком символическом виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi, \quad (3.4)$$

где введен **оператор Гамильтона** или **гамильтониан**

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t). \quad (3.5)$$

В математике дифференциальный оператор

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.6)$$

¹В математике величины, подобные \mathcal{F} , которые зависят сразу от всех значений функции, называют **функционалами**.

называется оператором Лапласа¹. Его можно формально представить как скалярное произведение $\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}$, где

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.7)$$

— векторный оператор “набла”, $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ — орты декартовой системы координат.

Уравнение Шредингера, записанное в форме (3.4), справедливо для произвольной квантовой системы, но явное выражение для гамильтониана определяется свойствами системы. Даже для одной частицы, как мы увидим позже, гамильтониан не всегда имеет вид (3.5), так как воздействие на частицу не всегда удается описать потенциальной энергией².

Уравнение Шредингера в квантовой механике *постулируется*, как в классической механике постулируются законы Ньютона. Отметим, однако, что уравнение Шредингера (3.3) само по себе является приближением. В частности, оно не учитывает релятивистские эффекты. В **релятивистской квантовой механике** уравнение Шредингера *выводится* как приближенное уравнение, справедливое в случаях, когда скорости движения частиц значительно меньше скорости света.

Сделаем несколько замечаний об уравнении Шредингера с математической точки зрения. Прежде всего заметим, что в общем случае решениями этого уравнения являются функции $\Psi(\vec{r}, t)$, принимающие комплексные значения. Впрочем, на стр. 15 уже отмечалось, что сама волновая функция не является наблюдаемой величиной, которую можно непосредственно измерить приборами. Поэтому ни к каким “парадоксам” использование комплексных решений уравнения Шредингера не приводит. В принципе, можно вообще обойтись без комплексных функций, так как вместо Ψ можно использовать две *действительные* функции Ψ' и Ψ'' , которые определяются соотношением

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi'(\vec{r}, t) + i\Psi''(\vec{r}, t). \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.4) легко получить систему уравнений для Ψ' и Ψ'' (см. упражнение 3.2.).

Далее, уравнение Шредингера содержит первую производную волновой функции по времени и вторые производные по координатам. Для того, чтобы существовали эти производные, необходимо потребовать, чтобы $\Psi(x, y, z, t)$ была непрерывной функцией времени и координат и, кроме того, чтобы $\partial\Psi/\partial x, \partial\Psi/\partial y, \partial\Psi/\partial z$ были непрерывными функциями координат. Очевидно также, что Ψ должна быть всюду конечной и однозначной функцией. Перечисленные требования к волновой функции особенно важно учитывать при построении *приближенных* решений уравнения Шредингера.

3.3. Стационарные квантовые состояния

Рассмотрим теперь частный, но важный случай, когда частица находится в *стационарном* внешнем поле $U(\vec{r})$, не зависящем от времени. Ясно, что тогда гамильтониан частицы (3.5) также не зависит явно от времени. Покажем, что в

¹Для оператора Лапласа используется также обозначение Δ .

²Важный пример такого рода — движение заряженной частицы в магнитном поле.

этом случае уравнение Шредингера (3.4) имеет решения с разделяющимися переменными:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) A(t). \quad (3.9)$$

Подставляя эту функцию в (3.4), получаем

$$\frac{i\hbar \frac{dA(t)}{dt}}{A(t)} = \frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})}. \quad (3.10)$$

Поскольку выражение в левой части есть функция времени, а выражение в правой части — функция координат, равенство может выполняться лишь тогда, когда обе его части равны одной и той же *постоянной* величине. Обозначим эту величину E . Таким образом, мы приходим к двум уравнениям

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt} = EA(t), \quad (3.11)$$

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (3.12)$$

Решение уравнения (3.11) легко находится:

$$A(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right). \quad (3.13)$$

Вообще говоря, перед экспонентой следует поставить произвольный постоянный множитель, так как уравнение (3.11) однородное и линейное, однако этот множитель можно отнести к функции $\psi(\vec{r})$, которая сама определяется из уравнения (3.12) с точностью до произвольного постоянного множителя. Итак, мы показали, что в случае, когда потенциальная энергия частицы не зависит от времени, уравнение Шредингера имеет решения вида

$$\boxed{\Psi_E(\vec{r}, t) = \psi_E(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)}, \quad (3.14)$$

где $\psi_E(\vec{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\boxed{\hat{H}\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})}. \quad (3.15)$$

Мы снабдили функции Ψ_E и ψ_E индексами, чтобы подчеркнуть, что их вид зависит от значения постоянной E .

Волновые функции (3.14) обладают важным свойством

$$|\Psi_E(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_E(\vec{r})|^2. \quad (3.16)$$

Отметим, что хотя сама волновая функция (3.14) зависит от времени, квадрат ее модуля, т. е. плотность вероятности, от времени не зависит. Иначе говоря, вероятность регистрации частицы в любом объеме не изменяется со временем. По этой причине квантовые состояния, которые описываются волновыми функциями

вида (3.14), называются **стационарными состояниями**. Уравнение (3.15) для координатной части волновой функции стационарного состояния обычно называют **стационарным уравнением Шредингера**. Используя выражение (3.5) для гамильтониана, стационарное уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\boxed{\nabla^2 \psi_E + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi_E = 0,} \quad (3.17)$$

где $U = U(\vec{r})$. Такая запись наиболее удобна, если нужно явно решать уравнение.

В дальнейшем мы будем часто интересоваться стационарными состояниями частицы в заданном внешнем поле $U(\vec{r})$. Дело в том, что стационарные состояния — это состояния, в которых частица имеет определенную энергию. Постоянная E в уравнении (3.15) и в волновой функции (3.14) — энергия стационарного состояния. Доказательство этого утверждения мы дадим позже.

Во избежание недоразумений подчеркнем, что даже в случае стационарного внешнего поля $U(\vec{r})$ уравнение Шредингера имеет не только решения, описывающие стационарные состояния. Приведем простой пример. Предположим, что $\Psi_{E_1}(\vec{r}, t)$ и $\Psi_{E_2}(\vec{r}, t)$ — волновые функции двух стационарных состояний с различными значениями энергии E . Поскольку уравнение Шредингера линейное, то функция

$$\Psi(\vec{r}, t) = a_1 \Psi_{E_1}(\vec{r}, t) + a_2 \Psi_{E_2}(\vec{r}, t) \quad (3.18)$$

с произвольными комплексными коэффициентами a_1 и a_2 также является решением уравнения Шредингера. Ясно, что состояние, описываемое волновой функцией (3.18), не является стационарным.

3.4. Динамические переменные в квантовой механике

Итак, если волновая функция $\Psi(\vec{r}, t)$ известна, то можно предсказать вероятности регистрации частицы в момент времени t в различных малых объемах dV [см. формулу (2.24)]. Однако это — еще не вся информация о частице, которая может представлять физический интерес. Вернемся к классической механике, где состояние движения частицы описывается зависимостью радиуса-вектора от времени, т. е. законом движения $\vec{r} = \vec{r}(t)$. Кроме закона движения, важную роль играли так называемые динамические переменные: импульс частицы \vec{p} , кинетическая энергия T , потенциальная энергия частицы U , механическая энергия E , момент импульса \vec{L} и т. д. В классической механике все динамические переменные легко вычисляются, если известен закон движения. Напомним соответствующие формулы:

$$\vec{p} = m\vec{v} = m \frac{d\vec{r}}{dt}, \quad T = \frac{p^2}{2m}, \quad E = T + U(\vec{r}), \quad \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (3.19)$$

Здесь и далее символом $\vec{A} \times \vec{B}$ обозначается векторное произведение векторов.

Возникает естественный вопрос: как описываются динамические переменные в квантовой механике? Или: можно ли, зная волновую функцию, предсказать результаты измерения любой динамической переменной (скажем, энергии частицы или ее импульса)? Приведем пример, показывающий, что вопрос о динамических переменных в квантовой механике не так прост, как в классической механике.

Предположим, что в состоянии Ψ_1 измерение динамической переменной A всегда дает значение A_1 , а в состоянии Ψ_2 — значение A_2 . Согласно принципу суперпозиции квантовых состояний, частица может в данных условиях находиться и в состоянии с волновой функцией

$$\Psi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2, \quad (3.20)$$

где a_1 и a_2 — некоторые комплексные числа. Какое значение получится при измерении динамической переменной A в состоянии (3.20)? Ясно, что оно не будет всегда равно A_1 или A_2 , так как Ψ — “смесь” двух состояний. Вопрос о том, как связано измеряемое значение динамической переменной в суперпозиции двух и более состояний, невозможно решить чисто логическим путем. Приходится, опираясь на эксперименты, *постулировать* это правило. Постулат о результатах измерения динамических переменных в квантовой механике гласит:

- Если измерение некоторой величины A в состоянии Ψ_1 всегда дает результат A_1 , в состоянии Ψ_2 — результат A_2 и т. д., то суперпозиция

$$\Psi = \sum_i a_i \Psi_i \quad (3.21)$$

описывает состояние, в котором многократные измерения той же величины будут давать либо A_1 , либо A_2 и т. д. с некоторыми *вероятностями*, зависящими от значений коэффициентов a_i .

Итак, в общем случае результаты измерения физических величин (динамических переменных) в квантовой механике нельзя однозначно предсказать, даже если мы знаем, в каком состоянии находится частица.

3.5. Средние значения динамических переменных. Операторы

Если при измерении одной и той же физической величины в некотором квантовом состоянии получаются различные случайные значения, то в качестве объективной характеристики физической величины в данном состоянии естественно взять ее **среднее значение** по большому числу измерений¹. Таким образом, нам требуется правило вычисления средних значений физических величин в состоянии, которое описывается произвольной волновой функцией $\Psi(\vec{r}, t)$.

Предположим сначала, что интересующая нас динамическая переменная A зависит лишь от координат частицы. Примерами являются сами координаты частицы x, y, z , потенциальная энергия частицы $U(\vec{r})$ во внешнем поле, сила

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r}), \quad (3.22)$$

действующая на частицу. Для таких динамических переменных легко сформулировать правило вычисления средних значений. Обозначая через $A(\vec{r}) = A(x, y, z)$ значение динамической переменной в точке пространства с радиус-вектором \vec{r} и

¹В теории вероятностей среднее значение называется также “математическим ожиданием”.

вспоминая выражение (2.24) для вероятности обнаружить частицу в малом объеме вблизи этой точки, для среднего значения $\langle A \rangle^t$ динамической переменной в момент времени t получаем формулу, очевидную для читателя, знакомого с элементарной теорией вероятностей:

$$\langle A \rangle^t = \int_V A(\vec{r}) dw(\vec{r}, t) \equiv \int_V A(\vec{r}) |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV . \quad (3.23)$$

Интегрирование ведется по всему объему V , где может быть обнаружена частица.

Простейшая динамическая переменная, которая не является функцией координат, — импульс частицы. К сожалению, теперь мы не можем применить формулу (3.23). Чтобы правило вычисления среднего значения импульса частицы (которое фактически постулируется в квантовой механике) не показалось читателю слишком абстрактным, приведем некоторые наводящие соображения. Вспомним, что нам уже известна волновая функция состояния, в котором импульс частицы имеет *определенное значение*, — это волновая функция свободной частицы (2.26). В данном случае $\langle \vec{p} \rangle^t = \vec{p}$. Учитывая условие нормировки (2.25), запишем проекцию импульса на ось x виде интеграла, похожего на (3.23):

$$\langle p_x \rangle^t = \int_V p_x |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \int_V \Psi^*(\vec{r}, t) p_x \Psi(\vec{r}, t) dV . \quad (3.24)$$

Заметим теперь, что для волновой функции (2.26)

$$p_x \Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial x} . \quad (3.25)$$

Итак, по крайней мере для свободной частицы,

$$\langle p_x \rangle^t = \int_V \Psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(\vec{r}, t) dV . \quad (3.26)$$

Аналогичные формулы с производными по y и z можно записать и для двух других проекций импульса (проверьте это сами). Хотя для свободной частицы в приведенном выше упражнении мы, конечно, не получаем ничего нового, однако правило (3.26) можно теперь распространить на *произвольное состояние*. Во всяком случае, его можно принять как разумную гипотезу. Эта гипотеза оказалась верной в том смысле, что она согласуется с экспериментом и с другими правилами квантовой механики.

Введем следующие дифференциальные операторы:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \quad (3.27)$$

которые назовем **операторами проекций импульса частицы**. Тогда для любого состояния частицы постулируем правила вычисления средних значений проекций импульса (аргументы опустим для краткости):

$$\langle p_x \rangle = \int_V \Psi^* \hat{p}_x \Psi dV, \quad \langle p_y \rangle = \int_V \Psi^* \hat{p}_y \Psi dV, \quad \langle p_z \rangle = \int_V \Psi^* \hat{p}_z \Psi dV. \quad (3.28)$$

Договоримся, что любой оператор всегда действует на функцию, расположенную справа от него.

Три правила (3.28) можно записать в виде одного, если ввести векторный оператор

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad \text{оператор импульса,} \quad (3.29)$$

где $\vec{\nabla}$ — оператор “набла” (3.7). Формулы (3.28) эквивалентны векторному равенству

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_V \Psi^* \hat{\vec{p}} \Psi dV. \quad (3.30)$$

Сформулированное выше правило вычисления среднего импульса частицы переносится в квантовой механике на все динамические переменные:

- Каждой динамической переменной A соответствует оператор \hat{A} , действующий на волновые функции. Среднее значение динамической переменной в состоянии, которое описывается волновой функцией $\Psi(\vec{r}, t)$, вычисляется по формуле¹

$$\langle A \rangle = \int_V \Psi^* \hat{A} \Psi dV. \quad (3.31)$$

Вернемся теперь к выражению (3.23) для средних значений динамических переменных, которые являются функциями координат частицы. Сравнивая это выражение с общим правилом (3.31), приходим к заключению, что операторы координат частицы совпадают с самими координатами, т. е.

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z, \quad (3.32)$$

или, что то же самое, оператор радиуса-вектора частицы совпадает с самим радиусом-вектором:

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r} \quad \text{оператор радиуса-вектора.} \quad (3.33)$$

Действие операторов (3.32) и (3.33) на волновую функцию сводится к умножению, например, $\hat{x}\Psi = x\Psi$.

¹Чтобы подчеркнуть квантовый характер динамической переменной, ее среднее значение $\langle A \rangle$ часто записывается в виде $\langle \hat{A} \rangle$. Мы будем использовать оба варианта записи средних значений.

3.6. Примеры операторов динамических переменных

В нашем распоряжении теперь имеется формула (3.31) для вычисления средних значений динамических переменных и явные выражения для операторов \hat{r} и \hat{p} . Как строятся операторы других динамических переменных? Во многих случаях работает такое правило. Если классическая динамическая переменная $A(\vec{r}, \vec{p})$ является функцией координат и импульса, то квантовый оператор этой динамической переменной \hat{A} получается в результате замены $\vec{r} \rightarrow \hat{r}$, $\vec{p} \rightarrow \hat{p}$, т. е.

$$\boxed{A(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow \hat{A} = A(\hat{r}, \hat{p})}. \quad (3.34)$$

Например, для момента импульса частицы \vec{L} [см. (3.19)] это правило дает

$$\boxed{\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}} \quad \text{оператор момента импульса.} \quad (3.35)$$

Рекомендуем читателю самостоятельно записать выражения для операторов проекций момента импульса \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z (см. упражнение 3.5.).

Другой важный пример оператора, который можно построить по правилу (3.34), — оператор энергии частицы. Заметим, что квадрат оператора импульса (3.29) равен $\hat{p}^2 = \hat{p} \cdot \hat{p} = -\hbar^2 \nabla^2$. Поэтому гамильтониан частицы (3.5) можно записать так:

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}, t). \quad (3.36)$$

Мы видим, что оператор \hat{H} соответствует классической динамической переменной $E = p^2/2m + U(\vec{r}, t)$, то есть энергии частицы. Таким образом, в квантовой механике *гамильтониан — оператор энергии*.

К сожалению, правило построения квантовых операторов, выражаемое формулой (3.34), не является универсальным. Дело в том, что некоторые динамические переменные в квантовой механике не имеют классических аналогов¹. В каждом из подобных случаев проблему построения правильного квантового оператора приходится решать отдельно.

Упражнения

3.1. Проверить, что волновая функция свободной частицы (2.26) удовлетворяет уравнению Шредингера (3.3), где $U = 0$.

3.2. Подставить выражение (3.8) в уравнение Шредингера (3.4) и показать, что Ψ' и Ψ'' удовлетворяют системе уравнений

$$\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = \hat{H} \Psi'', \quad \hbar \frac{\partial \Psi''}{\partial t} = -\hat{H} \Psi'. \quad (3.37)$$

Указание: Учесть, что гамильтониан (3.5) — действительный оператор.

¹Важный пример такой динамической переменной — спин (собственный момент импульса) частицы.

3.3. Квантовое состояние частицы описывается волновой функцией (3.18), где a_1 и a_2 — действительные числа. Показать, что плотность вероятности в этом состоянии имеет вид

$$|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = a_1^2 |\psi_{E_1}(\vec{r})|^2 + a_2^2 |\psi_{E_2}(\vec{r})|^2 + 2a_1 a_2 \operatorname{Re} \left\{ \psi_{E_2}^*(\vec{r}) \psi_{E_1}(\vec{r}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t \right] \right\}. \quad (3.38)$$

Как принято в математике, символом $\operatorname{Re}\{z\}$ обозначена действительная часть комплексного числа z . В каком случае плотность вероятности (3.38) не зависит от времени?

3.4. Записать явное выражение для оператора кинетической энергии частицы \hat{T} . Вычислить среднее значение $\langle T \rangle^t$ для свободной частицы с волновой функцией (2.26).

3.5. Используя выражение (3.35) для оператора момента импульса, вывести следующие формулы для операторов проекций момента импульса на оси декартовой системы координат:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (3.39)$$

4. Алгебра операторов

Поскольку квантовые динамические переменные описываются операторами, действующими на волновые функции, имеет смысл обсудить наиболее важные свойства операторов и их связь с физическим содержанием квантовой механики.

4.1. Основные свойства операторов динамических переменных

В математике оператором \hat{A} называется любое преобразование одной функции¹ Φ в другую функцию Φ' :

$$\Phi'(\vec{r}) = (\hat{A}\Phi)(\vec{r}). \quad (4.1)$$

Операторы, которые соответствуют динамическим переменным, должны удовлетворять некоторым условиям, вытекающим из основных принципов квантовой механики. Например, дальше мы увидим, что для справедливости постулата об измерении динамических переменных, сформулированного на стр. 26, необходимо, чтобы оператор любой динамической переменной был **линейным**. Требования к линейному оператору таковы:

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{A}(a\Phi) &= a\hat{A}\Phi, \\ \hat{A}(\Phi_1 + \Phi_2) &= \hat{A}\Phi_1 + \hat{A}\Phi_2, \end{aligned}} \quad (4.2)$$

¹Операторы могут действовать не только на функции, но и на другие объекты, но здесь мы не будем строить общую теорию операторов.

где a — произвольное комплексное число. Используя эти свойства, легко доказать, что для любого линейного оператора справедливо равенство

$$\hat{A} \left(\sum_i a_i \Phi_i \right) = \sum_i a_i \hat{A} \Phi_i. \quad (4.3)$$

Читателю будет полезно самому проверить, что все операторы динамических переменных, которые были введены в предыдущем параграфе, являются линейными операторами.

Еще одно свойство операторов в квантовой механике следует из очевидного требования, чтобы среднее значение любой динамической переменной было действительным, т. е. $\langle \hat{A} \rangle^* = \langle \hat{A} \rangle$. Чтобы сформулировать это свойство, нам потребуются новые понятия.

Во-первых, определим **комплексно сопряженный оператор** \hat{A}^* , который получается из оператора \hat{A} заменой $i \rightarrow -i$. Если мнимая единица не входит явно в оператор \hat{A} , то, конечно, $\hat{A}^* = \hat{A}$. В таком случае говорят, что \hat{A} — **действительный оператор**. Во-вторых, для оператора \hat{A} можно ввести **транспонированный оператор** $\tilde{\hat{A}}$, который определяется равенством

$$\int \Phi_1 (\hat{A} \Phi_2) dV = \int \Phi_2 (\tilde{\hat{A}} \Phi_1) dV, \quad (4.4)$$

где Φ_1 и Φ_2 — произвольные функции координат. Наконец, введем **эрмитово сопряженный оператор**¹

$$\hat{A}^\dagger = \tilde{\hat{A}}^*. \quad (4.5)$$

Предлагаем читателю в качестве упражнения проверить, что эрмитово сопряженный оператор удовлетворяет соотношению

$$\left(\int \Phi_1^* \hat{A} \Phi_2 dV \right)^* = \int \Phi_2^* \hat{A}^\dagger \Phi_1 dV, \quad (4.6)$$

где Φ_1, Φ_2 — две произвольные функции.

Рассмотрим теперь среднее значение динамической переменной, которой соответствует оператор \hat{A} . Используя определение эрмитово сопряженного оператора и равенство (4.6), запишем

$$\langle \hat{A} \rangle^* \equiv \left(\int \Psi^* \hat{A} \Psi dV \right)^* = \int \Psi^* \hat{A}^\dagger \Psi dV \equiv \langle \hat{A}^\dagger \rangle.$$

Так как для *произвольного* квантового состояния Ψ должно выполняться равенство $\langle A \rangle^* = \langle A \rangle$, то оператор любой динамической переменной обязан удовлетворять условию

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad \text{эрмитовый оператор.} \quad (4.7)$$

¹Название операции (4.5) связано с фамилией французского математика XIX века Шарля Эрмита.

Операторы, удовлетворяющие условию (4.7), называются **эрмитовыми** или **самосопряженными** операторами.

Подводя итог, можно сформулировать необходимое требование к операторам динамических переменных или, другими словами, — к операторам наблюдаемых физических величин:

- Операторы, которые соответствуют динамическим переменным, обязаны быть линейными эрмитовыми операторами.

4.2. Произведение операторов

Во многих приложениях квантовой механики возникает произведение операторов. Смысл символа $\hat{A}\hat{B}$ становится очевидным, если справа поставить функцию Ψ , на которую действуют операторы. Из выражения $\hat{A}\hat{B}\Psi$ видно, что сначала на функцию Ψ действует оператор \hat{B} , а затем — оператор \hat{A} . Это правило нужно хорошо запомнить, иначе можно получить неверные результаты.

Пусть \hat{A} — эрмитовый оператор динамической переменной A , а \hat{B} — эрмитовый оператор другой динамической переменной B . Естественно предположить, то произведение операторов $\hat{A}\hat{B}$ тоже соответствует динамической переменной, которая есть произведение исходных динамических переменных. Однако это не всегда так по следующим причинам. Во-первых, результат действия произведения операторов на волновую функцию может зависеть от их порядка в произведении, т. е. в общем случае

$$\hat{A}\hat{B}\Psi \neq \hat{B}\hat{A}\Psi.$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно взять $\hat{A} = \hat{x}$ и $\hat{B} = \hat{p}_x$. Так как

$$\hat{x}\hat{p}_x\Psi = -i\hbar x \frac{\partial\Psi}{\partial x}, \quad \hat{p}_x\hat{x}\Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = -i\hbar \left(x \frac{\partial\Psi}{\partial x} + \Psi \right), \quad (4.8)$$

видно, что $\hat{x}\hat{p}_x \neq \hat{p}_x\hat{x}$. Во-вторых, если операторы \hat{A} и \hat{B} — эрмитовые, это еще не означает, что $\hat{A}\hat{B}$ — тоже эрмитовый оператор. Можно доказать (см. упражнение 4.7), что для любых двух операторов справедливо равенство

$$\boxed{(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger}, \quad (4.9)$$

т. е. эрмитово сопряженный оператор произведения равен произведению эрмитово сопряженных операторов, но взятых в *обратном порядке*. Если $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ и $\hat{B}^\dagger = \hat{B}$, то формула (4.9) дает

$$\boxed{(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}\hat{A}} \quad \text{для эрмитовых операторов.} \quad (4.10)$$

Таким образом, для эрмитовых операторов \hat{A} и \hat{B} их произведение $\hat{A}\hat{B}$ тоже является эрмитовым оператором (и, значит, может претендовать на звание динамической переменной), только если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, т. е. произведение операторов не зависит от порядка сомножителей. Вывод, к которому мы пришли, — пример красивой связи математики и физики в квантовой теории. В самом деле, проверив, можно или нельзя менять порядок операторов динамических переменных в произведении, мы заключаем, можно ли в эксперименте измерить произведение этих динамических переменных.

4.3. Коммутатор операторов

Ввиду сказанного выше, в квантовой механике важную роль играет **коммутатор** двух операторов динамических переменных, который обозначается символом

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}} \quad \text{коммутатор.} \quad (4.11)$$

Коммутатор обладает очевидными свойствами

$$[\hat{A}, \hat{A}] = 0, \quad [\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]. \quad (4.12)$$

Приведем еще два полезных тождества

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad (4.13)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}], \quad (4.14)$$

которые часто используются для явного вычисления коммутаторов. Проверку этих тождеств оставляем читателю в качестве упражнения; нужно просто записать в развернутом виде правые и левые части и убедиться, что они совпадают.

Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, т. е. для любой функции Ψ выполняется равенство $[\hat{A}, \hat{B}]\Psi = 0$, то говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} **коммутируют**. Ясно, что в этом случае можно переставлять операторы в произведении.

На будущее полезно вычислить коммутаторы уже знакомых нам операторов динамических переменных. Прежде всего заметим, что операторы координат частицы (3.32) коммутируют друг с другом. Очевидно, что любой оператор проекции импульса (3.27) коммутирует с любым другим оператором проекции импульса, так как вычисление частных производных можно проводить в любом порядке. Кроме того, легко сообразить, что каждый из операторов координат коммутирует с оператором “чужой” проекции импульса, т. е.

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = [\hat{x}, \hat{p}_z] = 0, \quad [\hat{y}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_z] = 0, \quad [\hat{z}, \hat{p}_x] = [\hat{z}, \hat{p}_y] = 0. \quad (4.15)$$

Если, однако, мы возьмем пары операторов \hat{x} и \hat{p}_x , \hat{y} и \hat{p}_y , \hat{z} и \hat{p}_z , то обнаружим, что их коммутаторы не равны нулю. Действительно, используя формулы (4.8), а также аналогичные формулы для других проекций, находим

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar, \quad [\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar, \quad [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar.} \quad (4.16)$$

В данном случае коммутаторы являются числами. Строго говоря, коммутатор всегда является *оператором*. Поэтому в формулах (4.16) вместо $i\hbar$ следовало бы написать $i\hbar \hat{1}$, где $\hat{1}$ — единичный оператор, действующий на любую функцию Ψ по правилу $\hat{1}\Psi = \Psi$. Для упрощения формул единичный оператор почти всегда явно не выписывается.

Приведем важный пример, показывающий, что коммутатор двух операторов динамических переменных может выражаться через оператор третьей динамической переменной. Вспоминая определение операторов проекций момента импульса

частицы (3.39) и вычисляя коммутаторы для различных проекций, нетрудно проверить (см. упражнение 4.8.), что

$$\boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y.} \quad (4.17)$$

Эти три коммутатора можно кратко записать в виде одного векторного равенства

$$\boxed{\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}}.} \quad (4.18)$$

Проекции оператора в левой части надо вычислять так: $(\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}})_x = \hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y$; остальные две проекции получаются циклической перестановкой индексов x, y, z . Формула (4.18) демонстрирует различие между свойствами векторных операторов и обычных векторов, для которых $\vec{A} \times \vec{A} = 0$.

4.4. Квантовая неопределенность физических величин

В разделе 3.4. уже отмечалось, что многократные измерения одной и той же физической величины в одном и том же квантовом состоянии будут давать, вообще говоря, различные результаты. На первый взгляд, в этом утверждении нет ничего удивительного, так как в *любом* эксперименте всегда действуют случайные факторы. Поэтому и в классической физике считалось, что ни одну динамическую переменную практически невозможно измерить абсолютно точно. По классическим представлениям, однако, для повышения точности измерений нет *принципиальных* ограничений; улучшая приборы, можно получить экспериментальные значения физической величины, сколь угодно близкие к ее истинному значению. В квантовой механике утверждается, что, кроме разброса экспериментальных результатов, связанного с несовершенством реальных приборов, у физической величины в данном состоянии может быть **квантовая неопределенность**, которая зависит от самого состояния и не может быть устранена повышением точности приборов. Грубо говоря, если у физической величины имеется квантовая неопределенность, то мы не можем абсолютно точно измерить эту величину не потому, что наши приборы несовершенны, а потому, что у физической величины просто *нет* никакого “истинного значения” в данном состоянии.

Алгебра операторов дает возможность ввести количественную характеристику квантовой неопределенности физических величин. Эта характеристика вводится по аналогии с так называемой *средней квадратичной погрешностью*, хорошо известной каждому, кто проводил хотя бы простейшие эксперименты. Предположим, что физической величине соответствует эрмитовый оператор \hat{A} . Введем также оператор

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle. \quad (4.19)$$

Его можно считать оператором отклонения физической величины от ее среднего значения. Очевидно, что этот оператор эрмитовый, если \hat{A} сам является эрмитовым оператором. **Квантовой неопределенностью динамической переменной A** в состоянии Ψ назовем среднее квадратичное отклонение ΔA , которое

вычисляется по формуле

$$\Delta A = \sqrt{\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle} \equiv \sqrt{\left(\int \Psi^* (\Delta \hat{A})^2 \Psi dV \right)}. \quad (4.20)$$

Подставляя в нее выражение (4.19), получаем следующую формулу для квантовой неопределенности:

$$\Delta A = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}. \quad (4.21)$$

Она аналогична хорошо известной формуле для средней квадратичной погрешности измерений. По существу, квантовая неопределенность физической величины есть средняя квадратичная погрешность при многократном измерении этой величины “идеальным” прибором, который не вносит дополнительной погрешности, связанной с неточностью реальных измерений.

4.5. Соотношение неопределенностей

Теперь мы докажем одну важную теорему о квантовых неопределенностях физических величин. Предположим, что частица находится в некотором квантовом состоянии Ψ и рассмотрим две произвольные динамические переменные, которым соответствуют эрмитовы операторы \hat{A} и \hat{B} . В общем случае коммутатор этих операторов можно записать в виде

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad (4.22)$$

где \hat{C} — новый (эрмитовый) оператор¹. В самом деле, вычисляя $[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger$ и учитывая, что операторы \hat{A} и \hat{B} эрмитовы, получаем

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger \equiv (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}].$$

Отсюда следует, что $\hat{C} = [\hat{A}, \hat{B}]/i$ — эрмитовый оператор.

Так как операторы $\Delta \hat{A}$ и $\Delta \hat{B}$ получаются из \hat{A} и \hat{B} вычитанием чисел $\langle \hat{A} \rangle$ и $\langle \hat{B} \rangle$, то их коммутатор совпадает с (4.22) (проверьте!), т. е.

$$[\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] = i\hat{C}. \quad (4.23)$$

Введем вспомогательный интеграл

$$I(\lambda) = \int \left| (\lambda \Delta \hat{A} + i\Delta \hat{B})\Psi \right|^2 dV, \quad (4.24)$$

который зависит от произвольного действительного параметра λ . Поскольку подынтегральная функция всегда неотрицательна, то $I(\lambda) \geq 0$ при любом

¹В частности, \hat{C} может быть просто действительным числом [см., например, (4.16)].

значении λ . Интеграл (4.24) можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int \left\{ (\lambda \Delta \hat{A}^* - i \Delta \hat{B}^*) \Psi^* \right\} \left\{ (\lambda \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) \Psi \right\} dV = \\ &= \int \Psi^* (\lambda \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) (\lambda \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) \Psi dV = \\ &= \int \Psi^* \left(\lambda^2 (\Delta \hat{A})^2 + (\Delta \hat{B})^2 + i \lambda [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] \right) \Psi dV. \end{aligned}$$

Во второй строке мы “перебросили” действие операторов на Ψ с помощью операции транспонирования [см. (4.4)] и учли, что $\Delta \hat{A}$ и $\Delta \hat{B}$ — эрмитовые операторы. Вспоминая теперь формулы (4.20) и (4.23), находим

$$I(\lambda) = \lambda^2 (\Delta A)^2 - \lambda \langle \hat{C} \rangle + (\Delta B)^2 \geq 0. \quad (4.25)$$

Как известно из элементарной математики, для того, чтобы при любом значении λ выражение $(a\lambda^2 - b\lambda + c)$ было неотрицательным, его дискриминант должен удовлетворять условию $(b^2 - 4ac) \leq 0$. Применяв это условие к (4.25), получаем неравенство

$$\boxed{\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle|}, \quad (4.26)$$

которое называется **соотношением неопределенностей** для физических величин A и B . Наиболее интересные следствия из неравенства (4.26) получаются для координат частицы x , y , z и соответствующих проекций импульса. Используя выражения (4.16) для коммутаторов, находим, что

$$\boxed{\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{1}{2} \hbar.} \quad (4.27)$$

Это — знаменитые **соотношения неопределенностей Гайзенберга**, полученные им в 1927 году.

Соотношения неопределенностей Гайзенберга в свое время сыграли важную роль в осмыслении квантовой механики. Из них, в частности, следует, что движение микрочастицы нельзя представлять себе как движение по траектории. В самом деле, для существования траектории необходимо, чтобы в каждый момент времени частица имела определенные радиус-вектор \vec{r} и скорость $\vec{v} = \vec{p}/m$. Другим словами, необходимо, чтобы неопределенности координат и проекций скорости в одном и том же состоянии были равны нулю¹. Из соотношений (4.27) следует, однако, что

$$\Delta x \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}, \quad (4.28)$$

где Δv_x — неопределенность проекции скорости на ось x . Чем меньше неопределенность координаты x частицы, тем больше неопределенность v_x , и наоборот.

¹Подчеркнем еще раз, что речь идет о *принципиальной* возможности сколь угодно точного измерения координат и скорости частицы, а не о практической осуществимости такого измерения.

Таким образом, не существует квантовых состояний, в которых неопределенности координаты и проекции скорости обе равны нулю. В этом смысле нельзя предполагать, что движение частицы происходит по траектории. Заметим также, что неравенство (4.28) объясняет тот факт, что квантовые эффекты не проявляются у макроскопических тел. Все дело в массе объекта m . Ввиду малости постоянной Планка ($\hbar \approx 10^{-34}$ Дж·с) неравенство (4.28) существенно только для микрочастиц¹. Для макроскопических тел это неравенство выполняется с огромным запасом при всех разумных ограничениях на неопределенности координат и скорости. Поэтому квантовое описание движения макроскопических тел практически не отличается от классического. В некоторых случаях неравенство (4.28) выполняется и для микрочастиц, если размеры области движения l и характерная скорость микрочастицы v удовлетворяют условию

$$mvl \gg \hbar. \quad (4.29)$$

Так как при этом одновременно могут выполняться неравенства $\Delta x \ll l$, $\Delta v_x \ll v$ и $\Delta x \Delta v_x \geq \hbar/2m$, то, не вступая в противоречие с соотношениями Гейзенберга, можно пренебречь квантовыми неопределенностями координат и скорости и описывать движение микрочастиц с помощью уравнений классической механики. Такое приближение называется **квазиклассическим**. Например, оно часто применяется в физике твердого тела для описания движения электронов проводимости.

Приведем другую форму условия квазиклассического приближения. Так как $\hbar/mv = \hbar/p = \lambda/2\pi$, где λ — длина волны де-Бройля частицы, то условие (4.29) эквивалентно неравенству $\lambda \ll l$. Таким образом, квазиклассическое приближение можно применять тогда, когда длина волны де-Бройля гораздо меньше размеров области движения частицы.

4.6. Изменение средних значений физических величин со временем

Рассмотрим еще одно важное применение алгебры операторов. Пусть \hat{A} — оператор некоторой физической величины, а $\Psi(\vec{r}, t)$ — волновая функция квантового состояния частицы. Вообще говоря, среднее значение величины A

$$\langle A \rangle^t = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dV \quad (4.30)$$

изменяется со временем. Это может происходить по двум причинам. Во-первых, волновая функция Ψ изменяется со временем согласно уравнению Шредингера (3.4). Во-вторых, сам оператор \hat{A} может явно зависеть от времени². Вычислим производную $d\langle A \rangle^t/dt$, которая характеризует быстроту изменения среднего значения данной динамической переменной. С этой целью продифференцируем обе части (4.30) по t :

$$\frac{d\langle A \rangle^t}{dt} = \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi + \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} dV.$$

¹В качестве характерного значения массы микрочастицы можно взять, например, массу электрона $m_e = 0,911 \cdot 10^{-30}$ кг.

²Например, во внешнем переменном поле гамильтониан частицы \hat{H} зависит от времени [см. (3.5)]. В дальнейшем нам встретятся и другие операторы динамических переменных, которые могут включать явную зависимость от t .

Производная $\partial\hat{A}/\partial t$ отлична от нуля в случае, когда оператор \hat{A} явно зависит от времени. Исключим теперь производные волновых функций с помощью уравнения Шредингера (3.4) и комплексно сопряженного уравнения. Подставляя выражения

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}(t)\Psi, \quad \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\hat{H}^*(t)\Psi^*,$$

получаем

$$\frac{d\langle A \rangle^t}{dt} = \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \Psi - \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H}^* \Psi^* \right) \hat{A} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{A} \hat{H} \Psi \right\} dV.$$

В качестве последнего шага наших преобразований перенесем во втором члене в фигурных скобках действие \hat{H}^* на функцию $\hat{A}\Psi$ с помощью операции транспонирования. Так как гамильтониан всегда является эрмитовым оператором, то мы приходим к соотношению, которое называется **теоремой о средних значениях**:

$$\boxed{\frac{d\langle A \rangle^t}{dt} = \left\langle \frac{d\hat{A}}{dt} \right\rangle^t.} \quad (4.31)$$

Здесь введен оператор

$$\boxed{\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{H}],} \quad (4.32)$$

который принято называть **полной производной оператора \hat{A} по времени**. Предлагаем читателю самостоятельно доказать, что если оператор \hat{A} эрмитов, то его полная производная по времени также является эрмитовым оператором.

Обратим внимание на одно интересное следствие из равенства (4.31). Предположим, что оператор \hat{A} не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом. Тогда $d\hat{A}/dt = 0$ и, следовательно, среднее значение $\langle A \rangle$ не изменяется со временем в *любом* квантовом состоянии! Естественно назвать такие динамические переменные **сохраняющимися переменными**. Для них используют также название **интегралы движения**. Приведем частный, но важный пример сохраняющейся переменной. Пусть частица находится в стационарном внешнем потенциальном поле. Тогда ее гамильтониан \hat{H} не зависит явно от времени. Кроме того, очевидно, что $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$. Мы приходим к заключению, что $\langle \hat{H} \rangle = \text{const}$. Как уже отмечалось, гамильтониан соответствует *энергии* частицы. Поэтому в стационарном внешнем поле энергия частицы есть интеграл движения. Этот вывод, который является прямым следствием уравнения Шредингера, аналогичен утверждению, хорошо известному из классической механики: при движении в стационарном потенциальном поле сохраняется механическая энергия частицы, равная сумме кинетической и потенциальной энергий. Подчеркнем, однако, что для *произвольного* квантового состояния, даже в стационарном поле, сохраняется лишь *средняя энергия частицы*¹.

¹Энергия частицы имеет *точное* значение только в стационарном состоянии. Если состояние есть суперпозиция стационарных состояний с различными энергиями [см, например, (3.18)], то энергия имеет квантовую неопределенность ΔE .

Рассмотрим теперь одномерное движение частицы вдоль оси x и применим соотношение (4.31) к операторам координаты \hat{x} и импульса \hat{p}_x . Так как оба эти оператора не зависят явно от времени, то для них

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}], \quad \frac{d\hat{p}_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_x, \hat{H}]. \quad (4.33)$$

Записывая гамильтониан частицы в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x) \quad (4.34)$$

и вычисляя коммутаторы (оставляем это читателю в качестве упражнения), находим, что

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}_x}{m}, \quad \frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}. \quad (4.35)$$

Заметим, что $\hat{F}_x \equiv F_x = -\partial U/\partial x$ есть *оператор силы*, действующей на частицу, поэтому операторные равенства (4.35) напоминают уравнения движения частицы в классической механике

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m}, \quad \frac{dp_x}{dt} = F_x. \quad (4.36)$$

Замеченная аналогия не случайна. Покажем, что классические уравнения движения получаются из законов квантовой механики как некоторое *приближение*.

Из формул (4.31) и (4.35) следует, что

$$\boxed{\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m}, \quad \frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \langle F_x \rangle.} \quad (4.37)$$

Эти равенства называются **теоремами Эренфеста** в честь швейцарского физика Пауля Эренфеста, который вывел их в 1927 году. Мы получили теоремы Эренфеста для одномерного движения, однако их легко обобщить на случай трехмерного движения. Оставляем это читателю в качестве упражнения.

Приближенное описание движения частицы уравнениями классической механики оказывается возможным, если волновая функция $\Psi(x, t)$ отлична от нуля лишь вблизи среднего значения координаты $\bar{x} = \langle x \rangle^t$. Действительно, тогда при вычислении средней силы можно записать $F_x(x) = F_x(\bar{x} + \delta x)$, где $\delta x = x - \bar{x}$, и воспользоваться разложением в ряд Тейлора около значения \bar{x} :

$$F_x(\bar{x} + \delta x) = F_x(\bar{x}) + \frac{dF_x(\bar{x})}{d\bar{x}} \delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2 F_x(\bar{x})}{d\bar{x}^2} (\delta x)^2 + \dots$$

Подставляя это разложение в (4.37) и учитывая, что $\langle \delta x \rangle = 0$, получим

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\bar{p}_x}{m}, \quad \frac{d\bar{p}_x}{dt} = F_x(\bar{x}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 F_x(\bar{x})}{d\bar{x}^2} (\Delta x)^2 + \dots, \quad (4.38)$$

где $\bar{p}_x = \langle p_x \rangle$, а величина $(\Delta x)^2 = \langle (\delta x)^2 \rangle \equiv \langle (x - \bar{x})^2 \rangle$ есть не что иное как квадрат квантовой неопределенности координаты частицы. Если выполняется условие

$$|F_x(\bar{x})| \gg \left| \frac{d^2 F_x(\bar{x})}{d\bar{x}^2} \right| (\Delta x)^2, \quad (4.39)$$

то уравнения (4.38) практически совпадают с уравнениями движения в классической механике, причем роль классических значений координаты и импульса играют средние значения \bar{x} и \bar{p}_x .

Условие (4.39) выполняется тем лучше, чем меньше квантовая неопределенность координаты частицы и чем более плавно изменяется в пространстве сила, действующая на частицу. Заметим, однако, что условия (4.39) еще недостаточно для того, чтобы можно было пользоваться классическим описанием движения. Дело в том, что, согласно соотношению неопределенностей $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2$, при очень малых значениях Δx возникает очень большая квантовая неопределенность импульса, т. е. теряет смысл понятие траектории движения частицы. Поэтому необходимо также потребовать, чтобы выполнялось условие $|\bar{p}_x| \gg \Delta p_x$ или, что то же самое,

$$|\bar{p}_x| \gg \frac{\hbar}{\Delta x}. \quad (4.40)$$

Условия (4.39) и (4.40) выполняются при движении частиц с достаточно большими импульсами в плавно меняющихся внешних полях. В таких случаях для описания движения можно пользоваться законами классической механики. Неравенства (4.39) и (4.40) можно рассматривать как уточненные условия применимости квазиклассического приближения. Полученная нами ранее оценка (4.29) фактически эквивалентна неравенству (4.40).

Упражнения

4.1. Проверить, что операторы импульса (3.29), радиуса-вектора (3.33), момента импульса (3.35) и гамильтониан (3.36) являются линейными операторами.

4.2. Определить, какие из операторов, введенных в параграфе 3, являются действительными.

4.3. Проверить следующие соотношения:

$$\tilde{\hat{x}} = \hat{x}, \quad \tilde{\hat{p}}_x = -\hat{p}_x, \quad \tilde{\hat{L}}_x = -\hat{L}_x, \quad \tilde{\hat{H}} = \hat{H}. \quad (4.41)$$

4.4. Доказать равенство (4.6).

4.5. Проверить, что операторы \hat{r} , \hat{p} , \hat{L} , \hat{H} являются эрмитовыми.

4.6. Оператор момента импульса частицы (3.35) — векторное произведение операторов \hat{r} и \hat{p} . Как известно из математики, для векторного произведения обычных векторов $\vec{A} \times \vec{B} = -(\vec{B} \times \vec{A})$. Проверить, можно ли записать оператор момента импульса в виде $\hat{L} = -(\hat{p} \times \hat{r})$.

4.7. Доказать операторное равенство (4.9).

Указание: Из (4.6) следует, что

$$\int \Psi_2^* (\hat{A}\hat{B})^\dagger \Psi_1 dV \equiv \left(\int \Psi_1^* \hat{A}\hat{B} \Psi_2 dV \right)^* = \int \Psi_1 \hat{A}^* \hat{B}^* \Psi_2^* dV.$$

Используя (4.4), можно “перебросить” действие операторов в последнем интеграле на функцию Ψ_1 и убедиться в справедливости равенства (4.9).

4.8. Проверить равенства (4.17).

Указание: Для упрощения математических преобразований удобно записать, например, $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$. Тогда, согласно тождеству (4.13),

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y), (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)] = [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z] - [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x] + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z].$$

Теперь можно воспользоваться тождеством (4.14) и формулами (4.15), (4.16).

4.9. Вывести уравнения движения (4.35), используя выражение (4.34) для гамильтониана частицы.

5. Собственные функции и собственные значения физических величин

В этом параграфе мы продолжим изучение физических величин в квантовой механике.

5.1. Спектр значений физической величины

Пусть A — некоторая физическая величина, характеризующая микрочастицу¹. Как уже отмечалось, многократные измерения этой физической величины в произвольном квантовом состоянии будут давать, вообще говоря, различные значения. В квантовой механике возможные значения физической величины принято называть ее **собственными значениями**. Вся совокупность собственных значений называется **спектром значений физической величины**. Если собственные значения образуют дискретный набор, то говорят, что физическая величина имеет **дискретный спектр значений** (или, для краткости, просто “дискретный спектр”). В этом случае разность любых двух собственных значений имеет конечную величину. Если же собственные значения непрерывно заполняют некоторый интервал, то спектр физической величины называется **непрерывным**. Простейшим примером непрерывного спектра является спектр значений любой координаты частицы (скажем, координаты x). Наконец, встречаются ситуации, когда физическая величина обладает в одной области своих значений дискретным спектром, а в другой — непрерывным.

Результатами измерения физической величины являются ее собственные значения. Поэтому одна из основных задач квантовой механики состоит в нахождении спектра значений любой физической величины.

5.2. Уравнение для собственных функций

Рассмотрим некоторую физическую величину (или, что то же самое, динамическую переменную) A , которой соответствует эрмитовый оператор \hat{A} . Будем считать, что спектр ее собственных значений — дискретный. Пусть A_n — собственные

¹Напомним читателю, что пока речь идет о квантовых состояниях и физических величинах, характеризующих одну микрочастицу. Однако все основные выводы переносятся на системы, состоящие из произвольного числа микрочастиц.

значения данной физической величины. Согласно постулату об измерении динамических переменных (см. стр. 26), в произвольном квантовом состоянии измерения будут давать значения A_n с некоторыми вероятностями. Поставим следующие вопросы:

1) Существует ли такое квантовое состояние, в котором многократные измерения данной физической величины дают *одно и то же* собственное значение A_n ?

2) Если такое квантовое состояние существует, то как найти соответствующую волновую функцию?

3) Как найти вероятности появления собственных значений данной физической величины при ее многократном измерении в произвольном квантовом состоянии?

Квантовое состояние, в котором многократные измерения физической величины A всегда дают значение A_n , называется **собственным состоянием**, отвечающим этому значению, а соответствующая волновая функция $\psi_n(\vec{r})$ называется **собственной волновой функцией** (или просто **собственной функцией**). Собственные функции физических величин будем обозначать строчной буквой ψ , чтобы подчеркнуть, что эти функции зависят от координат частицы, но не зависят от времени. Заглавной буквой Ψ будут обозначаться волновые функции частицы, зависящие от времени и удовлетворяющие уравнению Шредингера (3.3).

- Покажем, что собственные функции любой физической величины находятся как решения уравнения

$$\hat{A}\psi = A\psi, \quad (5.1)$$

где A — постоянная. Собственные значения A_n физической величины есть те значения постоянной A , при которых уравнение (5.1) имеет решения ψ_n , удовлетворяющие требуемым условиям¹.

Предположим, что $\psi_n = \psi_n(\vec{r})$ является решением уравнения (5.1), т. е.

$$\hat{A}\psi_n = A_n\psi_n. \quad (5.2)$$

Предположим также, что ψ_n нормирована на единицу [см. (2.25)]. Вычислим среднее значение физической величины в этом состоянии:

$$\langle A \rangle = \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dV = A_n \int \psi_n^* \psi_n dV = A_n.$$

Мы видим, что $\langle A \rangle = A_n$. Это, однако, еще не означает, что в состоянии ψ_n многократные измерения будут *всегда* давать значение A_n . Нужно также убедиться, что квантовая неопределенность данной физической величины в состоянии ψ_n равна нулю. Вспоминая формулу (4.21), запишем

$$(\Delta A)^2 = \int \psi_n^* \hat{A}^2 \psi_n dV - \langle A \rangle^2 = A_n^2 \int |\psi_n|^2 dV - A_n^2 = 0.$$

¹Собственные функции должны быть непрерывными и однозначными. Для некоторых динамических переменных собственные функции должны быть периодическими. В других случаях необходимо потребовать, чтобы любая собственная функция стремилась к нулю на бесконечности. Подчеркнем, что дополнительные условия, которым должны удовлетворять собственные функции, формулируются, исходя из *физического смысла* динамической переменной.

Мы доказали, что если волновая функция ψ_n удовлетворяет уравнению (5.2), то в этом состоянии физическая величина A имеет определенное значение A_n . Можно доказать и обратное утверждение: если физическая величина в состоянии с волновой функцией ψ_n имеет определенное значение A_n , то эта волновая функция удовлетворяет уравнению (5.2). Предлагаем читателю попытаться самостоятельно построить соответствующее доказательство.

Итак, спектр любой динамической переменной \hat{A} и собственные волновые функции можно найти, решив уравнение (5.1), которое, таким образом, играет исключительно важную роль в квантовой механике.

Из приведенных выше рассуждений следуют важные выводы, относящиеся к *стационарным* состояниям частицы и уравнению Шредингера (3.15) для этих состояний:

- В стационарном состоянии энергия имеет точное значение E .
- Собственные значения гамильтониана \hat{H} образуют спектр значений энергии частицы в заданном внешнем поле $U(\vec{r})$.

В самом деле, стационарное уравнение Шредингера (3.15) есть частный случай общего уравнения (5.1) для собственных функций. Роль оператора \hat{A} играет гамильтониан \hat{H} — оператор энергии.

5.3. Свойства собственных функций и собственных значений

Собственные функции и собственные значения физических величин обладают рядом свойств, которые необходимо учитывать при использовании аппарата квантовой механики в конкретных задачах. Начнем с почти очевидного, но важного свойства собственных значений:

- Все собственные значения физических величин — действительные числа.

Это свойство непосредственно следует из доказанного нами утверждения, что в состоянии ψ_n среднее значение физической величины равно A_n . Действительно, на стр. 31 мы показали, что среднее значение $\langle A \rangle$ всегда является действительным числом, если оператор \hat{A} эрмитовый, а все операторы физических величин обязаны быть эрмитовыми.

Предположим теперь, что собственные волновые функции ψ_m и ψ_n физической величины A соответствуют двум *различными* собственным значениям A_m и A_n . Эти волновые функции удовлетворяют уравнениям

$$\hat{A}\psi_m = A_m\psi_m, \quad \hat{A}\psi_n = A_n\psi_n. \quad (5.3)$$

Умножим первое уравнение слева на ψ_n^* , а второе — на ψ_m^* . После этого проинтегрируем оба уравнения по всей области V , где может быть обнаружена частица. В результате получим

$$\int \psi_n^* \hat{A} \psi_m dV = A_m \int \psi_n^* \psi_m dV, \quad (5.4)$$

$$\int \psi_m^* \hat{A} \psi_n dV = A_n \int \psi_m^* \psi_n dV. \quad (5.5)$$

В обеих частях последнего равенства заменим i на $-i$, т. е. перейдем к комплексно сопряженному равенству. Учтем при этом, что A_n — действительное число, и воспользуемся равенством (4.6). Поскольку оператор \hat{A} эрмитовый (напомним, что он соответствует физической величине), т. е. $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, то после всех преобразований равенство (5.5) превращается в

$$\int \psi_n^* \hat{A} \psi_m dV = A_n \int \psi_n^* \psi_m dV.$$

Наконец, вычитая это равенство из (5.4), находим, что

$$(A_m - A_n) \int \psi_n^* \psi_m dV = 0.$$

Мы предположили, что $A_m \neq A_n$, следовательно

$$\boxed{\int \psi_n^* \psi_m dV = 0, \quad \text{если } A_m \neq A_n.} \quad (5.6)$$

Это свойство собственных функций физических величин играет важную роль в квантовой механике, поэтому обсудим его подробнее. В математике интеграл вида

$$\int F_1^* F_2 dV \quad (5.7)$$

называется **скалярным произведением функций** F_1 и F_2 . На первый взгляд такое название кажется несколько странным¹, однако оно вводится не случайно. Дело в том, что в некотором смысле множество функций $F(x, y, z)$ можно рассматривать как бесконечномерное векторное пространство. Значение функции в каждой точке является аналогом *проекции вектора*. Подобно тому, как сумма обычных векторов $\vec{A} + \vec{B}$ имеет проекции, равные сумме проекций слагаемых, элемент функционального пространства $F_1 + F_2$ является функцией, значение которой в каждой точке равно сумме значений F_1 и F_2 . Интересно, что для функций выполняются все аксиомы векторной алгебры, если подходящим образом определить понятия, введенные для обычных векторов. В частности, выражение (5.7) является естественным обобщением скалярного произведения векторов $\vec{A} \cdot \vec{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$. То, что в скалярном произведении функций (5.7) одна из них берется комплексно сопряженной, необходимо для того, чтобы величина

$$\|F\| = \int F^* F dV = \int |F|^2 dV, \quad (5.8)$$

которая называется **нормой функции** и является аналогом квадрата модуля вектора, была действительной и положительной. В квантовой механике для описания состояний используется векторное пространство волновых функций, норма которых равна единице [см. (2.25)].

¹В элементарной математике скалярное произведение вводится для *векторов* в обычном пространстве. Там оно имеет простой геометрический смысл.

В дальнейшем будет удобно использовать принятое в квантовой механике сокращенное обозначение для скалярного произведения функций:

$$\langle F_1|F_2\rangle \equiv \int F_1^* F_2 dV. \quad (5.9)$$

В новых обозначениях условие нормировки волновой функции имеет вид

$$\langle \Psi|\Psi\rangle = 1. \quad (5.10)$$

Приведем также простые, но важные свойства скалярного произведения функций, проверку которых оставляем читателю:

$$\langle F_1|F_2\rangle^* = \langle F_2|F_1\rangle, \quad (5.11)$$

$$\langle c_1 F_1 + c_2 F_2|F\rangle = c_1^* \langle F_1|F\rangle + c_2^* \langle F_2|F\rangle, \quad (5.12)$$

$$\langle F|c_1 F_1 + c_2 F_2\rangle = c_1 \langle F|F_1\rangle + c_2 \langle F|F_2\rangle. \quad (5.13)$$

Здесь c_1 и c_2 — произвольные комплексные числа.

Аналогия между векторами и квантовыми состояниями оказалась весьма плодотворной. На ее основе Поль Дирак в 1930 году построил наиболее красивый и мощный математический аппарат квантовой механики. В дальнейшем некоторые основные элементы этого аппарата нам придется использовать, так как квантовые состояния не всегда можно задать волновыми функциями¹, в то время как метод Дирака работает при любом описании квантовых состояний.

Вернемся к свойству (5.6) собственных функций любой физической величины. В векторной алгебре равенство нулю скалярного произведения векторов означает, что эти векторы ортогональны друг к другу. Следуя аналогии между пространством обычных векторов и пространством волновых функций, результат (5.6) можно сформулировать так:

- Собственные функции, которые относятся к различным собственным значениям физической величины, ортогональны друг к другу.

Уравнение (5.1) для собственных функций некоторой физической величины может иметь несколько независимых решений для *одного и того же* собственного значения. В таких случаях говорят, что собственное значение **вырождено**.

- Число линейно независимых собственных функций, соответствующих одному и тому же собственному значению, называется **кратностью вырождения** этого собственного значения.

Если собственное значение вырождено, то соответствующие ему линейно независимые собственные функции, которые находятся при явном решении уравнения (5.1), не обязательно ортогональны друг к другу. Однако всегда можно составить такие линейные комбинации этих функций, которые уже будут взаимно ортогональны.

¹Например, квантовое состояние фотона невозможно описать с помощью волновой функции.

Пусть, например, собственному значению A_n соответствуют K линейно независимых нормированных (но не обязательно взаимно ортогональных) собственных функций $\varphi_{n\alpha}$, $\alpha = 1, 2, \dots, K$. Покажем, как можно построить из них K взаимно ортогональных функций $\psi_{n\alpha}$. Рассмотрим две функции

$$\psi_{n1} = \varphi_{n1}, \quad \psi_{n2} = C(\varphi_{n2} - a\psi_{n1}), \quad (5.14)$$

где C и a — пока неизвестные комплексные числа. Потребуем, чтобы выполнялось равенство $\langle \psi_{n1} | \psi_{n2} \rangle = 0$. Пишем

$$\langle \psi_{n1} | \psi_{n2} \rangle = C \langle \varphi_{n1} | \varphi_{n2} - a\varphi_{n1} \rangle = C(\langle \varphi_{n1} | \varphi_{n2} \rangle - a) = 0.$$

Отсюда находим

$$a = \langle \varphi_{n1} | \varphi_{n2} \rangle.$$

При таком выборе a волновые функции (5.14) ортогональны друг к другу. Постоянную C найдем из условия, чтобы волновая функция ψ_{n2} была нормирована на единицу. Вычисляя $\langle \psi_{n2} | \psi_{n2} \rangle$ с учетом свойств (5.11)–(5.13) скалярного произведения, получим

$$C = \frac{1}{\sqrt{1 - |a|^2}}.$$

Теперь идея построения следующей волновой функции ψ_{n3} понятна. Ищем ее в виде

$$\psi_{n3} = C'(\varphi_{n3} - a_1\psi_{n1} - a_2\psi_{n2}).$$

Коэффициенты a_1 и a_2 находятся из условий, чтобы ψ_{n3} была ортогональна ψ_{n1} и ψ_{n2} , а постоянная C' находится из условия нормировки. Процедура “ортогонализации” продолжается до тех пор, пока не получится набор ортонормированных функций $\{\psi_{n\alpha}\}$.

В дальнейшем мы часто будем предполагать, что такая операция проведена для каждого вырожденного собственного значения и, следовательно, все собственные функции физической величины ортогональны друг к другу¹.

5.4. Разложение волновых функций по собственным функциям динамических переменных

Рассмотрим еще одно важное свойство собственных функций физических величин. Пусть $\{\psi_n\}$ — совокупность *всех* собственных функций некоторой физической величины A . Как и раньше, будем предполагать, что собственные значения этой величины A_n образует дискретный спектр. Мы можем также считать, что функции $\{\psi_n\}$ образуют ортонормированную систему функций:

$$\boxed{\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}} \quad \text{ортонормированная система функций.} \quad (5.15)$$

Здесь δ_{mn} — так называемый **символ Кронекера**: $\delta_{mn} = 1$, если $m = n$, и $\delta_{mn} = 0$, если $m \neq n$.

¹Отметим, что выбор взаимно ортогональных волновых функций, относящихся к вырожденному собственному значению, неоднозначен (см. упражнение 5.2.).

Как известно, в собственном состоянии ψ_n физическая величина имеет точно определенное значение A_n . Если же состояние частицы описывается линейной комбинацией (суперпозицией) состояний

$$\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \dots + a_j\psi_j + \dots, \quad (5.16)$$

то многократные измерения физической величины A будут давать различные собственные значения A_n с некоторыми вероятностями, причем будут появляться только те значения, которые соответствуют волновым функциям ψ_n , входящим в выражение (5.16). В произвольном квантовом состоянии Ψ измерения могут давать *любые* возможные значения физической величины, поэтому в общем случае суперпозиция (5.16) включает все собственные функции ψ_n . Обобщая приведенные выше соображения, можно сформулировать один из важнейших постулатов квантовой механики¹:

- Произвольная волновая функция частицы $\Psi(\vec{r}, t)$ может быть представлена в виде ряда

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(\vec{r}), \quad (5.17)$$

где ψ_n — собственные функции *любой* динамической переменной A , а коэффициенты $a_n(t)$ — комплексные величины, которые могут зависеть от времени.

Формула (5.17) выглядит очень привлекательной. В самом деле, решив задачу на собственные функции некоторой физической величины, мы можем описывать изменение любого квантового состояния с помощью функций $a_n(t)$, зависящих лишь от одной переменной, — времени. Эта возможность широко используется. Именно благодаря ей решение многих задач в квантовой механике оказывается гораздо более простым, чем в классической механике. Дело в том, что довольно часто из всего ряда (5.17) можно оставить лишь несколько “главных” членов и пренебречь остальными, вклад которых мал по тем или иным физическим причинам. Тогда квантовое состояние будет описываться всего несколькими функциями $a_n(t)$. В дальнейшем будет показано, как из уравнения Шредингера можно вывести для этих функций относительно простую систему линейных уравнений.

Предположим, что волновая функция представлена в виде ряда (5.17), и выясним физический смысл коэффициентов разложения $a_n(t)$. Вычислим сначала интеграл от квадрата модуля $|\Psi|^2$, используя (5.17) (аргумент t опускаем для краткости):

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_m \sum_n a_m^* a_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle.$$

Согласно (5.10) и (5.15), из этого равенства следует, что

$$\sum_n |a_n(t)|^2 = 1. \quad (5.18)$$

¹Здесь мы приводим этот постулат в применении к одной частице, однако он справедлив и для квантовых состояний многочастичных систем.

Теперь вычислим среднее значение физической величины A в состоянии (5.17). Поскольку оператор \hat{A} (как и оператор любой физической величины) линейный и, кроме того, ψ_n — его собственные функции, находим, что

$$\hat{A}\Psi = \sum_n a_n \hat{A}\psi_n = \sum_n a_n A_n \psi_n.$$

Используя теперь общее правило для вычисления средних значений, запишем

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dV = \sum_m a_m^* a_n A_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n A_n |a_n|^2.$$

Мы приходим к формуле (восстанавливая аргумент t)

$$\boxed{\langle A \rangle^t = \sum_n A_n |a_n(t)|^2.} \quad (5.19)$$

Чтобы осмыслить равенства (5.18) и (5.19), предположим сначала, что все собственные значения A_n не вырождены, и вспомним некоторые сведения из теории вероятностей. Пусть многократные измерения физической величины A в состоянии Ψ в момент времени t дают значения A_n с вероятностями $w_n(t)$. Сумма этих вероятностей равна единице¹. Кроме того, арифметическое среднее из большого числа измерений случайной величины равно сумме всех ее возможных значений на соответствующие вероятности. Поэтому

$$\sum_n w_n(t) = 1, \quad \langle A \rangle^t = \sum_n A_n w_n(t).$$

Сравнивая эти равенства с (5.18) и (5.19), мы видим, что

- Квадрат модуля $|a_n(t)|^2$ коэффициента $a_n(t)$ в разложении (5.17) волновой функции по ортонормированной системе собственных функций физической величины A с невырожденными собственными значениями есть вероятность того, что измерение этой физической величины в момент t даст значение A_n .

В квантовой механике коэффициенты $a_n(t)$ обычно называют **амплитудами вероятности** для состояния $\Psi(t)$.

На амплитуды вероятности $a_n(t)$ можно взглянуть с другой точки зрения:

- Квадрат модуля $|a_n(t)|^2$ коэффициента $a_n(t)$ в разложении (5.17) волновой функции по ортонормированной системе собственных функций физической величины A есть вероятность того, что в момент t частица находится в квантовом состоянии ψ_n .

Отметим, что последнее утверждение справедливо и в случае, когда некоторые собственные значения вырождены (доказательство оставляем читателю).

¹Сумма всех w_n есть вероятность достоверного события — получения *какого-нибудь* значения физической величины A .

Для того, чтобы использовать разложение волновой функции (5.17) в конкретных задачах, нужно уметь вычислять амплитуды вероятности $a_n(t)$ для произвольной волновой функции Ψ . Покажем, что это не сложнее, чем вычислять интегралы. Итак, пусть Ψ известна. Умножим слева обе части равенства (5.17) на ψ_m^* (m — произвольный фиксированный индекс) и проинтегрируем по всей области движения частицы. Используя обозначение (5.9) для скалярного произведения функций, запишем

$$\langle \psi_m | \Psi \rangle = \sum_n a_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle.$$

Так как система функций $\{\psi_n\}$ ортонормирована, то в правой части останется только один член с $m = n$. Поэтому мы приходим к правилу

$$a_m(t) = \langle \psi_m | \Psi(t) \rangle \equiv \int \psi_m^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) dV. \quad (5.20)$$

С его помощью разложение (5.17) волновой функции можно записать в таком виде:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n \psi_n(\vec{r}) \langle \psi_n | \Psi(t) \rangle. \quad (5.21)$$

5.5. Собственные функции нескольких динамических переменных

Рассмотрим следующий вопрос: могут ли две динамические переменные иметь *общие* собственные функции? На физическом языке вопрос звучит так: существуют ли такие квантовые состояния, в которых динамические переменные A и B одновременно имеют точные значения? Покажем, что необходимым условием для этого является требование, чтобы операторы \hat{A} и \hat{B} коммутировали друг с другом.

Итак, пусть ψ_{nk} одновременно является собственной функцией динамических переменных A и B , т. е. выполняются равенства

$$\hat{A}\psi_{nk} = A_n\psi_{nk}, \quad (5.22)$$

$$\hat{B}\psi_{nk} = B_k\psi_{nk}, \quad (5.23)$$

Подействуем на обе части (5.22) оператором \hat{B} , на обе части (5.23) — оператором \hat{A} , а затем вычтем первое полученное равенство из второго. В результате получим

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{nk} = 0.$$

Отсюда, правда, еще нельзя сделать вывод, что операторы \hat{A} и \hat{B} обязаны коммутировать, так как ψ_{nk} не является *произвольной* волновой функцией. Вспомним, однако, что любую волновую функцию можно представить в виде ряда по собственным функциям [формула (5.17)]. В данном случае в качестве системы функций возьмем $\{\psi_{nk}\}$. Тогда

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi = \sum_{n,k} a_{nk} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_{nk} = 0,$$

что и требовалось доказать. Итак, если две физические величины имеют общие собственные функции, то их операторы коммутируют. Можно доказать и обратное утверждение¹: если операторы физических величин коммутируют, то эти физические величины имеют общую систему собственных функций. Сформулируем итог наших рассуждений:

- Необходимым и достаточным условием того, что две физические величины A и B имеют общую систему собственных функций, является равенство нулю коммутатора $[\hat{A}, \hat{B}]$.

Если мы рассмотрим несколько физических величин A_1, A_2, \dots , то нетрудно сообразить, что они имеют общую систему собственных функций, если для любой пары операторов $[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = 0$. Из этого утверждения можно извлечь ряд полезных и важных физических следствий. Вот одно из них. Мы уже отмечали, что собственные функции гамильтониана \hat{H} описывают стационарные состояния частицы. Если в конкретной задаче найдется динамическая переменная A , для которой $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, то волновые функции стационарных состояний ψ_{nk} можно выбрать такими, что они одновременно будут являться и собственными функциями \hat{A} . Итак, если $\{A_k\}$ — собственные значения динамической переменной A , то выполняются равенства

$$\hat{H}\psi_{nk} = E_n \psi_{nk}, \quad \hat{A}\psi_{nk} = A_k \psi_{nk}, \quad (5.24)$$

где E_n — уровни энергии. Может случиться так, что нескольким различным индексам k_1, k_2, \dots соответствует одно и то же значение энергии. Тогда уровень энергии будет *вырожденным*, поскольку ему соответствуют несколько линейно независимых собственных функций $\psi_{nk_1}, \psi_{nk_2}, \dots$, т.е. несколько различных квантовых состояний. Между прочим, наличие динамических переменных, операторы которых коммутируют с гамильтонианом, является типичной причиной вырождения уровней энергии квантовых систем.

5.6. Непрерывный спектр значений физических величин. Дельта-функция Дирака

До сих пор всюду предполагалось, что собственные значения образуют дискретный спектр. Однако для многих физических величин это не так и их собственные значения (т.е. возможные результаты измерения) непрерывно заполняют некоторый интервал. Собственные функции $\psi_A(\vec{r})$ такой величины нумеруются непрерывным индексом A , который совпадает с собственным значением физической величины. Переход во всех соотношениях от дискретного спектра к непрерывному означает фактически переход от суммирования по дискретному индексу n , который нумеровал собственные значения A_n , к интегрированию по непрерывной переменной A . В частности, разложение (5.17) произвольной волновой функции по собственным функциям физической величины принимает такой вид:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int a_A(t) \psi_A(\vec{r}) dA. \quad (5.25)$$

¹Его доказательство несколько сложнее и мы его опустим.

Было бы желательно сохранить вероятностный смысл амплитуд $a_A(t)$. Поскольку теперь A — непрерывная случайная величина, потребуем, чтобы $|a_A(t)|^2 dA$ имело смысл вероятности $dw_A(t)$ того, что измерение в момент времени t даст значение физической величины, лежащее в бесконечно малом интервале от A до $A + dA$. Тогда для амплитуд $a_A(t)$ должны выполняться равенства

$$\int |a_A(t)|^2 dA = 1, \quad \langle A \rangle^t = \int A |a_A(t)|^2 dA. \quad (5.26)$$

Заметим, что при выводе условия (5.6) ортогональности собственных функций, соответствующих *различным* значениям физической величины, мы нигде не использовали то, что спектр дискретный. Поэтому и в случае непрерывного спектра выполняется условие

$$\int \psi_A^* \psi_{A'} dV = 0, \quad \text{если } A \neq A'. \quad (5.27)$$

В случае дискретного спектра мы имели также формулу (5.20) для амплитуд вероятности. Естественное обобщение этой формулы на непрерывный спектр гласит

$$a_A(t) = \langle \psi_A | \Psi(t) \rangle \equiv \int \psi_A^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) dV. \quad (5.28)$$

С точки зрения вероятностной интерпретации измерений в квантовой механике приведенные выше требования выглядят вполне разумными. Здесь, однако, возникает проблема с нормировкой собственных функций. Покажем, что теперь мы не можем требовать, чтобы интеграл от $|\psi_A|^2$ по всей области движения частицы был равен единице.

Подстановка разложения (5.25) в формулу (5.28) дает

$$a_A = \int \psi_A^* \left(\int a_{A'} \psi_{A'} dA' \right) dV = \int a_{A'} \left(\int \psi_A^* \psi_{A'} dV \right) dA'. \quad (5.29)$$

Внутренний интеграл по пространству в последнем выражении есть функция от A и A' . Фактически он зависит только от разности $A' - A$, поскольку равен нулю, если $A \neq A'$ [см. (5.27)], и пока неизвестен лишь для $A' = A$. Обозначим

$$\int \psi_A^* \psi_{A'} dV = \delta(A' - A). \quad (5.30)$$

Из (5.29) следует, что введенная нами функция $\delta(A - A')$ должна обладать свойством

$$a_A = \int a_{A'} \delta(A' - A) dA'. \quad (5.31)$$

Кроме того, согласно (5.27), мы имеем условие $\delta(A' - A) = 0$, если $A \neq A'$. Так как левая и правая части (5.31) должны совпадать, получается, что $\delta(A' - A)$ отлична от нуля только при $A' = A$, причем ее интеграл с непрерывной функцией $a_{A'}$ “вырезает” значение a_A . Ни одна из функций, которые встречаются в обычном анализе, не обладает такими свойствами.

Поль Дирак предложил рассматривать функцию $\delta(x - x_0)$ как *предел* (при $k \rightarrow \infty$) функций $\delta_k(x - x_0)$, которые отличны от нуля (например, постоянны) в малой окрестности фиксированной точки x_0 , причем с ростом k размер этой окрестности стремится к нулю, а значения δ_k растут так, чтобы площадь под графиком оставалась равной единице (см. Рис. 5.1.). Тогда, если $f(x)$ является гладкой функцией в окрестности точки x_0 , получаем

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta_k(x - x_0) dx = f(x_0).$$

Функция $\delta(x)$ теперь называется **дельта-функцией Дирака**. Она является примером **обобщенной функции**, которая определяется ее интегралами с обычными гладкими функциями. Сами значения обобщенной функции в отдельных точках часто не имеют смысла. Математики долгое время критиковали физиков за то, что они используют такие “патологические” функции, как дельта-функция. Однако в 1940-е годы Л.С. Соболевым и Л. Шварцем была построена строгая теория обобщенных функций, обогатившая саму математику. Отметим, кстати, что многие важные идеи пришли в математику именно из физики.

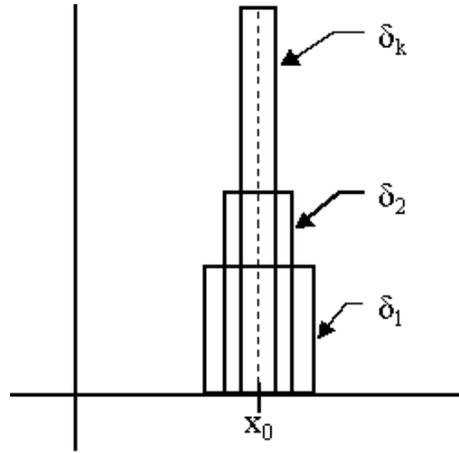


Рис. 5.1.

Перечислим основные свойства дельта-функции:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0). \quad (5.32)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1, \quad (5.33)$$

$$\delta(x) = \delta(-x), \quad (5.34)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad (a = \text{const}), \quad (5.35)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - y) \delta(y - z) dy = \delta(x - z). \quad (5.36)$$

Фактически свойство (5.33) следует из (5.32), если взять $f(x) \equiv 1$.

Свойствами дельта-функции обладает не только предел ступенчатых функций, показанных на Рис. 5.1. Для справок приведем несколько полезных аппроксима-

ций дельта-функции непрерывно дифференцируемыми функциями:

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\pi(x^2 + \varepsilon^2)}, \quad (5.37)$$

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\pi} \frac{\sin(\alpha x)}{\alpha x}, \quad (5.38)$$

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha x)}{\pi \alpha x^2}. \quad (5.39)$$

В квантовой механике довольно часто используется также соотношение

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(x-x_0)\omega} d\omega, \quad (5.40)$$

которое выводится в теории интегралов Фурье.

Равенство

$$\langle \psi_A | \psi_{A'} \rangle = \delta(A - A') \quad (5.41)$$

для собственных функций непрерывного спектра заменяет равенство (5.15) для собственных функций дискретного спектра. Говорят, что условие (5.41) соответствует **нормировке на дельта-функцию**, а условие (5.15) — **нормировке на единицу**.

5.7. Спектр и собственные функции импульса частицы

Важным примером физической величины, имеющей непрерывный спектр значений, является импульс частицы. В векторном виде уравнение для собственных функций импульса записывается как

$$\hat{\vec{p}}\psi = \vec{p}\psi \quad \text{или} \quad -i\hbar\vec{\nabla}\psi = \vec{p}\psi. \quad (5.42)$$

Это уравнение эквивалентно трем уравнениям для декартовых проекций импульса:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y} = p_y \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial z} = p_z \psi. \quad (5.43)$$

Решение $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ существует при любом $\vec{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$ и, как легко проверить прямой подстановкой¹, имеет вид

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \psi_{p_x}(x) \psi_{p_y}(y) \psi_{p_z}(z) = C e^{ip_x x/\hbar} e^{ip_y y/\hbar} e^{ip_z z/\hbar}, \quad (5.44)$$

где C — произвольная комплексная постоянная. В компактной форме записи

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = C e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}. \quad (5.45)$$

¹Смотри также упражнения 5.4. и 5.5.

Эта волновая функция описывает квантовое состояние свободной частицы, движущейся с импульсом \vec{p} . Постоянная C должна определяться из условия нормировки (2.25). Поскольку свободная частица может быть обнаружена в любой точке пространства, интегралы по x , y и z вычисляются от $-\infty$ до $+\infty$. Однако, как следует из (5.45), $|\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = |C|^2$, поэтому интеграл в левой части условия (2.25) расходится и, следовательно, собственные функции импульса невозможно нормировать на единицу. Посмотрим, нельзя ли их нормировать на дельта-функцию. Это было бы вполне естественно, так как спектр импульса непрерывен.

Вычислим скалярное произведение двух собственных функций, соответствующих значениям импульса \vec{p} и \vec{p}' . Предполагая, что C не зависит от \vec{p} , запишем¹

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{p}} | \psi_{\vec{p}'} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) = \\ &= |C|^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_x - p_x)x/\hbar} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_y - p_y)y/\hbar} dy \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_z - p_z)z/\hbar} dz \right). \end{aligned}$$

Все три интеграла одинаковы, поэтому рассмотрим только один из них. Вспоминая представление (5.40) для дельта-функции и используя ее свойства (5.34) и (5.35), находим, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_x - p_x)x/\hbar} dx = 2\pi\hbar \delta(p_x - p'_x). \quad (5.46)$$

Итак, если в формуле (5.45) выбрать $C = 1/(2\pi\hbar)^{3/2}$, т. е. определить собственные функции оператора импульса как

$$\boxed{\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}}, \quad (5.47)$$

то скалярное произведение двух таких функций примет вид

$$\langle \psi_{\vec{p}} | \psi_{\vec{p}'} \rangle = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z). \quad (5.48)$$

Это соотношение является естественным обобщением условия (5.41) на случай, когда собственная функция зависит от трех непрерывных индексов, в данном случае — от p_x, p_y, p_z . Для упрощения формулы (5.48) и многих других аналогичных формул удобно ввести дельта-функцию $\delta(\vec{A})$ векторного аргумента $\vec{A} = \{A_x, A_y, A_z\}$. По определению,

$$\delta(\vec{A}) = \delta(A_x) \delta(A_y) \delta(A_z). \quad (5.49)$$

Тогда условие нормировки для собственных функций импульса можно записать в компактной форме

$$\boxed{\langle \psi_{\vec{p}} | \psi_{\vec{p}'} \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}').} \quad (5.50)$$

¹Предположение, что нормировочная постоянная C не зависит от импульса, подтверждается конечным результатом [см. (5.47)].

Приведем также собственные функции импульса и условие их нормировки для случая одномерного движения частицы (вдоль оси x):

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x/\hbar}, \quad \langle \psi_{p_x} | \psi_{p'_x} \rangle = \delta(p_x - p'_x). \quad (5.51)$$

При решении конкретных задач наличие непрерывного спектра у физических величин и, как следствие, необходимость работать с волновыми функциями, нормированными на дельта-функцию, нередко приводит к математическим трудностям (особенно для начинающих). Кроме того, многие рассуждения и выводы выглядят более ясными и простыми в случае дискретного спектра. Мы опишем один весьма популярный и полезный прием, позволяющий использовать для импульса частицы собственные функции, нормированные на единицу.

Для простоты начнем со случая одномерного движения, когда волновая функция зависит лишь от одной переменной x . Допустим, что волновая функция частицы отлична от нуля не на всей оси x , а только на *конечном* отрезке длины L_x , скажем, в промежутке $0 \leq x \leq L_x$. Если в конце вычислений мы выполним предельный переход $L_x \rightarrow \infty$, то вернемся к случаю неограниченной области движения. Собственные функции импульса по-прежнему имеют вид

$$\psi_{p_x}(x) = C e^{ip_x x/\hbar},$$

но теперь эти функции можно нормировать на единицу. Оставляем читателю проделать это самому и выпишем окончательное выражение для нормированных собственных функций:

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{L_x}} e^{ip_x x/\hbar}. \quad (5.52)$$

Все было бы хорошо, но, к сожалению, если p_x — произвольное действительное число и $p_x \neq p'_x$, то ψ_{p_x} и $\psi_{p'_x}$ не ортогональны друг к другу (см. упражнение 5.6.). Это неприятное свойство собственных функций (5.52) противоречит общим принципам квантовой механики. Избавиться от него можно следующим образом. Потребуем, чтобы все $\psi_{p_x}(x)$ были *периодическими* функциями с периодом L_x , т.е. чтобы выполнялось условие

$$\psi_{p_x}(0) = \psi_{p_x}(L_x). \quad (5.53)$$

Ясно, что теперь p_x не может быть любым действительным числом. Найдем его возможные значения. Подставляя в (5.53) явное выражение (5.52) для собственной функции, приходим к условию

$$e^{ip_x L_x/\hbar} = 1. \quad (5.54)$$

Это условие выполняется, если $p_x L_x/\hbar$ кратно 2π . Отсюда следует, что

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.55)$$

Отметим, что для p_x получился *дискретный* спектр значений. Теперь, вычисляя скалярное произведение $\langle \psi_{p_x} | \psi_{p'_x} \rangle$ легко проверить (см. упражнение 5.6.), что

$$\langle \psi_{p_x} | \psi_{p'_x} \rangle = \delta_{p_x, p'_x}, \quad (5.56)$$

где введен символ Кронекера

$$\delta_{p_x, p'_x} = \begin{cases} 1, & p_x = p'_x, \\ 0, & p_x \neq p'_x. \end{cases} \quad (5.57)$$

Соотношение (5.56) показывает, что собственные функции (5.52) образуют ортонормированный набор, если спектр значений импульса определяется формулой (5.55).

Переходу к неограниченной области движения частицы соответствует предел $L_x \rightarrow \infty$. При этом спектр значений импульса (5.55) становится непрерывным. В собственных функциях (5.52) невозможно выполнить предельный переход, так как множитель перед экспонентой стремится к нулю¹. Напомним, однако, что сама по себе волновая функция не является наблюдаемой, поэтому нужно определить правило для предельного перехода в выражениях, которые встречаются при вычислении наблюдаемых величин. Обычно приходится иметь дело с суммами типа

$$\sum_{p_x} f(p_x) \equiv \sum_{n_x} f\left(\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x\right), \quad (5.58)$$

где $f(p_x)$ — гладкая функция импульса. Покажем, что в пределе $L_x \rightarrow \infty$ сумма преобразуется в интеграл по определенному правилу.

Изобразим дискретные собственные значения импульса (5.55) точками на оси p_x . При большом L_x соседние точки расположены очень близко друг к другу, т. е. спектр импульса “почти непрерывный”. Возьмем интервал Δp_x , который значительно превышает расстояние $2\pi\hbar/L_x$ между соседними собственными значениями импульса. Число точек, попавших в интервал Δp_x равно $\Delta p_x L_x / 2\pi\hbar$. Разделим теперь всю ось p_x на интервалы Δp_x , пронумеруем их индексом i и запишем приближенное значение суммы (5.58) в виде

$$\sum_{p_x} f(p_x) \approx \frac{L_x}{2\pi\hbar} \sum_i f(p_{xi}) \Delta p_x, \quad (5.59)$$

где p_{xi} — произвольная точка в интервале с номером i . Например, это может быть середина интервала. Пусть L_x растет. Одновременно можно уменьшать Δp_x . При этом сумма в правой части (5.59) будет стремиться к интегралу от функции $f(p_x)$ по всем p_x . Мы получаем правило перехода от дискретного спектра импульса к непрерывному:

$$\boxed{\frac{1}{L_x} \sum_{p_x} f(p_x) \longrightarrow \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f(p_x) dp_x} \quad \text{при } L_x \rightarrow \infty. \quad (5.60)$$

Обобщим все сказанное выше на трехмерный случай². Дискретный спектр импульса соответствует предположению, что частица находится в параллелепипеде

¹Хотя при $L_x \rightarrow \infty$ сама волновая функция всюду стремится к нулю, размер области движения стремится к бесконечности, поэтому при любом L_x остается справедливым соотношение (5.56).

²Обоснование приводимых утверждений оставляем читателю в качестве упражнения.

со сторонами L_x, L_y, L_z и объемом $V = L_x L_y L_z$. Нормированные на единицу и ортогональные друг к другу собственные функции импульса имеют вид

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}, \quad (5.61)$$

а дискретный спектр проекций импульса дается формулами

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z, \quad (5.62)$$

где n_x, n_y, n_z независимо принимают значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Правило перехода к непрерывному спектру формулируется следующим образом. Если $f(\vec{p}) \equiv f(p_x, p_y, p_z)$ — гладкая функция, то при $V \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{1}{V} \sum_{p_x, p_y, p_z} f(\vec{p}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z f(\vec{p}). \quad (5.63)$$

Обычно для простоты в формулах (5.62) полагают $L_x = L_y = L_z = L$. Тогда объем области движения $V = L^3$.

В дальнейшем, если квантовые состояния свободной частицы будут описываться волновыми функциями (5.61), то они должны рассматриваться как собственные функции импульса со спектром (5.62).

Упражнения

5.1. Доказать свойства (5.11)–(5.13) скалярного произведения функций.

5.2. Кратность вырождения некоторого собственного значения физической величины равна двум, т. е. ему соответствуют две линейно независимые собственные функции φ_1 и φ_2 , каждая из которых нормирована на единицу. Эти функции не ортогональны друг к другу:

$$c = \int \varphi_1^* \varphi_2 dV \neq 0.$$

Проверить, что линейные комбинации

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+|c|)}} \left(\varphi_1 + \frac{c^*}{|c|} \varphi_2 \right), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+|c|)}} \left(\varphi_2 - \frac{c}{|c|} \varphi_1 \right)$$

нормированы на единицу и ортогональны друг к другу.

5.3. Доказать свойства (5.32)–(5.36) дельта-функции Дирака.

Указание: Нужно убедиться, что вычисление интегралов от обобщенных функций, стоящих в левых и правых частях, с произвольной гладкой функцией $f(x)$ дает одинаковые результаты.

5.4. Показать, что общее решение первого из уравнений (5.43) имеет вид

$$\psi_{p_x}(\vec{r}) = e^{ip_x x/\hbar} \Phi(y, z),$$

где $\Phi(y, z)$ — произвольная функция.

5.5. Рассмотреть уравнения для собственных функций операторов \hat{p}_y и \hat{p}_z [по аналогии с предыдущей задачей] и показать, что собственная функция импульса частицы, соответствующая собственному значению $\vec{p} = \{p_x, p_y, p_z\}$, дается формулой (5.45).

5.6. Доказать что две собственные функции импульса (5.52), соответствующие собственным значениям p_x и $p'_x \neq p_x$, ортогональны друг к другу, если спектр значений импульса имеет вид (5.55).

Указание: Скалярное произведение двух собственных функций импульса на конечном отрезке $0 \leq x \leq L_x$ записывается как

$$\langle \psi_{p_x} | \psi_{p'_x} \rangle = \int_0^{L_x} \psi_{p_x}^*(x) \psi_{p'_x}(x) dx.$$

5.7. Частица совершает одномерное движение вдоль оси x . Так как $\hat{x} = x$, то собственные функции оператора координаты определяются из уравнения

$$x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x),$$

где x_0 — собственные значения, образующие, очевидно, непрерывный спектр. Используя (5.36), проверить, что функции

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \quad (5.64)$$

являются собственными функциями оператора \hat{x} и удовлетворяют условию нормировки на дельта-функцию (5.41).

5.8. Пусть спектр некоторой динамической переменной A включает дискретный набор собственных значений $\{A_n\}$ и участок непрерывного спектра в интервале от A' до A'' . Тогда естественное обобщение разложения волновой функции $\Psi(t)$ по собственным функциям переменной A имеет вид (аргумент \vec{r} опущен)

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n + \int_{A'}^{A''} a_A(t) \psi_A dA. \quad (5.65)$$

Записать условие нормировки волновой функции $\Psi(t)$ и выражение для среднего значения $\langle A \rangle^t$ через амплитуды вероятности $a_n(t)$ и $a_A(t)$. Предполагается, что дискретные собственные значения A_n лежат вне интервала $A' < A < A''$.

6. Примеры стационарных состояний частицы

Изложенный выше аппарат квантовой механики является формальной схемой, которую еще нужно научиться применять в конкретных физических задачах. В этом параграфе мы обсудим стационарные состояния частицы, используя простые модели для потенциальной энергии $U(\vec{r})$.

6.1. Частица в одномерной потенциальной яме

Предположим, что частица может двигаться только вдоль прямой, которую мы примем за ось x системы координат. Кроме того, будем считать, что движение частицы ограничено непроницаемыми стенками, расположенными в точках $x = 0$ и $x = l$. Между стенками частица движется свободно. Потенциальная энергия частицы записывается как

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x < l, \\ \infty, & \text{если } 0 < x, x > l. \end{cases} \quad (6.1)$$

Говорят, что описанная модель соответствует движению частицы в **одномерной потенциальной яме**.

Задача состоит в том, чтобы найти спектр значений энергии частицы E и соответствующие собственные функции $\psi(x)$ гамильтониана. Будем отсчитывать энергию E от “дна” потенциальной ямы. Из физических соображений ясно, что $E \geq 0$. Действительно, внутри ямы частица движется свободно, поэтому ее энергия (кинетическая) должна быть положительной величиной.

Прежде всего сформулируем физические требования к собственным функциям гамильтониана в рассматриваемой задаче. Ясно, что любая собственная функция должна быть равна нулю при $0 < x$ и $x > l$, так как в эти области частица попасть не может. На границах области движения собственная функция должна быть непрерывна, поэтому возможны только такие собственные функции, которые удовлетворяют **граничным условиям**

$$\psi(0) = \psi(l) = 0. \quad (6.2)$$

Отметим, что в данном случае мы не можем требовать непрерывности первой производной $\psi(x)$ в точках $x = 0$ и $x = l$, так как вне бесконечно глубокой потенциальной ямы само стационарное уравнение Шредингера теряет смысл¹.

Для точек, лежащих внутри ямы, стационарное уравнение Шредингера (3.17) имеет вид²

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0. \quad (6.3)$$

Введем положительный параметр

$$k \equiv k(E) = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (6.4)$$

Тогда уравнение (6.3) можно записать в виде

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0. \quad (6.5)$$

Общее решение этого линейного однородного дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами должно быть хорошо известно читателю из математики:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (6.6)$$

¹В случае потенциальной ямы со стенками *конечной* величины первая производная волновой функции должна быть непрерывна на границах ямы.

²Для одномерного движения оператор ∇^2 сводится ко второй производной по x .

Оно содержит две произвольные постоянные A и B , которые из самого уравнения не определяются. Вспомним, однако, что функция (6.6) должна удовлетворять граничным условиям (6.2). Из условия в точке $x = 0$ следует, что $B = 0$, а условие в точке $x = l$ дает $A \sin kl = 0$. Так как $A \neq 0$ (иначе все функции (6.6) тождественно равны нулю), приходим к выводу, что

$$\sin kl = 0. \quad (6.7)$$

Отсюда находим возможные значения параметра k в собственной функции (6.6):

$$k = k_n = \frac{\pi n}{l}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.8)$$

Согласно формуле (6.4), значения энергии частицы или, как часто говорят, **уровни энергии** образуют дискретный спектр

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.9)$$

и нумеруются целым квантовым числом n . Отметим, что квантование энергии частицы возникло благодаря граничным условиям для волновой функции. В дальнейшем мы увидим, что это — общее явление в квантовой механике.

Поскольку спектр энергии (6.9) дискретный, собственные функции можно нормировать на единицу. Для краткости функцию, соответствующую энергии E_n , обозначим

$$\psi_n(x) = A_n \sin k_n x. \quad (6.10)$$

В принципе, нормировочная постоянная A_n может зависеть от n , поэтому мы ее снабдили индексом. Вычислим интеграл от $|\psi_n|^2$ по всей возможной области движения, т. е. на интервале $0 < x < l$. Запишем

$$\int_0^l |\psi_n(x)|^2 dx = |A_n|^2 \int_0^l \sin^2 k_n x dx = \frac{1}{2} |A_n|^2 \int_0^l (1 - \cos 2k_n x) dx.$$

Легко убедиться, что интеграл от косинуса в последнем выражении равен нулю благодаря условию (6.8). Поэтому

$$\int_0^l |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{1}{2} |A_n|^2 l.$$

Приравнявая это выражение единице и выбирая для A_n действительное значение, находим, что $A_n = \sqrt{2/l}$. Таким образом, постоянная A_n не зависит от номера n . Окончательно, нормированные на единицу собственные функции энергии в одномерной потенциальной яме даются формулой

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right). \quad (6.11)$$

Функции с разными номерами n и m соответствуют разным собственным значениям энергии, поэтому они ортогональны друг к другу (см. раздел 5.3.). Так как в данном случае собственные функции действительны и движение частицы одномерное, свойство ортогональности (5.6) записывается в виде

$$\int_0^l \psi_m(x) \psi_n(x) dx = 0, \quad \text{если } m \neq n. \quad (6.12)$$

Это свойство можно проверить и прямым вычислением интеграла, используя явное выражение (6.11) для собственных функций энергии.

Напомним читателю, что собственные функции гамильтониана (6.11) не совпадают с полными волновыми функциями стационарных состояний, которые зависят от времени согласно формуле (3.14). Стационарные состояния частицы в потенциальной яме описываются волновыми функциями

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n t \right\}. \quad (6.13)$$

Впрочем, если частица находится в стационарном состоянии с номером n , то для вычисления средних значений физических величин наличие зависящего от времени множителя в (6.13) несущественно, так как он исчезает во всех формулах. В самом деле, если \hat{A} — оператор некоторой физической величины, то

$$\langle A \rangle = \int_0^l \Psi_n^*(x, t) \hat{A} \Psi_n(x, t) dx = \int_0^l \psi_n(x) \hat{A} \psi_n(x) dx. \quad (6.14)$$

Таким образом, роль волновой функции играет собственная функция гамильтониана ψ_n и все средние не зависят от времени. Роль временного множителя в волновых функциях (6.13) важна в тех случаях, когда частица находится в *нестационарном состоянии*, которое описывается, например, суперпозицией

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \Psi_n(x, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(x), \quad (6.15)$$

где

$$a_n(t) = a_n \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n t \right\}. \quad (6.16)$$

Согласно постулату, приведенному в разделе 5.4., волновую функцию *любого* состояния частицы в одномерной потенциальной яме можно представить в виде ряда (6.15), так как $\{\psi_n(x)\}$ образуют ортонормированную систему собственных функций динамической переменной, в данном случае — энергии частицы. Обратим внимание на то, что при разложении волновой функции в ряд по собственным функциям гамильтониана зависимость от времени амплитуд (6.16) очень проста: они периодически изменяются со временем с частотами $\omega_n = E_n/\hbar$.

Потенциальная яма, для которой функция $U(x)$ имеет вид (6.1), является “бесконечно глубокой”; при любом значении энергии частица не может оказаться вне ямы. Более реалистичная модель — яма конечной глубины:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x < l, \\ U_0, & \text{если } 0 < x, x > l. \end{cases} \quad (6.17)$$

Анализ стационарного уравнения Шредингера для этого случая приводится, например, в учебнике [2] (§ 25). Мы перечислим основные результаты этого анализа. Если $E > U_0$, то спектр энергии непрерывный (т.е. квантование энергии отсутствует). Уровни энергии двукратно вырождены. Каждому значению энергии соответствуют две волновые функции, которые вдали от ямы имеют вид

$$\psi_{\pm}(x) \sim \exp \left\{ \pm \frac{ix}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)} \right\}. \quad (6.18)$$

Волновая функция ψ_+ описывает движение частицы в положительном направлении оси x с импульсом $p = \sqrt{2m(E - U_0)}$, а функция ψ_- описывает движение частицы в противоположном направлении.

Если $E < U_0$, то энергия частицы квантуется, а волновые функции стационарных состояний быстро убывают при удалении от стенок ямы. В отличие от бесконечно глубокой потенциальной ямы, число уровней энергии в яме конечной глубины всегда конечно¹.

6.2. Частица в трехмерной потенциальной яме

Следующая модель иллюстрирует ситуацию, когда частица совершает трехмерное движение в ограниченной области пространства. Предположим, что частица свободно движется внутри параллелепипеда со сторонами l_1, l_2, l_3 . Удобно выбрать систему координат так, чтобы стороны параллелепипеда были направлены вдоль осей x, y, z . Если стенки непроницаемы, то частица находится в “бесконечно глубокой” трехмерной потенциальной яме. Потенциальная энергия $U(x, y, z)$ равна нулю при $0 < x < l_1, 0 < y < l_2, 0 < z < l_3$ и равна бесконечности вне параллелепипеда.

Найдем собственные функции и собственные значения гамильтониана (т.е. спектр энергии частицы) в “бесконечно глубокой” трехмерной потенциальной яме. Стационарное уравнение Шредингера (3.17) внутри ямы записывается в виде

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x, y, z) = 0. \quad (6.19)$$

Это уравнение допускает разделение переменных. Предположим, что собственная функция ψ может быть записана как произведение

$$\psi(x, y, z) = \phi_1(x)\phi_2(y)\phi_3(z). \quad (6.20)$$

Подставив это выражение в (6.19) и затем поделив уравнение на ψ , получаем

$$\frac{1}{\phi_1(x)} \frac{d^2\phi_1(x)}{dx^2} + \frac{1}{\phi_2(y)} \frac{d^2\phi_2(y)}{dy^2} + \frac{1}{\phi_3(z)} \frac{d^2\phi_3(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0. \quad (6.21)$$

¹Можно доказать, что в *любой* одномерной потенциальной яме имеется, по крайней мере, один уровень энергии.

Это уравнение будет справедливо при любых x, y, z , только если каждый из первых трех членов будет равен некоторой постоянной¹. Таким образом, (6.21) разбивается на три независимых уравнения

$$\begin{aligned}\frac{d^2\phi_1(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E^{(1)}\phi_1(x) &= 0, \\ \frac{d^2\phi_2(y)}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E^{(2)}\phi_2(y) &= 0, \\ \frac{d^2\phi_3(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E^{(3)}\phi_3(z) &= 0,\end{aligned}\tag{6.22}$$

причем постоянные E_1, E_2, E_3 связаны с E следующим соотношением:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}.\tag{6.23}$$

Так как функция (6.20) должна обращаться в нуль на стенках ямы, то функции ϕ_i должны удовлетворять граничным условиям

$$\phi_i(0) = \phi_i(l_i) = 0, \quad i = 1, 2, 3.\tag{6.24}$$

Заметим, что каждое из уравнений (6.22) совпадает с уравнением Шредингера для одномерной потенциальной ямы. Поэтому можно сразу записать уровни энергии и соответствующие собственные функции в трехмерном случае. Из (6.9) и (6.23) следует, что уровни энергии имеют вид сумм

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots,\tag{6.25}$$

а собственные функции (6.20) — произведения функций типа (6.11):

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{l_1 l_2 l_3}} \sin\left(\frac{\pi n_1 x}{l_1}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_2 y}{l_2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_3 z}{l_3}\right).\tag{6.26}$$

Собственные функции гамильтониана нумеруются тремя индексами (квантовыми числами) n_1, n_2, n_3 . Эти же квантовые числа определяют и уровни энергии. Некоторые из уровней могут быть вырождены. Это случится, если для разных наборов квантовых чисел в формуле (6.25) сумма в скобках будет иметь одинаковое значение.

¹Действительно, первый член в левой части (6.21) зависит только от переменной x , второй — только от y , третий — только от z . Каждая из переменных меняется независимо от остальных, поэтому сумма этих членов постоянна лишь в том случае, когда каждый член — постоянная величина.

6.3. Квантовый гармонический осциллятор

Весьма распространенным типом движения в квантовых системах являются малые колебания около положения равновесия. Например, в молекулах и в кристаллах происходят колебания атомов. Простейшей моделью колебаний служит **одномерный гармонический осциллятор** — частица массы m , совершающая малые колебания вдоль некоторой оси x . Потенциальная энергия гармонического осциллятора имеет вид

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}, \quad (6.27)$$

где k — постоянная, которая обычно называется коэффициентом жесткости. В классической механике свободные колебания осциллятора описываются хорошо известным законом движения

$$x(t) = A \sin(\omega t + \alpha), \quad (6.28)$$

где A — амплитуда, α — начальная фаза и

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.29)$$

— частота колебаний. В классической механике амплитуда и, следовательно, энергия колебаний могут иметь любые значения¹. Нашей задачей будет найти энергетический спектр квантового гармонического осциллятора. Вид потенциальной энергии (6.27) показывает, что частица находится в “потенциальной яме” с минимумом в точке $x = 0$. Опыт решения задачи о движении в яме с жесткими стенками подсказывает, что энергия осциллятора должна квантоваться.

Гамильтониан осциллятора можно записать в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \quad (6.30)$$

При записи потенциальной энергии мы выразили коэффициент жесткости k через частоту с помощью (6.29). Для определения спектра энергии осциллятора нужно решить уравнение для собственных функций гамильтониана: $\hat{H}\psi = E\psi$. Это уравнение, как известно, совпадает со стационарным уравнением Шредингера (3.17), которое в данном случае имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (6.31)$$

Нас интересуют только решения, имеющие физический смысл. Так как потенциальная энергия осциллятора стремится к бесконечности при $|x| \rightarrow \infty$, то в этом пределе плотность вероятности $|\psi(x)|^2$ обнаружить частицу в точке с координатой x должна стремиться к нулю. Поэтому нужно найти решения уравнения (6.31), которые удовлетворяют **граничным условиям**

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow \pm\infty. \quad (6.32)$$

¹Разумеется, в пределах применимости самой модели гармонического осциллятора.

Только такие собственные функции имеют физический смысл и описывают стационарные состояния осциллятора. Значения E , при которых существуют решения, удовлетворяющие граничным условиям (6.32), определяют спектр энергии осциллятора.

Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора хорошо изучено, поэтому применим стандартный способ его решения. Для исследования уравнения (6.31) удобно перейти к безразмерной переменной ξ :

$$\xi = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (6.33)$$

Введем также безразмерный параметр n с помощью соотношения

$$n = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}. \quad (6.34)$$

Тогда уравнение (6.31) преобразуется к виду (проверьте!)

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + 2\left(n + \frac{1}{2}\right)\psi - \xi^2\psi = 0. \quad (6.35)$$

Выясним сначала, как ведет себя ψ , если $|\xi| \rightarrow \infty$. При больших значениях ξ^2 можно, в главном приближении, отбросить второй член в уравнении (6.35), так что

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} \approx \xi^2\psi, \quad |\xi| \rightarrow \infty.$$

Покажем, что при больших ξ^2 примерно так ведут себя функции $\exp\{\xi^2/2\}$ и $\exp\{-\xi^2/2\}$. Действительно,

$$\frac{d^2}{d\xi^2} e^{\pm\xi^2/2} = \frac{d}{d\xi} (\pm\xi e^{\pm\xi^2/2}) = \xi^2 e^{\pm\xi^2/2} \pm e^{\pm\xi^2/2} \approx \xi^2 e^{\pm\xi^2/2}.$$

Ясно, что решение $\exp\{\xi^2/2\}$ нефизическое (плотность вероятности неограниченно растет при удалении от положения равновесия осциллятора), поэтому его нужно отбросить.

Чтобы явно выделить в ψ ее главную зависимость от ξ при $|\xi| \rightarrow \infty$, сделаем в уравнении (6.35) подстановку

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} f(\xi), \quad (6.36)$$

где $f(\xi)$ — новая неизвестная функция. Подставляя (6.36) в (6.35), после простых вычислений производных получаем уравнение

$$f'' - 2\xi f' + 2nf = 0. \quad (6.37)$$

Штрихом обозначено дифференцирование по ξ . В принципе, функция $f(\xi)$ может стремиться к бесконечности при $|\xi| \rightarrow \infty$, но не быстрее, чем экспонента, чтобы ψ стремилась к нулю [см. формулу (6.36)].

Уравнение (6.37) было известно и подробно изучено математиками еще в XIX веке. Стандартный путь исследования этого уравнения таков. Будем искать функцию $f(\xi)$ в виде ряда Тейлора по степеням ξ :

$$f(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k. \quad (6.38)$$

Подстановка этого выражения в (6.37) дает

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k \xi^{k-2} - 2 \sum_{k=0}^{\infty} k a_k \xi^k + 2n \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = 0.$$

В первой сумме зануляются слагаемые с $k=0$ и $k=1$, поэтому, не меняя суммы, можно сделать сдвиг индекса суммирования $k \rightarrow k+2$. Тогда все три суммы объединяются в одну и мы приходим к уравнению

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+2)(k+1) a_{k+2} - 2(k-n) a_k] \xi^k = 0.$$

Приравнявая нулю выражение в квадратных скобках при каждом k , получаем так называемое *рекуррентное соотношение* между коэффициентами a_k :

$$a_{k+2} = \frac{2(k-n)}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (6.39)$$

Из этого соотношения видно, что существуют два независимых решения. Одно дается рядом (6.38) с четными степенями k , а другое — таким же рядом, но с нечетными k . Коэффициенты a_0 и a_1 могут быть выбраны произвольно¹. Если параметр n в формуле (6.39) — произвольное действительное число, то ряд (6.38) содержит бесконечное число членов. С помощью рекуррентного соотношения (6.39) можно оценить (оставляем это читателю в качестве упражнения), что при больших $k = 2m$ или $k = 2m+1$ коэффициенты a_k примерно равны $1/m!$. Таким образом, при больших значениях $|\xi|$ формула (6.38) практически совпадает с рядом Тейлора для функции $\exp(\xi^2)$. Это означает, что оба независимых решения уравнения (6.37) при $|\xi| \rightarrow \infty$ ведут себя как $\exp(\xi^2)$ и, следовательно, сама волновая функция (6.36) стремится не к нулю, а к бесконечности. Иначе говоря, при произвольном значении параметра n мы получаем нефизические решения стационарного уравнения Шредингера.

Заметим, однако, что если параметр n равен нулю или целому положительному числу, то ряд (6.38) обрывается при $k = n$ и функция $f(\xi)$ в выражении (6.36) представляет собой полином степени n . Тогда волновая функция $\psi(\xi)$ стремится к нулю при $|\xi| \rightarrow \infty$. Итак, мы приходим к заключению, что решения уравнения (6.37), обладающие нужным поведением на бесконечности, существуют лишь при *целых неотрицательных* значениях параметра n (включая нулевое значение)

¹Уравнение (6.37) — однородное, поэтому его решение определяется с точностью до произвольного множителя. Роль этого множителя играет коэффициент a_0 или коэффициент a_1 .

и представляют собой полиномы n -го порядка $H_n(\xi)$, которые в математике называются **полиномами Эрмита**. Явный вид полиномов Эрмита можно найти непосредственно из рекуррентного соотношения (6.39), полагая $a_0 \neq 0$, $a_1 = 0$ или $a_0 = 0$, $a_1 \neq 0$. Выбор значений ненулевых коэффициентов — вопрос удобства. Математики получили общую формулу для этих полиномов:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.40)$$

Приведем несколько полиномов низших порядков:

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi. \quad (6.41)$$

Предлагаем читателю прямой подстановкой убедиться в том, что полиномы Эрмита (6.40) действительно удовлетворяют уравнению (6.37).

Можно подвести первые итоги. Во-первых, вспоминая связь параметра n с энергией [см. формулу (6.34)], находим энергетический спектр гармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.42)$$

Собственные функции гамильтониана, т. е. координатные части волновых функций стационарных состояний $\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp\{-iE_n t/\hbar\}$, имеют вид

$$\psi_n(x) = A_n e^{-x^2/2x_0^2} H_n \left(\frac{x}{x_0} \right), \quad (6.43)$$

где A_n — постоянная, которую нужно выбрать так, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^2(x) dx = 1. \quad (6.44)$$

Постоянную A_n можно найти, используя выражение (6.43) для собственной функции и свойства полиномов Эрмита, которые помогают вычислить интеграл. Мы приведем лишь окончательный результат:

$$A_n = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi} x_0} \right)^{1/2}. \quad (6.45)$$

Вычисляя скалярное произведение собственных функции (6.43), соответствующих различным уровням энергии осциллятора, можно убедиться, что они ортогональны друг к другу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}(x) \psi_n(x) dx = 0, \quad n' \neq n. \quad (6.46)$$

Таким образом, $\{\psi_n(x)\}$ — ортонормированная система функций¹.

Выражение (6.42), полученное в результате решения стационарного уравнения Шредингера, подтверждает догадку Планка, что энергия гармонического осциллятора может изменяться только на величину, кратную кванту энергии $\hbar\omega$. Отметим также, что даже в основном состоянии энергия осциллятора не равна нулю, а составляет $\hbar\omega/2$. Это согласуется с соотношением неопределенностей для координаты и импульса. В классической механике минимальное значение энергии осциллятора равно нулю, что соответствует состоянию покоя в положении равновесия ($p_x = 0$, $x = 0$). Однако, согласно основным принципам квантовой механики, частица не может одновременно иметь точные значения координаты и импульса, поэтому энергия осциллятора ни в одном из возможных квантовых состояний не может обратиться в нуль. Говорят, что даже в основном состоянии квантовый осциллятор совершает *нулевые колебания*. Интересно, что нулевые колебания атомов в узлах кристаллической решетки были обнаружены экспериментально при охлаждении кристаллов до температур близких к абсолютному нулю, когда любая система приходит в состояние с минимальной энергией. Наличие нулевых колебаний атомов проявляется в том, что кристаллы рассеивают свет даже при $T = 0$, хотя по классическим представлениям рассеяние должно отсутствовать, поскольку при абсолютном нуле температур должно прекратиться всякое движение атомов.

Упражнения

6.1. Проверить свойство ортогональности (6.12) для волновых функций (6.11) прямым вычислением интеграла.

6.2. Вычислить средние значения $\langle \hat{p}_x \rangle$ и $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$ в стационарном состоянии (6.13).

6.3. Частица находится в одномерной потенциальной яме в основном состоянии ($n = 1$). Вычислить вероятность обнаружения частицы на отрезке $l/3 < x < 2l/3$.

6.4. Показать, что величину энергии основного состояния частицы $E_{\min} = 3\pi^2\hbar^2/2ml^2$ в симметричной трехмерной яме ($l_1 = l_2 = l_3 \equiv l$) можно оценить с помощью соотношения неопределенностей для координаты и импульса.

Указание: Неопределенность координаты по порядку величины равна линейному размеру ямы l ; неопределенность импульса имеет порядок величины $\Delta p \approx \sqrt{\langle p^2 \rangle}$, так как у частицы в яме $\langle \vec{p} \rangle = 0$.

6.5. Найти кратность вырождения уровня энергии $E = 3\pi^2\hbar^2/ml^2$ в симметричной трехмерной яме. Записать явные выражения для независимых волновых функций, которые соответствуют этому уровню энергии.

6.6. Преобразовать уравнение Шредингера (6.31) к виду (6.35) и затем, используя подстановку (6.36), вывести уравнение (6.37) для $f(\xi)$.

6.7. Используя табличный интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}, \quad (6.47)$$

¹Так как уровни энергии осциллятора не вырождены, то ортогональность волновых функций (6.43) с различными значениями квантового числа n следует и из общей теории, изложенной в разделе 5.3.

проверить, что волновая функция основного состояния осциллятора $\psi_0(x)$ удовлетворяет условию нормировки (6.44).

6.8. Найти энергетический спектр и собственные функции гамильтониана для изотропного *трехмерного осциллятора*, потенциальная энергия которого имеет вид

$$U(x, y, z) = \frac{kr^2}{2}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (6.48)$$

Указание: В данном случае стационарное уравнение Шредингера допускает разделение переменных, т. е. его решение можно искать в виде произведения $\psi(x, y, z) = \phi_1(x)\phi_2(y)\phi_3(z)$. Показать, что нахождение функций ϕ_i сводится к решению уравнения Шредингера для одномерного гармонического осциллятора.

7. Движение частиц через потенциальный барьер

Квантование энергии — не единственное удивительное явление, которое отличает поведение микрочастиц от поведения макроскопических тел. Мы обсудим теперь еще один чисто квантовый эффект, играющий важную роль в ядерной физике, в физике твердого тела и электронике.

7.1. Потенциальная стенка

Рассмотрим одномерное движение микрочастиц в потенциальном поле $U(x)$, которое изображено на Рис. 7.1.

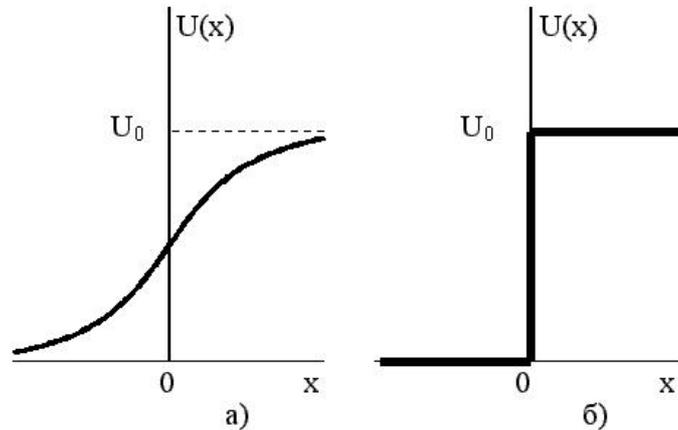


Рис. 7.1. Потенциальная стенка: а) реальная; б) стенка с бесконечно узкой переходной областью.

Поле такого вида обычно называется “**потенциальной стенкой**”. Потенциальная энергия возрастает от $U = 0$ при $x \rightarrow -\infty$ до $U = U_0$ при $x \rightarrow +\infty$. Для заряженных микрочастиц потенциальная стенка возникает в случае, когда вдоль оси x приложено электрическое напряжение. Для упрощения математики мы в дальнейшем будем использовать модель потенциальной стенки с бесконечно узкой переходной областью (Рис. 7.1б.).

Предположим, что частица движется к потенциальной стенке слева направо. В классической механике поведение частицы легко предсказать. Если ее начальная энергия E меньше высоты стенки U_0 , то частица упруго отразится от стенки

и затем будет двигаться в обратном направлении со той же скоростью. Если же $E > U_0$, то частица будет двигаться в прежнем направлении, но скорость ее станет меньше. Рассмотрим, что произойдет с частицей, если движение описывается квантовыми законами.

Сначала сформулируем задачу, исходя из физических соображений. Предположим, что слева на стенку падает стационарный поток частиц с плотностью $j_{\text{пад}}$. Эта величина может быть экспериментально измерена: она равно числу частиц, проходящих за 1 секунду через площадку единичной площади в направлении стенки. Состояние частицы, движущейся к стенке, описывается волновой функцией

$$\Psi_1(x, t) = A_1 e^{ikx} e^{-iEt/\hbar}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}, \quad (7.1)$$

где A_1 — постоянная амплитуда, E — энергия частицы. Как уже неоднократно обсуждалось, величина $|\Psi_1|^2 = |A_1|^2$ равна плотности вероятности обнаружить частицу в точке x . В данном случае частицы, движущиеся к стенке, свободны, поэтому $|\Psi_1|^2$ не зависит от x . Если на стенку непрерывно падает пучок частиц, то, согласно общим принципам теории вероятностей, величина $|\Psi_1|^2$ пропорциональна концентрации частиц $n_{\text{пад}}$ в пучке. Выберем коэффициент A_1 так, чтобы выполнялось равенство $|A_1|^2 = n_{\text{пад}}$. Плотность потока частиц равна произведению скорости частиц $v = p/m = \hbar k/m$ на их концентрацию. Поэтому

$$j_{\text{пад}} = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2. \quad (7.2)$$

Кроме частиц, движущихся к потенциальной стенке, в области $x < 0$ могут быть зарегистрированы частицы, отраженные стенкой. Состояние отраженной частицы описывается волновой функцией

$$\Psi_2(x, t) = A_2 e^{-ikx} e^{-iEt/\hbar}. \quad (7.3)$$

Плотность потока отраженных частиц равна

$$j_{\text{отр}} = \frac{\hbar k}{m} |A_2|^2. \quad (7.4)$$

Согласно принципу суперпозиции квантовых состояний, до регистрации частица в области $x < 0$ имеет волновую функцию, равную сумме функций (7.1) и (7.3), т. е.

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} (A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}), \quad x < 0. \quad (7.5)$$

Величиной, которую можно измерить экспериментально, является **коэффициент отражения**

$$R = \frac{j_{\text{отр}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2}, \quad (7.6)$$

который равен доле числа частиц, отраженных стенкой. По отношению к одной частице R есть вероятность того, что частица отразится от стенки. Из определения коэффициента отражения ясно, что $0 \leq R \leq 1$.

Перейдем теперь к области $x > 0$. Энергия частицы по-прежнему равна E , поэтому волновая функция должна иметь вид

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x), \quad x > 0. \quad (7.7)$$

Так как в области $x > 0$ частица находится в поле $U(x) = U_0$, то $\psi(x)$ удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi(x) = 0. \quad (7.8)$$

Как уже отмечалось, в квантовой механике волновая функция и ее первая производная должны быть непрерывны в любой точке. В рассматриваемой задаче в областях $x < 0$ и $x > 0$ частица описывается разными волновыми функциями: (7.5) и (7.7). Поэтому мы должны потребовать, чтобы в точке $x = 0$ совпадали значения этих функций и значения их первых производных. Мы приходим к граничным условиям

$$A_1 + A_2 = \psi(0), \quad ik(A_1 - A_2) = \psi'(0), \quad (7.9)$$

где $\psi'(x)$ — первая производная ψ по x . Итак, для полного описания процесса прохождения частиц через потенциальную стенку нужно найти такое решение уравнения Шредингера (7.8), которое удовлетворяет граничным условиям (7.9).

Случай $E > U_0$. Если энергия частицы превышает высоту потенциальной стенки, то $(E - U_0)$ — положительная величина и, следовательно, решение уравнения (7.8) имеет вид волны де Бройля, бегущей в направлении оси x :

$$\psi(x) = B e^{ik'x}, \quad k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)}. \quad (7.10)$$

Вообще говоря, уравнение (7.8) имеет еще одно решение вида $\exp(-ik'x)$, однако оно не имеет физического смысла (пусть читатель сам сообразит, почему).

Волновая функция (7.10) описывает частицу, движущуюся со скоростью $v' = \hbar k'/m$. Таким образом, плотность потока частиц, прошедших через стенку, равна

$$j_{\text{пр}} = \frac{\hbar k'}{m} |B|^2. \quad (7.11)$$

Измеряемой величиной является **коэффициент прохождения**, который естественно определить как

$$D = \frac{j_{\text{пр}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{k'|B|^2}{k|A_1|^2}. \quad (7.12)$$

Для вычисления коэффициентов отражения и прохождения нужно выразить амплитуды A_2 и B через амплитуду A_1 . Используя явный вид волновой функции (7.10) в области $x > 0$, из граничных условий (7.9) получаем уравнения для амплитуд:

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = B, \\ k(A_1 - A_2) = k'B. \end{cases} \quad (7.13)$$

Решая их относительно A_2 и B (оставляем это читателю в качестве упражнения), а затем вычисляя коэффициенты отражения и прохождения по формулам (7.6) и (7.12), получаем

$$R = \left(\frac{k - k'}{k + k'} \right)^2, \quad D = \frac{4kk'}{(k + k')^2}. \quad (7.14)$$

Легко проверить, что $R + D = 1$, как и должно быть по смыслу этих коэффициентов.

Взглянем на результаты (7.14) с физической точки зрения. Наиболее интересно то, что *коэффициент отражения частиц не равен нулю!* Напомним, что в классической механике все частицы с энергией, превышающей высоту стенки, проходят в область $x > 0$. Поучительно также посмотреть, что дают формулы (7.14) в классическом пределе. Переход к классическому пределу означает, что длина волны де Бройля падающих частиц стремится к нулю. Так как $\lambda = 2\pi/k$, то предел $\lambda \rightarrow 0$ соответствует пределу $k \rightarrow \infty$. Волновое число k' для прошедших частиц также стремится к бесконечности, причем отношение k/k' стремится к единице¹. Учитывая сказанное, из (7.14) находим, что в классическом пределе $R \rightarrow 0$ и $D \rightarrow 1$, как и должно быть. Еще раз мы видим, что там, где работает классическая механика, ее выводы практически совпадают с выводами квантовой механики.

Случай $E < U_0$. В этом случае классическая механика утверждает, что частицы не могут проникнуть в область $x > 0$. Посмотрим, что следует из уравнения Шредингера (7.8). Теперь разность $(E - U_0)$ отрицательна, поэтому решениями являются действительные экспоненты:

$$\psi(x) = B e^{-\beta x} + B' e^{\beta x}, \quad \beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} > 0. \quad (7.15)$$

Решение с растущей экспонентой следует, очевидно, отбросить как нефизическое², поэтому в (7.15) $B' = 0$. Для определения коэффициента B снова воспользуемся граничными условиями (7.9), которые приводят к уравнениям

$$\begin{cases} A_1 + A_2 = B, \\ ik(A_1 - A_2) = -\beta B. \end{cases} \quad (7.16)$$

Решая эти уравнения относительно A_2 и B , находим

$$A_2 = -\frac{\beta + ik}{\beta - ik} A_1, \quad B = -\frac{2ik}{\beta - ik} A_1. \quad (7.17)$$

Вычисление $|A_2|^2 \equiv A_2^* A_2$ дает $|A_2|^2 = |A_1|^2$, поэтому $R = 1$. Таким образом, все частицы отражаются, если их энергия меньше высоты потенциальной стенки. В этом отношении квантовая механика приводит к тому же результату, что и классическая механика. Заметим, однако, что в области $x > 0$ волновая функция частицы не равна нулю, так как в (7.15) $B \neq 0$. Для плотности вероятности $|\psi(x)|^2$ получаем

$$|\psi(x)|^2 = |B|^2 e^{-2\beta x} \equiv |\psi(0)|^2 e^{-2\beta x}, \quad x > 0. \quad (7.18)$$

¹Поскольку $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, то предел $k \rightarrow \infty$ можно рассматривать как предел $E \rightarrow \infty$. Тогда из (7.10) следует, что при фиксированной высоте стенки $k'/k \rightarrow 1$.

²Плотность вероятности $|\psi(x)|^2$ не может расти при $x \rightarrow \infty$.

Итак, микрочастица может быть обнаружена там, куда по классическим законам она попасть не может. По классическим представлениям в области $x > 0$ при $E < U_0$ частица имела бы отрицательную кинетическую энергию, что невозможно. Хотелось бы понять, почему в квантовой механике проникновение за потенциальную стенку становится возможным.

Дело в том, что в случае $E < U_0$ в области $x > 0$ у частицы нет точно определенного импульса и, следовательно, нет точно определенной кинетической энергии. Действительно, волновая функция $\psi(x) = B \exp(-\beta x)$ не является собственной функцией импульса. Согласно соотношению неопределенностей Гайзенберга, у частицы должна быть и квантовая неопределенность координаты x , т. е. должна быть отлична от нуля вероятность обнаружить частицу в области стенки. Как мы видим, уравнение Шредингера дает результаты, которые не противоречат соотношениям неопределенностей.

7.2. Туннельный эффект

Рассмотрим теперь одномерное движение частицы в поле с потенциальной энергией, показанной на Рис. 7.2. Такой вид потенциальной энергии принято называть **потенциальным барьером**.

Предположим, что энергия частицы E меньше высоты потенциального барьера U_0 . Тогда, по классическим законам, частица не может пройти через барьер, поскольку это противоречило бы закону сохранения энергии. Однако формула (7.18) подсказывает, что и для ситуации, показанной на Рис. 7.2., волновая функция не будет равна нулю в области барьера. Следовательно, будет отлична от нуля вероятность того, что частица окажется за барьером, хотя для этого ей не хватает энергии!

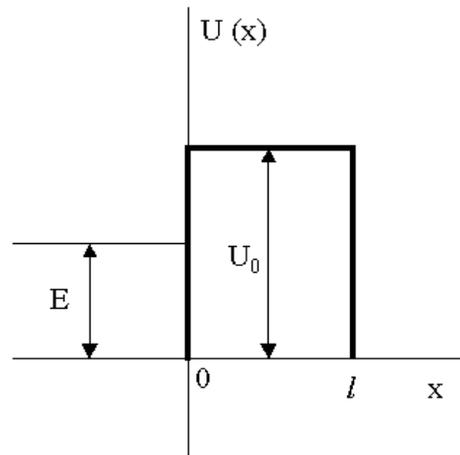


Рис. 7.2.

Прохождение частиц через потенциальный барьер, высота которого больше, чем энергия частицы, называется **туннельным эффектом**. Это название подчеркивает некоторую аналогию с ситуацией, когда энергии тела не хватает на то, чтобы преодолеть барьер, поднимаясь на его вершину, но имеется туннель, через который тело может оказаться по другую сторону барьера без затраты энергии на подъем. Следует, впрочем, иметь в виду, что туннельный эффект связан с наличием у микрочастиц волновых свойств, поэтому никакие классические аналогии не могут дать правильного объяснения этого удивительного явления в микромире.

Мы не будем заново решать уравнение Шредингера для прямоугольного барьера, чтобы вычислить коэффициент прохождения D , хотя это сделать не намного сложнее, чем решить задачу о потенциальной стенке. Оценим значение D для *широкого* барьера, когда можно пренебречь влиянием граничных условий в точке $x = l$ и считать, что волновая функция в области барьера изменяется примерно так же, как и в области потенциальной стенки из предыдущего примера. Подробный анализ показывает, что это можно сделать, когда длина волны де Бройля частицы $\lambda = 2\pi/k$ значительно меньше ширины барьера l . С физической точки зрения этот

случай соответствует почти классическому движению или, как принято говорить, *квазиклассическому приближению*.

Таким образом, плотность потока частиц, прошедших через широкий барьер, оценивается как

$$j_{\text{пр}} \approx \frac{\hbar k}{m} |\psi(l)|^2, \quad (7.19)$$

где $|\psi(l)|^2$ находится из формулы (7.18) для потенциальной стенки. Так как $D = j_{\text{пр}}/j_{\text{пад}}$, а плотность потока падающих частиц дается выражением (7.2), то для коэффициента прохождения широкого прямоугольного барьера получаем оценку

$$D \approx e^{-2\beta l} = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} l \right\}. \quad (7.20)$$

Обратим внимание на то, что $D \rightarrow 0$, если $\hbar \rightarrow 0$. Иначе говоря, в классическом пределе туннельный эффект исчезает.

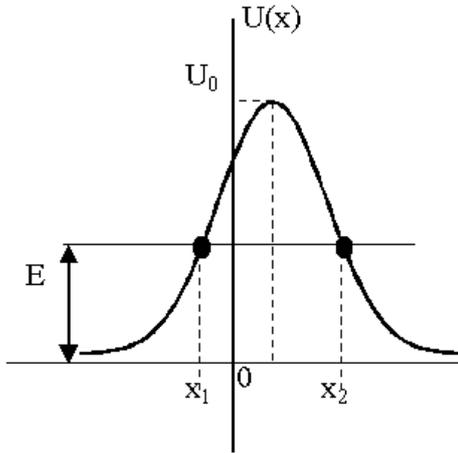


Рис. 7.3.

Коэффициент прохождения быстро уменьшается при увеличении массы частицы m , ширины барьера l и разности между высотой барьера U_0 и энергией частицы E . Для макроскопических тел туннельный эффект наблюдать невозможно. Даже при сравнении D для электронов и протонов, у которых отношение масс примерно равно $m_p/m_e \approx 2000$, из (7.20) следует, что коэффициент прохождения для протонов меньше в 10^{19} раз.

До сих пор наши рассуждения относились к потенциальному барьеру простейшей прямоугольной формы. Ясно, однако, что качественные выводы справедливы и для барьера произвольной формы (см. Рис. 7.3.). В квазиклассическом приближении удается получить

универсальную формулу для коэффициента прохождения при известной координатной зависимости потенциальной энергии частицы $U(x)$. Эта формула имеет довольно простой вид

$$D \approx \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\}. \quad (7.21)$$

Точки x_1 и x_2 показаны на Рис. 7.3. Они определяются из условия обращения в ноль классического импульса частицы:

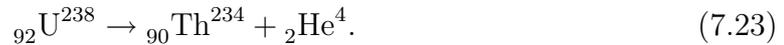
$$U(x_1) = U(x_2) = E. \quad (7.22)$$

Точки x_1 и x_2 называются “классическими” точками поворота. Предлагаем читателю проверить, что в частном случае прямоугольного барьера формула (7.21) дает для коэффициента прохождения результат (7.20).

7.3. Примеры туннельного эффекта

Приведем два примера явлений, где квантовый туннельный эффект играет ключевую роль.

Первый пример взят из ядерной физики. Многие тяжелые элементы обладают свойством естественной радиоактивности. Состоит оно в том, что ядро атома радиоактивного вещества случайным образом может испустить частицу и превратиться в другое ядро. Обычно при распаде ядра испускаются α -частицы (ядра гелия ${}^4_2\text{He}$) или β -частицы (электроны и их античастицы — позитроны). Для определенности мы будем говорить об α -распаде ядер урана, в результате чего образуется ядро атома тория:



Для того, чтобы этот распад был возможен, необходимо, чтобы энергия покоя ядра урана $E_{\text{нач}} = M_{\text{U}}c^2$ была больше, чем сумма энергий покоя продуктов распада $E_{\text{кон}} = M_{\text{Th}}c^2 + m_{\alpha}c^2$, где m_{α} — масса α -частицы. Тогда разность энергий покоя $\Delta E = E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}$ выделится в виде кинетической энергии продуктов. Явные вычисления показывают, что $\Delta E > 0$, то есть распад действительно возможен.

Однако с точки зрения классической физики и “здорового смысла” некоторые экспериментальные факты кажутся весьма странными. В самом деле, если ядро урана неустойчиво и способно распадаться по схеме (7.23), то это должно произойти сразу и со *всеми* ядрами. Между тем уран широко распространен в земной коре, т.е. многие ядра урана просуществовали без распада миллиарды лет. Распад ядра происходит случайно и очень редко. В принципе, можно предположить, что ядро становится неустойчивым лишь в результате некоторого воздействия. Приведем простой пример. Тело лежит внутри кратера вулкана и его состояние является устойчивым. Если, однако,

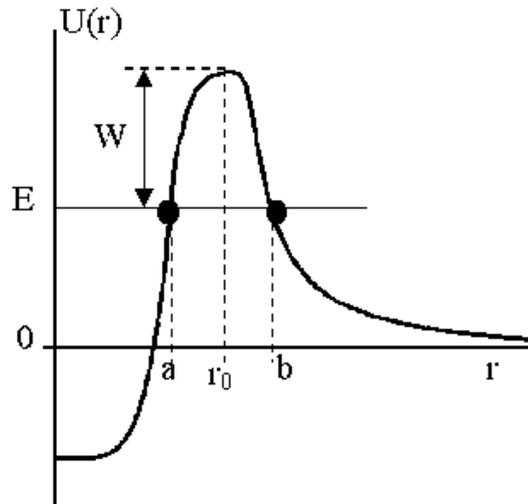


Рис. 7.4.

поднять тело на край кратера, увеличив тем самым его потенциальную энергию, то его состояние станет неустойчивым и тело скатится по склону вниз. Но предположение о том, что радиоактивность вызвана внешними воздействиями, также противоречит экспериментальным фактам: ядра урана распадаются без всякого воздействия, способного изменить состояние ядра.

Объяснение загадок радиоактивного распада дала квантовая механика. Как известно, между нуклонами (протонами и нейтронами) действуют мощные силы притяжения, которые не дают ядру развалиться под действием кулоновских сил отталкивания между протонами. Иногда силы притяжения между нуклонами приводят к образованию связанных комплексов, из которых наиболее устойчивым является α -частица, состоящая из двух протонов и двух нейтронов. Внутри ядра α -частица движется в потенциальной яме, схематически изображенной на Рис. 7.4.

Там же показан основной уровень энергии α -частицы (E). Начало координат помещено в центре ядра, r_0 — радиус ядра, W — высота потенциального барьера, a и b — точки поворота. Координата r отсчитывается вдоль радиуса.

Область $r > r_0$ соответствует тому, что α -частица находится вне ядра. Здесь на нее действует только сила кулоновского отталкивания со стороны ядра, поэтому потенциальная энергия убывает. Из Рис. 7.4. ясно, что α -частица может совершить туннельный переход из области $r < a$ в область $r > b$ и затем, оказавшись с тем же значением энергии E вне ядра, может улететь под действием кулоновских сил.

В данном случае коэффициент прохождения через барьер весьма мал, так как α -частица — массивное образование и ее длина волны де Бройля значительно меньше ширины барьера $l = b - a$. Поэтому вероятность туннелирования для α -частицы и, следовательно, вероятность распада ядра урана тоже очень малы. Этим объясняется большое значение периода полураспада урана (примерно $5 \cdot 10^9$ лет). Коэффициент прохождения D очень чувствителен к значению энергии α -частицы в ядре. Например, увеличение энергии E в три раза приводит к увеличению D примерно на 16 порядков. Поэтому встречаются и такие радиоактивные элементы, у которых период полураспада составляет всего 10^{-6} с. Заметим, наконец, что туннельный механизм объясняет еще одну интересную особенность радиоактивного распада ядер. В первых же экспериментальных исследованиях радиоактивности было замечено, что значения энергии α -частиц, испускаемых данным радиоактивным веществом, оказываются практически одинаковыми. С точки зрения туннельного механизма радиоактивности это очевидно, так как все α -частицы совершают туннельный переход с одного и того же основного уровня энергии E .

Второе явление, где наблюдается туннельный эффект для микрочастиц, относится к электронике и называется **автоэлектронной эмиссией**. Суть явления — выход электронов из металла под действием постоянного электрического поля. В этом отличие автоэлектронной эмиссии от фотоэффекта, где электрическое поле световой волны является переменным.

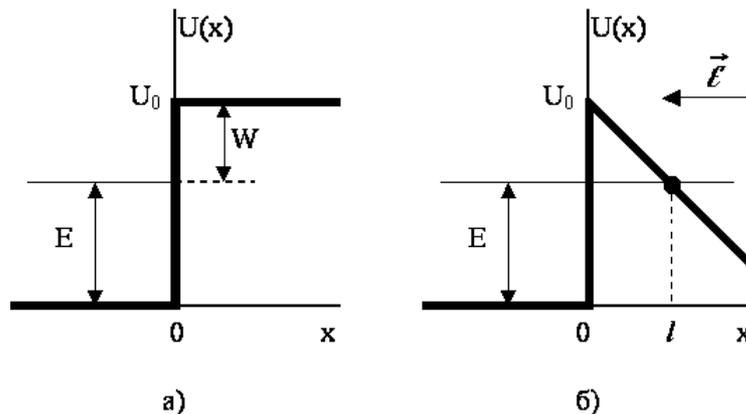


Рис. 7.5. Потенциальная энергия электрона проводимости в металле: а) в отсутствие поля; б) в электрическом поле. Координата $x = 0$ соответствует границе металл-вакуум.

Квантовые состояния электронов проводимости в металле можно рассматривать, в первом приближении, как состояния свободных частиц в потенциальной яме. Предположим, что электрон проводимости находится в стационарном состоянии с энергией E . Чтобы электрон мог покинуть металл, ему нужно сообщить

энергию $W = U_0 - E$, которую принято называть **работой выхода** (см. Рис. 7.5.). В принципе, эту энергию электрон может случайно получить за счет энергии теплового движения в металле. Чем выше температура, тем больше вероятность такого события, поэтому катоды электронных ламп специально нагревают, пропуская через них ток накала. Это — хорошо известное явление **термоэлектронной эмиссии**.

Если катод лампы сильно охладить, то термоэлектронная эмиссия практически прекращается и ток через лампу идти не должен. Однако даже при очень низких температурах наблюдается эмиссия электронов с катода (**автоэлектронная эмиссия**), интенсивность которой быстро растет с ростом напряжения, приложенного к лампе¹. Автоэлектронная эмиссия связана с туннелированием электронов через потенциальный барьер, который возникает на поверхности катода, если лампу подключить к источнику напряжения.

Предположим, что вне катода имеется электрическое поле, вектор напряженности которого $\vec{\mathcal{E}}$ направлен так, как показано на Рис. 7.5. (катод подключен к отрицательному полюсу источника). Зависимость потенциала поля от координаты $x > 0$ имеет вид $\varphi(x) = \mathcal{E}x$ (нуль потенциала выбран на границе катода). Потенциальная энергия электрона в поле (при $x > 0$) равна

$$U_{\text{поле}}(x) = -e\varphi(x) = -e\mathcal{E}x, \quad (7.24)$$

где $e > 0$ — элементарный заряд. С учетом влияния поля потенциальная энергия электрона вне металла уменьшается с ростом x (см. Рис. 7.5б.). Таким образом, для электронов на поверхности катода возникает потенциальный барьер ширины l . Электрон может совершить туннельный переход, покидая катод и затем двигаясь под действием поля к положительному полюсу источника напряжения. Так как ширина барьера

$$l = (U_0 - E)/e\mathcal{E} = W/e\mathcal{E} \quad (7.25)$$

уменьшается с ростом напряженности поля, величина коэффициента прохождения барьера D и, следовательно, поток электронов с катода увеличивается с увеличением напряжения на лампе (см. упражнение 7.2.).

Упражнения

7.1. Найти эффективную глубину $x_{\text{эфф}}$ проникновения частиц в область $x > 0$ (Рис. 7.1б.) в случае, когда $E < U_0$. Считать, что $x_{\text{эфф}}$ есть расстояние от границы стенки до точки, где плотность вероятности нахождения частицы уменьшается в “е” раз (е — основание натуральных логарифмов).

7.2. Показать, что коэффициент прохождения барьера для автоэлектронной эмиссии (см. Рис. 7.5.) зависит от напряженности электрического поля \mathcal{E} по закону

$$D = \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m} W^{3/2}}{3e\hbar \mathcal{E}} \right\}, \quad (7.26)$$

где W — работа выхода электрона из металла, m — масса электрона. Вычислить значение D , если $W = 0,5$ эВ, $\mathcal{E} = 100$ В/см.

¹Автоэлектронную эмиссию часто называют *холодной эмиссией*, чтобы подчеркнуть ее отличие от термоэлектронной эмиссии с нагретого катода.

Указание: Воспользоваться формулой (7.21) для коэффициента прохождения и учесть, что в области $x > 0$ потенциальная энергия электрона имеет вид $U(x) = U_0 - e\mathcal{E}x$.

8. Момент импульса микрочастицы

В классической механике момент импульса относится к важнейшим динамическим переменным. В частности, момент импульса изолированной системы сохраняется со временем. Для одной частицы момент импульса сохраняется и при ее движении в центральном силовом поле. Кроме того, момент импульса играет важную роль в динамике твердого тела. В квантовой механике моменту импульса, как и любой другой динамической переменной, соответствует линейный эрмитовый оператор момента импульса. Для одной частицы этот оператор был введен в параграфе 3 [см. формулу (3.35)]. Теперь мы изучим свойства момента импульса, которые в понадобятся при обсуждении многих вопросов.

8.1. Оператор момента импульса в сферических координатах

Проекциями векторного оператора момента импульса \hat{L} в декартовой системе координат являются операторы $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. Явный вид этих операторов дается формулами (3.39). Таким образом, в практической работе с оператором момента импульса можно использовать выражение

$$\hat{L} = \hat{L}_x \vec{e}_x + \hat{L}_y \vec{e}_y + \hat{L}_z \vec{e}_z, \quad (8.1)$$

где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ — орты декартовой системы координат.

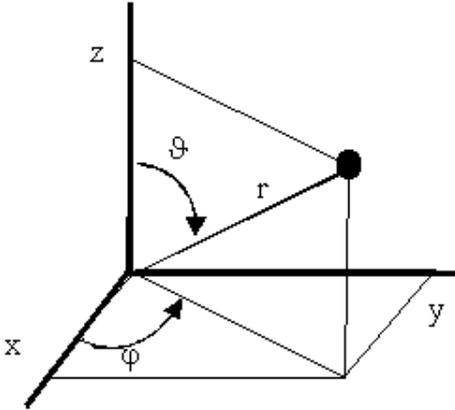


Рис. 8.1.

Представление оператора момента импульса в виде (8.1) удобно, если нас интересует его действие на волновые функции, зависящие от декартовых координат частицы x, y, z . Однако во многих случаях более удобно пользоваться другими системами координат. Например, задача о движении частицы в центральном силовом поле, которая очень важна для описания свойств атомов, гораздо проще решается в сферической системе координат, где положение точки пространства задается координатами r, ϑ, φ (см. Рис. 8.1.).

Декартовы и сферические координаты связаны соотношениями

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (8.2)$$

Так как в сферической системе координат волновая функция имеет вид $\Psi(r, \vartheta, \varphi, t)$, то операторы \hat{L}_x, \hat{L}_y и \hat{L}_z нужно записать через частные производные

по сферическим координатам. Начнем с оператора \hat{L}_z . Явное выражение для него можно найти следующим способом. Согласно правилам математики, оператор частной производной по φ записывается так:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z}.$$

Вычисление частных производных легко проводится с помощью (8.2):

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \vartheta \sin \varphi = -y, \quad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta \cos \varphi = x, \quad \frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0.$$

Таким образом, получаем

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}.$$

Сравнение этого выражения с последней формулой (3.39) показывает, что в сферических координатах

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (8.3)$$

Действуя аналогичным образом, для операторов \hat{L}_x и \hat{L}_y можно получить выражения (см. упражнение 8.1.):

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (8.4)$$

В дальнейшем нам потребуется также выражение в сферических координатах для оператора квадрата момента импульса

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (8.5)$$

Его можно вывести, используя формулы (8.3) и (8.4) (см. упражнение 8.1.). Опуская математические преобразования, которые читателю полезно провести самостоятельно, приведем окончательный результат:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (8.6)$$

Отметим, что в выражения (8.3), (8.4) и (8.6) входят лишь производные по “угловым” переменным ϑ и φ . Если волновая функция частицы $\Psi(r, t)$ зависит лишь от “радиальной” координаты r (т. е. является сферически симметричной), то выполняются равенства

$$\hat{L}_x \Psi(r, t) = \hat{L}_y \Psi(r, t) = \hat{L}_z \Psi(r, t) = 0, \quad \hat{L}^2 \Psi(r, t) = 0. \quad (8.7)$$

Отсюда следует важный физический вывод:

- Если квантовое состояние частицы описывается сферически симметричной волновой функцией $\Psi(r, t)$, то в этом состоянии равны нулю квадрат момента импульса и все три его декартовы проекции.

8.2. Собственные значения и собственные функции момента импульса

Оператор момента импульса (8.1) — векторный оператор, поэтому задача на собственные значения и собственные функции \hat{L} сводится к задачам на собственные значения и собственные функции его проекций $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$. В параграфе 4 мы выяснили, что операторы проекций момента импульса не коммутируют друг с другом [см. формулы (4.17)]. Это означает, что в одном и том же квантовом состоянии все три проекции момента импульса не могут одновременно иметь точные значения¹. Легко убедиться, однако, что оператор квадрата момента импульса (8.5) коммутирует с каждым из операторов $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ (см. упражнение 8.2.):

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (8.8)$$

Таким образом, мы приходим к выводу:

- Общие собственные функции могут иметь лишь пары операторов (\hat{L}^2, \hat{L}_x) , (\hat{L}^2, \hat{L}_y) , (\hat{L}^2, \hat{L}_z) .

Иначе говоря,

- Точные значения в одном и том же квантовом состоянии могут иметь лишь квадрат момента импульса и одна из его проекций².

Так как для оператора \hat{L}_z имеем очень простое выражение (8.3), то удобно выбрать пару (\hat{L}^2, \hat{L}_z) и решать задачу на собственные значения и собственные функции момента импульса в сферических координатах. Ось z обычно называется **осью квантования момента импульса**³. Собственные значения квадрата момента импульса (L^2) и его проекции на ось квантования (L_z) принято записывать в виде

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad L_z = \hbar m, \quad (8.9)$$

где l называется **орбитальным (азимутальным) квантовым числом**, а m — **магнитным квантовым числом**⁴. Таким образом, задача на собственные функции и собственные значения момента импульса сводится к решению двух уравнений

$$\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi, \quad \hat{L}_z \psi = \hbar m \psi \quad (8.10)$$

и определению тех значений квантовых чисел l и m , при которых ψ — однозначная и конечная функция.

Напомним, что операторы (8.3) и (8.6) не содержат радиальной переменной r и производных по этой переменной. Поэтому решения уравнений (8.10) имеют вид

$$\psi_{lm}(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (8.11)$$

¹Единственное исключение — состояния со сферически симметричными волновыми функциями $\Psi(r, t)$, в котором все три проекции момента импульса равны нулю. Только в этом случае мы не приходим в противоречие с соотношением неопределенностей (4.26).

²С учетом предыдущего замечания.

³Отметим, что в качестве оси квантования z можно выбрать *любую* ось в пространстве.

⁴Не путать магнитное квантовое число с массой частицы!

где $R(r)$ — произвольная функция, а функция $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ удовлетворяет двум уравнениям

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad \hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}. \quad (8.12)$$

К счастью, эти уравнения допускают разделение переменных, т. е. их решение можно искать в виде

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{lm}(\vartheta) \Phi_m(\varphi). \quad (8.13)$$

Подставляя это выражение в уравнения (8.12) и вспоминая явный вид операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z в сферических координатах, получаем дифференциальные уравнения с обычными производными (рекомендуем читателю самостоятельно проделать необходимые преобразования):

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta_{lm}}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \Theta_{lm} + l(l+1) \Theta_{lm} = 0, \quad (8.14)$$

$$\frac{d\Phi_m}{d\varphi} = im \Phi_m. \quad (8.15)$$

Второе уравнение выглядит значительно проще и его общее решение легко находится: $\Phi_m(\varphi) = A \exp\{im\varphi\}$, где A — пока произвольная постоянная. Функция $\Phi_m(\varphi)$ должна быть однозначной, т. е. должно выполняться условие

$$\Phi_m(\varphi \pm 2\pi) = \Phi_m(\varphi). \quad (8.16)$$

Вспоминая формулу Эйлера

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x, \quad (8.17)$$

видим, что $\Phi_m(\varphi)$ однозначна только в тех случаях, когда квантовое число m принимает значения

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8.18)$$

Согласно (8.9), это приводит к квантованию проекции момента импульса L_z : она должна быть кратна постоянной Планка \hbar . Собственные функции Φ_m оператора \hat{L}_z удобно выбрать в виде

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (8.19)$$

Тогда выполняются соотношения

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}, \quad (8.20)$$

которые означают, что собственные функции (8.19) образуют ортонормированный набор функций.

Анализ уравнения (8.14) более сложен и мы его не будем проводить. Ограничимся основными выводами. Оказывается, что ненулевые решения этого уравнения, удовлетворяющие условиям конечности и однозначности, существуют только

при *целых положительных* значениях квантового числа l , причем $l \geq |m|$. Функции Θ_{lm} можно выбрать действительными и такими, что они удовлетворяют условию ортогональности

$$\int_0^\pi \Theta_{lm}(\vartheta)\Theta_{l'm}(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \delta_{ll'}, \quad l \neq l'. \quad (8.21)$$

Подведем итоги:

- Собственные значения квадрата момента импульса и его проекции на ось квантования (ось z) определяются формулами (8.9), где квантовые числа l и m принимают значения

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l. \quad (8.22)$$

Для каждого значения орбитального квантового числа l магнитное квантовое число m может иметь $2l + 1$ значение.

- Общие собственные функции оператора квадрата момента импульса \hat{L}^2 и оператора проекции момента импульса \hat{L}_z имеют вид (8.11) и удовлетворяют условиям ортогональности

$$\int_{\Omega} Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (8.23)$$

где $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ — элемент телесного угла и интеграл берется по полному телесному углу.

Напомним читателю, что в сферической системе координат элемент объема записывается в виде

$$dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \equiv r^2 dr d\Omega. \quad (8.24)$$

Полный телесный угол равен

$$\Omega = \int_{\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi. \quad (8.25)$$

Для полноты следовало бы выписать выражения для функций $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, которые в математике называются **сферическими функциями**. Общая формула для них является довольно сложной и в дальнейшем нам не понадобится¹. Приведем явные

¹Подробное рассмотрение сферических функций интересующийся читатель может найти в учебниках по квантовой механике [2, 4].

выражения только для первых нормированных сферических функций:

$$\begin{aligned}
 Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, & Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, & Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \cdot e^{\pm i\varphi}, \\
 Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \vartheta), & Y_{2,\pm 1} &= \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot e^{\pm i\varphi}, \\
 & & Y_{2,\pm 2} &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cdot e^{\pm 2i\varphi}.
 \end{aligned} \tag{8.26}$$

Во приложениях квантовой механики важную роль играет следующее свойство сферических функций. Изменим одновременно знаки координат любой точки пространства x, y, z или, как говорят, выполним **преобразование инверсии**¹

$$x \rightarrow -x, \quad y \rightarrow -y, \quad z \rightarrow -z. \tag{8.27}$$

При этом любая функция (например, волновая функция частицы) $\psi(x, y, z)$ заменяется новой функцией:

$$\psi(x, y, z) \rightarrow \psi'(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z). \tag{8.28}$$

Если в результате преобразования инверсии волновая функция либо не меняется вовсе, либо просто меняет знак, то говорят, что волновая функция (и соответствующее квантовое состояние) обладают определенной **четностью**:

$$\begin{aligned}
 \psi(-x, -y, -z) &= \psi(x, y, z) && \text{— четное состояние,} \\
 \psi(-x, -y, -z) &= -\psi(x, y, z) && \text{— нечетное состояние.}
 \end{aligned} \tag{8.29}$$

Заметим, что суперпозиция только четных (нечетных) состояний снова является четным (нечетным) состоянием, а суперпозиция, в которую одновременно входят четные и нечетные состояния, уже не обладает определенной четностью.

Сферические функции Y_{lm} (т. е. собственные функции \hat{L}^2 и \hat{L}_z) обладают определенной четностью при инверсии координат. Для сферических координат преобразование инверсии (8.27) выглядит так (эти соотношения легко проверить с помощью Рис. 8.1.):

$$r \rightarrow r, \quad \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \tag{8.30}$$

Можно показать, что сферические функции с $l = 0, 2, \dots$ являются четными, а сферические функции с $l = 1, 3, \dots$ — нечетными. Итак,

- Квантовые состояния частицы с четным l — четны, а квантовые состояния с нечетным l — нечетны.

Советуем запомнить это правило, так как оно часто бывает полезным в конкретных задачах.

В заключение сделаем одно замечание, относящееся к формулам (8.9). Величину $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ можно рассматривать как значение модуля вектора момента импульса частицы. Тогда, при фиксированном L , величины $L_z = m\hbar$ есть возможные

¹Преобразование инверсии соответствует тому, что направления осей системы координат меняются на противоположные.

значения проекции вектора момента импульса на ось квантования. С этой точки зрения в квантовой механике максимальное значение проекции момента импульса $\hbar l$ всегда *меньше* значения его модуля. Таким образом, в отличие от классических векторов, *квантовомеханический вектор момента импульса никогда не может быть ориентирован строго вдоль пространственной оси*. Этот неожиданный вывод согласуется, однако, с соотношением неопределенностей. Действительно, если бы существовало такое квантовое состояние частицы, в котором $L_z = L$, то в этом состоянии мы имели бы $L_x = L_y = 0$. Но поскольку операторы проекций момента импульса не коммутируют друг с другом, они не могут иметь определенные значения в одном и том же квантовом состоянии. Поэтому максимальное значение проекции L_z не может быть равно модулю момента импульса L .

8.3. Операторы \hat{L}_+ и \hat{L}_-

При рассмотрении общих вопросов теории момента импульса и в конкретных задачах вместо операторов \hat{L}_x и \hat{L}_y часто бывает удобнее использовать вспомогательные операторы

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (8.31)$$

Ясно, что эти операторы не являются эрмитовыми, поэтому сами по себе они не соответствуют наблюдаемым физическим величинам. Впрочем, эрмитовые операторы проекций момента импульса \hat{L}_x и \hat{L}_y можно выразить через \hat{L}_\pm :

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-). \quad (8.32)$$

Приведем несколько важных соотношений для операторов \hat{L}_\pm . Во-первых, с помощью формул (8.31) и (4.17) легко проверить, что справедливы правила коммутации

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar \hat{L}_+, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar \hat{L}_-, \quad (8.33)$$

которые проще, чем правила коммутации для \hat{L}_x и \hat{L}_y . Отметим также, что оператор \hat{L}_z можно выразить через коммутатор $[\hat{L}_+, \hat{L}_-]$. Прямое вычисление этого коммутатора дает (проверку оставляем читателю в качестве упражнения)

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z. \quad (8.34)$$

Наконец, с помощью формул (8.32) убеждаемся, что оператор квадрата момента импульса (8.5) записывается в виде

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z. \quad (8.35)$$

Основная идея введения операторов \hat{L}_\pm состоит в том, что некоторые полезные соотношения удастся вывести непосредственно из приведенных выше формул, избегая явного использования несколько громоздких выражений (8.4) для операторов \hat{L}_x и \hat{L}_y . В качестве иллюстрации приведем один пример.

Предположим, что волновая функция ψ_m описывает состояние, в котором проекция момента импульса на ось квантования z имеет значение $L_z = \hbar m$, т. е.

$\hat{L}_z \psi_m = \hbar m \psi_m$. Покажем, что функции $\hat{L}_+ \psi_m$ и $\hat{L}_- \psi_m$ с точностью до нормировочного множителя совпадают с волновыми функциями состояний, в которых проекция L_z равна, соответственно, $\hbar(m+1)$ и $\hbar(m-1)$. Ограничимся доказательством этого утверждения для функции $\hat{L}_+ \psi_m$. Аналогичное доказательство для $\hat{L}_- \psi_m$ оставим читателю как упражнение.

Докажем, что $\hat{L}_+ \psi_m$ является собственной функцией оператора \hat{L}_z . С этой целью запишем

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ \psi_m = \left(\hat{L}_+ \hat{L}_z + [\hat{L}_z, \hat{L}_+] \right) \psi_m = \left(\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hbar \hat{L}_+ \right) \psi_m,$$

где было использовано первое из коммутационных соотношений (8.33). Поскольку, по предположению, ψ_m — собственная функция оператора \hat{L}_z , соответствующая собственному значению $\hbar m$, получаем равенство

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ \psi_m = \hbar(m+1) \hat{L}_+ \psi_m, \quad (8.36)$$

которое показывает, что функции $\hat{L}_+ \psi_m$ и ψ_{m+1} пропорциональны друг другу. Совершенно так же доказывается, что функция $\hat{L}_- \psi_m$ пропорциональна ψ_{m-1} . Обычно говорят, что оператор \hat{L}_+ переводит состояние с $L_z = \hbar m$ в состояние с $L_z = \hbar(m+1)$, а оператор \hat{L}_- переводит состояние с $L_z = \hbar m$ в состояние с $L_z = \hbar(m-1)$. Отметим также, что, согласно формулам (8.32), операторы \hat{L}_x и \hat{L}_y преобразуют волновую функцию ψ_m в суперпозиции волновых функций ψ_{m+1} и ψ_{m-1} .

8.4. Орбитальный магнитный момент электрона

Из курса электромагнетизма известно, что при движении заряженных частиц в пространстве происходит перенос заряда, т.е. идет *электрический ток*. Если классическая заряженная частица массы M с зарядом q движется по замкнутой орбите с постоянной скоростью, то она обладает (как замкнутый круговой ток) магнитным моментом $\vec{\mu}$, связанным с ее моментом импульса \vec{L} формулой

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2M} \vec{L}. \quad (8.37)$$

Отношение μ/L называется **гиромагнитным отношением**. Для орбитального движения частиц в классической механике оно равно $|q|/2M$. Магнитный момент — важная физическая величина, так как она определяет энергию частицы в магнитном поле.

В квантовой механике момент импульса частицы описывается оператором \hat{L} , поэтому естественно ввести и оператор магнитного момента $\hat{\mu}$. В атомной физике наибольший интерес представляет магнитный момент электрона ($q = -e$, $M = m_e$), поэтому мы введем $\hat{\mu}$ именно для этого случая. По аналогии с классической формулой (8.37), естественно определить оператор **орбитального магнитного**

момента электрона¹ с помощью соотношения

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \hat{L}. \quad (8.38)$$

Ясно, что собственные функции операторов $\hat{\mu}$ и \hat{L} совпадают. Собственные значения квадрата орбитального магнитного момента электрона μ^2 и его проекции μ_z на ось квантования даются формулами

$$\mu^2 = \mu_B^2 l(l+1), \quad \mu_z = -\mu_B m, \quad (8.39)$$

где величина

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e} = 0,9274 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/Тл} \quad (8.40)$$

называется **магнетоном Бора** и является естественной единицей магнитного момента. Отметим, что для электрона знаки L_z и μ_z в одном и том же квантовом состоянии противоположны, так как заряд электрона имеет отрицательный знак.

Упражнения

8.1. Вывести выражения (8.4) для операторов \hat{L}_x и \hat{L}_y в сферических координатах.

Указание: Частную производную по x (при фиксированных y и z) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta}.$$

Для $\partial/\partial y$ и $\partial/\partial z$ справедливы аналогичные выражения. Частные производные декартовых координат по сферическим легко вычислить, используя формулы

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \cos \vartheta = \frac{z}{r}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x},$$

которые следуют из (8.2). Например,

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{xz}{r^3 \sin \vartheta} = \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y \cos^2 \varphi}{x^2} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta}.$$

После этого нужно воспользоваться явными выражениями (3.39) для \hat{L}_x и \hat{L}_y в декартовых координатах.

8.2. Доказать равенства (8.8).

Указание: Использовать соотношения (4.17) и тождество (4.14).

¹Слово “орбитальный” добавлено не случайно. Электрон обладает также *собственным* или *спиновым* магнитным моментом, который не связан с движением в пространстве (см. раздел 11.5.).

8.3. Проверить условие ортогональности (8.20) для функций (8.19), явно вычислив интеграл.

Указание: Удобно записать произведение $\Phi_m^* \Phi_{m'}$ в виде

$$\Phi_m^* \Phi_{m'} = \frac{1}{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} = \frac{1}{2\pi} \left(\cos[(m-m')\varphi] + i \sin[(m-m')\varphi] \right).$$

8.4. Используя (8.20) и (8.21), проверить условия ортогональности (8.23) для сферических функций.

8.5. Проверить правило четности состояний с различными l , используя явные выражения (8.26) для первых сферических функций.

9. Водородоподобные атомы

В первой же работе Э. Шредингера по волновой механике им были найдены волновые функции стационарных состояний атома с одним электроном и был получен энергетический спектр, который в точности совпал с результатом теории Бора. Это было важным достижением, так как квантование энергии атома естественным образом следовало из общих принципов квантовой механики без введения дополнительного квантового условия, которое в теории Бора используется вместе с классическим уравнением движения электрона.

9.1. Стационарные состояния частицы в центральном поле

Прежде чем приступить непосредственно к задаче об атоме водорода, обсудим общие свойства стационарных состояний частицы, находящейся в центральном силовом поле. Напомним читателю, что силовое поле называется *центральной*, если потенциальная энергия частицы $U(r)$ зависит только от расстояния $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ до силового центра, который расположен в начале системы координат. Сила $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$, действующая на частицу, направлена вдоль прямой, соединяющей частицу с силовым центром. Нас будут интересовать стационарные состояния частицы, т.е. состояния с определенной энергией E . Как мы увидим дальше, именно в этой задаче очень удобно использовать сферические координаты.

Волновая функция стационарного состояния имеет вид

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi, t) = \psi(r, \vartheta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}, \quad (9.1)$$

где ψ является собственной функцией гамильтониана¹

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(r). \quad (9.2)$$

Так как мы собираемся работать в сферической системе координат, то оператор Лапласа ∇^2 нужно записать в сферических координатах. Из математики известно, что

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (9.3)$$

¹В этом разделе масса частицы будет обозначаться буквой μ , чтобы избежать путаницы с магнитным квантовым числом, для которого сохраним обозначение m .

Конечно, это выражение выглядит сложнее, чем оператор Лапласа в декартовых координатах, однако оно обладает одним полезным свойством. Сравнивая формулы (9.3) и (8.6), замечаем, что угловая часть оператора Лапласа с точностью до множителя совпадает с оператором квадрата момента импульса частицы. Поэтому

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}. \quad (9.4)$$

Подстановка этого выражения в (9.5) позволяет записать гамильтониан частицы в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(r). \quad (9.5)$$

Отсюда можно извлечь важные выводы. Напомним еще раз, что операторы квадрата момента импульса (8.6) и проекции момента импульса (8.3) на ось квантования (ось z) не содержат производных по радиальной координате r . Кроме того, напомним, что операторы \hat{L}^2 и \hat{L}_z коммутируют друг с другом. Следовательно, оба эти оператора коммутируют с гамильтонианом (9.5). Итак, для частицы, находящейся в центральном силовом поле, выполняются соотношения

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0. \quad (9.6)$$

Но, как известно из общей теории операторов, изложенной в параграфе 5, если операторы коммутируют друг с другом, то они имеют общую систему собственных функций. Поэтому волновые функции стационарных состояний частицы в центральном поле можно выбрать такими, чтобы они одновременно удовлетворяли уравнениям

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi, \quad \hat{L}_z\psi = \hbar m\psi. \quad (9.7)$$

Собственные значения в двух последних уравнениях, которые уже были исследованы в предыдущем параграфе, мы сразу записали через орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m .

Уравнения (9.7) допускают разделение переменных, т. е. ψ можно искать в виде

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (9.8)$$

где Y_{lm} — сферические функции, удовлетворяющие уравнениям (8.12). Очевидно, что тогда последние два уравнения (9.7) автоматически выполняются.

Из стационарного уравнения Шредингера [первое из уравнений (9.7)] следует уравнение для “радиальной” части волновой функции $R(r)$. Используя выражение (9.5) для гамильтониана, после простых преобразований имеем (проверьте!)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (9.9)$$

Это уравнение можно записать в более простом виде, если сделать подстановку

$$\boxed{R(r) = \frac{\chi(r)}{r}}, \quad (9.10)$$

где $\chi(r)$ — новая неизвестная функция. Подставляя (9.10) в (9.9), приходим к уравнению

$$\boxed{\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0.} \quad (9.11)$$

По форме оно совпадает со стационарным уравнением Шредингера для одномерного движения частицы с “эффeктивной потенциальной энергией”

$$U_{\text{эфф}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (9.12)$$

вид которой зависит от значения квадрата момента импульса частицы. Это обстоятельство часто оказывается полезным для качественного исследования уравнения (9.11). Сделаем еще одно важное замечание. Уровни энергии частицы должны быть найдены из уравнения (9.9) [или, что то же самое, из уравнения (9.11)], если наложить на “радиальную функцию” $R(r)$ дополнительные условия, вытекающие из физической постановки задачи¹. В принципе, допустимые значения энергии могут зависеть от азимутального квантового числа l , т. е. от значения квадрата момента импульса, однако они не будут зависеть от квантового числа m , определяющего значение проекции момента импульса на ось квантования, так как в уравнение (9.9) это квантовое число не входит. Таким образом, уровни энергии частицы в любом центральном силовом поле *вырождены*. Поскольку каждому значению l соответствует $2l + 1$ различных значений m , кратность вырождения уровня энергии при фиксированном квадрате момента импульса равна $2l + 1$, т. е. ему соответствуют $2l + 1$ возможных состояний частицы, отличающихся значением проекции момента импульса на ось квантования. Это вырождение уровней энергии связано со сферической симметрией центрального поля.

Подведем основные итоги нашего обсуждения.

- При движении в *произвольном* центральном силовом поле частица, находясь в стационарном состоянии, имеет определенные значения энергии, квадрата момента импульса и его проекции на ось квантования.
- Уровни энергии частицы в любом центральном поле вырождены по магнитному квантовому числу m . При фиксированном l кратность вырождения уровня энергии равна $2l + 1$.
- Угловая часть волновой функции стационарного состояния совпадает с собственной функцией $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ квадрата момента импульса и его проекции на ось квантования, а радиальная часть $R(r)$ удовлетворяет уравнению (9.9).

¹В частности, всегда требуется, чтобы решение уравнения (9.9) было конечной и однозначной функцией.

По историческим причинам сложилась традиция обозначать состояния с различными значениями орбитального квантового числа l буквами латинского алфавита. Правила соответствия такие:

$$\begin{array}{cccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & s & p & d & f & g & h & i & \dots \end{array} \quad (9.13)$$

Состояние частицы с $l = 0$ называют s -состоянием, состояние с $l = 1$ называется p -состоянием и т. д.

9.2. Спектр энергии водородоподобного атома

Применим теперь результаты исследования стационарных состояний частицы в центральном силовом поле к частному, но важному случаю движения электрона в кулоновском поле атомного ядра. Напомним, что атомы с одним электроном называются **водородоподобными атомами**. К ним относится непосредственно атом водорода, ядро которого имеет заряд $q = e$, а также ионы более тяжелых атомов: однократно ионизованный атом гелия He^+ ($q = 2e$), двукратно ионизованный атом лития Li^{++} ($q = 3e$) и т. д. В общем случае мы должны рассмотреть движение электрона в кулоновском поле точечного положительного заряда $q = Ze$, где Z — порядковый номер элемента в таблице Менделеева. Потенциальная энергия электрона в таком поле имеет вид (в системе единиц СИ)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (9.14)$$

Для упрощения формул введем обозначение

$$q_e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (9.15)$$

Тогда выражение (9.14) для потенциальной энергии запишется так:

$$U(r) = -\frac{Zq_e^2}{r}. \quad (9.16)$$

Мы уже выяснили, что уровни энергии электрона находятся из уравнения (9.9) для радиальной части волновой функции. В данном случае оно имеет вид

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Zq_e^2}{r} \right) R = 0,} \quad (9.17)$$

где, как обычно, m_e — масса электрона. Нас интересуют не произвольные решения уравнения (9.17), а только те, которые имеют физический смысл. Во-первых, функция $R(r)$ должна быть однозначна, непрерывна и должна принимать конечные значения при любых значениях аргумента r . Далее, если волновая функция (9.8) описывает *связанное состояние* электрона в атоме, то $R(r)$ должна стремиться к нулю при $r \rightarrow \infty$.

Как и предыдущем параграфе, где речь шла о произвольном центральном поле, для исследования уравнения (9.17) удобно сделать подстановку (9.10). Тогда,

учитывая явное выражение для потенциальной энергии электрона в кулоновском поле ядра, приходим к уравнению

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Zq_e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (9.18)$$

Математическое исследование этого уравнения проводится примерно так же, как это делалось в разделе 6.3. при решении задачи о квантовом гармоническом осцилляторе. Мы опустим детали этого исследования¹ и перечислим основные выводы.

- Решения $R(r) = \chi(r)/r$, которые описывают связанные состояния электрона в атоме, то есть удовлетворяют условию $R(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, существуют только при значениях энергии $E = E_n$, которые нумеруются целым числом $n \geq (l + 1)$ и даются формулой

$$E_n = -Z^2 \frac{m_e q_e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (9.19)$$

Целое число n называется **главным квантовым числом**. Так как азимутальное квантовое число l принимает значения $0, 1, 2, \dots$, то возможные значения главного квантового числа равны

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (9.20)$$

Вспоминая выражение (9.15), видим, что в случае атома водорода ($Z = 1$) уровни энергии (9.19) точно совпадают с результатом (2.9) теории Бора².

Все уровни энергии (9.19) отрицательны. Это легко понять, если вспомнить, что речь идет о *связанных* состояниях электрона в атоме. В самом деле, использование формулы (9.14) для потенциальной энергии соответствует тому, что нулевой потенциальной энергией обладает *свободный* электрон, находящийся на бесконечном расстоянии от ядра.

- Однозначные, конечные и непрерывные решения уравнения (9.17) существуют при любом значении $E > 0$, т. е. в этом случае спектр энергии *непрерывный*. Квантовые состояния с $E \geq 0$ соответствуют электрону, пролетающему около ядра и снова уходящему на бесконечность.

9.3. Стационарные состояния водородоподобного атома

Итак, для энергий стационарных состояний электрона в водородоподобных атомах квантовая механика дает тот же результат, что и теория Бора. Это уже хорошо, поскольку из формулы (9.19) следует предсказание спектра излучения, который прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Однако, в отличие от теории Бора, квантовая механика дает гораздо больше информации о стационарных состояниях водородоподобного атома. Прежде всего напомним, что

¹Решение уравнения (9.18) подробно рассмотрено, например, в учебниках [2, 4].

²Впрочем, очевидно, что результаты для уровней энергии в квантовой механике и в теории Бора совпадают для любого водородоподобного атома.

координатная часть волновой функции (9.1) стационарного состояния характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m и имеет вид

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (9.21)$$

где квантовые числа принимают значения

$$n = 1, 2, \dots, \quad l = 0, 1, \dots, n - 1, \quad m = -l, -l + 1, \dots, l. \quad (9.22)$$

Таким образом, в каждом стационарном состоянии имеют точные значения *энергия электрона, квадрат момента импульса и его проекция на ось квантования*. Функции Y_{lm} (сферические функции), входящие в выражение (9.21), уже были рассмотрены в предыдущем параграфе. Мы не будем приводить громоздкого общего выражения для радиальных функций $R_{nl}(r)$. Представление о них дает следующая формула:

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-r/nr_B} \cdot \{\text{полином от } r \text{ степени } (n - l - 1)\}, \quad (9.23)$$

где величина

$$r_B = \frac{\hbar^2}{Zm_e q_e^2} \equiv \frac{1}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}}{Z} \quad (9.24)$$

есть **боровский радиус** для водородоподобного атома. Мы уже приводили его значение для атома водорода ($Z = 1$) [см. (2.13)].

Формула (9.19) говорит о том, что энергия электрона в водородоподобном атоме определяется только значением главного квантового числа n . Таким образом,

- Уровни энергии водородоподобного атома вырождены не только по магнитному квантовому числу m (как в любом центральном силовом поле), но и по орбитальному квантовому числу l .

Вырождение уровней энергии по l характерно только для кулоновского поля. Кратность вырождения n -го уровня энергии энергии водородоподобного атома равна (см. упражнение 9.3.):

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (9.25)$$

Не вырожден только **основной уровень энергии**, т. е. уровень с минимальной энергией, которому соответствуют значения квантовых чисел $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$.

Остановимся кратко на вопросе о нормировке волновых функций водородоподобного атома. Для того, чтобы квадрат модуля $|\psi_{nlm}|^2$ имел смысл плотности вероятности, волновая функция (9.21) должна быть нормирована на единицу. В сферических координатах, где элемент объема имеет вид (8.24), условие нормировки гласит:

$$\int |\psi_{nlm}|^2 dV = \int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr \int_\Omega |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1. \quad (9.26)$$

Вспоминая условие (8.23) для сферических функций, получаем условие нормировки для радиальных функций:

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1. \quad (9.27)$$

Приведем выражения для нескольких нормированных радиальных функций:

$$R_{10} = \frac{2 e^{-r/r_B}}{r_B^{3/2}}, \quad R_{20} = \frac{e^{-r/2r_B}}{\sqrt{2} r_B^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right), \quad R_{21} = \frac{r e^{-r/2r_B}}{2\sqrt{6} r_B^{5/2}}, \quad (9.28)$$

где r_B — боровский радиус (9.24). Напомним, что $R_{10}(r)$ соответствует основному состоянию водородоподобного атома. Поэтому нормированная волновая функция основного состояния имеет вид

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = R_{10}(r) Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} e^{-r/r_B}. \quad (9.29)$$

Интегрируя плотность вероятности $|\psi_{nlm}|^2$ по бесконечно тонкому шаровому слою δV_r радиуса r и толщины dr , получим вероятность $dw(r)$ нахождения электрона в этом слое, т.е. вероятность того, что расстояние от электрона до ядра заключено в интервале от r до $r + dr$. Так как интегрирование по слою δV_r фактически сводится к интегрированию по полному телесному углу Ω , то с учетом условия нормировки для сферических функций [см. формулу (8.23)], находим, что

$$dw(r) = r^2 R_{nl}^2(r) dr. \quad (9.30)$$

Таким образом, $\varrho(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$ есть **плотность вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра**. В частности, для основного состояния плотность вероятности имеет вид

$$\varrho(r) = r^2 R_{10}^2(r) = \frac{4r^2}{r_B^3} e^{-2r/r_B}. \quad (9.31)$$

Она показана на Рис. 9.1. Плотность вероятности имеет максимум при $r = r_B$, т.е. боровский радиус совпадает с наиболее вероятным расстоянием электрона до ядра. Легко, однако, проверить прямым вычислением, что среднее расстояние между электроном и ядром $\langle r \rangle$ отличается от боровского радиуса (см. упражнение 9.6.).

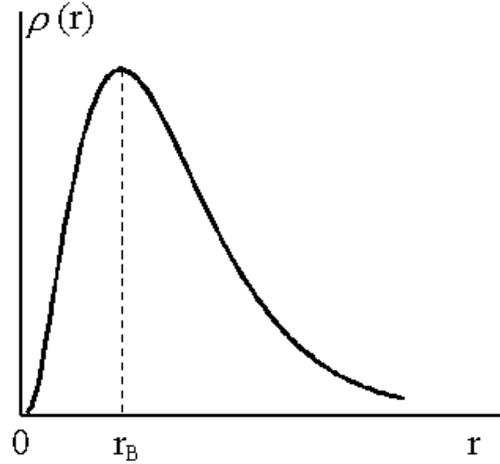


Рис. 9.1.

Упражнения

9.1. Вывести уравнение (9.9) для “радиальной волновой функции” $R(r)$ стационарного состояния частицы в центральном силовом поле.

9.2. Используя выражение (9.16) для потенциальной энергии в кулоновском поле, построить примерные графики “эффективной потенциальной энергии” (9.12) для электрона в водородоподобном атоме в состояниях с $l = 0$ и $l \neq 0$.

9.3. Прямым вычислением суммы проверить формулу (9.25) для кратности вырождения уровней водородоподобного атома.

Указание: Разбить сумму на две и при вычислении $\sum l$ воспользоваться формулой для суммы арифметической прогрессии.

9.4. Проверить, что волновая функция основного состояния водородоподобного атома (9.29) удовлетворяет условию нормировки (9.26).

9.5. С помощью формулы (9.31), показать, что наиболее вероятное расстояние электрона до ядра в основном состоянии равно боровскому радиусу r_B .

Указание: Использовать известное из математики условие максимума функции.

9.6. Вычислить среднее расстояние $\langle r \rangle$ между электроном и ядром в основном состоянии водородоподобного атома.

Указание: Согласно правилам теории вероятностей, среднее расстояние вычисляется по формуле

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r \varrho(r) dr ,$$

где $\varrho(r)$ — плотность вероятности (9.31).

9.7. Изобразить примерные графики зависимости плотности вероятности (9.30) от r для возбужденных состояний водородоподобного атома с $n = 2, l = 0$ ($2s$ -состояние) и с $n = 2, l = 1$ ($2p$ -состояния).

10. Стационарная теория возмущений

К сожалению, стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (10.1)$$

редко удается решить точно. В последнее время развитие компьютерной техники позволило разработать эффективные методы *численного решения* уравнений, в том числе и уравнения Шредингера. Однако часто результаты такого решения бывает трудно осмыслить с физической точки зрения. Поэтому большой интерес представляют методы решения уравнения (10.1), дающие приближенные аналитические выражения для волновых функций стационарных состояний и спектра энергии. Мы рассмотрим один из таких методов, который называется **стационарной теорией возмущений**.

10.1. Матричная форма стационарного уравнения Шредингера

Прежде чем перейти непосредственно к изложению теории возмущений, кратко остановимся на другом представлении уравнения Шредингера (10.1), которое часто оказывается более удобным для практических целей.

Предположим, что $\{\varphi_n(\vec{r})\}$ — некоторая ортонормированная система функций, удовлетворяющих условиям

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \equiv \int \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) dV = \delta_{mn}. \quad (10.2)$$

Кроме того, предположим, что эта система функций является *полной* в том смысле, что любую волновую функцию, в том числе и любое решение уравнение Шредингера (10.1), можно представить в виде ряда

$$\psi = \sum_m a_m \varphi_m \quad (10.3)$$

с некоторыми коэффициентами a_m . Например, в качестве $\{\varphi_m\}$ можно взять систему собственных функций какой-нибудь динамической переменной (см. обсуждение в разделе 5.4.), но это не обязательно.

Подставим выражение (10.3) в уравнение Шредингера (10.1). Так как оператор \hat{H} линейный, получаем

$$\sum_m a_m \hat{H} \varphi_m = E \sum_m a_m \varphi_m. \quad (10.4)$$

Умножим теперь слева обе части этого равенства на функцию φ_n^* , где n — фиксированный индекс, и проинтегрируем по всей области движения частицы. Учитывая условия ортогональности (10.2), приходим к системе уравнений для коэффициентов a_n :

$$\sum_m H_{nm} a_m = E a_n, \quad (10.5)$$

где введены величины

$$H_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{H} \varphi_m dV, \quad (10.6)$$

которые называются **матричными элементами оператора \hat{H} по функциям φ_k** . В дальнейшем матричные элементы операторов по различным наборам функций будут часто встречаться¹, поэтому советуем читателю запомнить структуру выражения (10.6).

Систему однородных уравнений (10.5) для величин a_m можно записать в стандартном виде

$$\sum_m (H_{nm} - E \delta_{nm}) a_m = 0. \quad (10.7)$$

Из математики известно, что система однородных уравнений имеет отличные от нуля решения, только если определитель матрицы, составленной из коэффициентов при неизвестных, обращается в нуль, т. е.

$$|H_{nm} - E \delta_{nm}| = 0. \quad (10.8)$$

¹Матричные элементы A_{nm} оператора \hat{A} принято также обозначать $\langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle$ или просто $\langle n | \hat{A} | m \rangle$. В тех случаях, когда каждый из индексов на самом деле включает несколько квантовых чисел, последнее обозначение оказывается наиболее удобным.

Раскрывая определитель в явном виде, получим уравнение для E , корни которого и определяют собственные значения данного гамильтониана \hat{H} , т. е. спектр энергии стационарных состояний частицы. Подставляя затем каждый из найденных корней в (10.7), можно найти коэффициенты a_m в разложении (10.3) соответствующей собственной волновой функции. Эта схема кажется довольно привлекательной, так как она позволяет избежать решения дифференциальных уравнений. Но ее удастся с успехом применить только тогда, когда отличны от нуля лишь несколько матричных элементов (10.6). В таких случаях уравнение (10.8) является алгебраическим уравнением *конечной* степени для E и дает конечное число собственных значений гамильтониана. В общем случае определитель в левой части уравнения (10.8) содержит *бесконечное число* членов и поэтому система уравнений (10.7) не имеет никакого преимущества перед исходным уравнением Шредингера (10.1), если мы хотим получить *точные* выражения для спектра энергии и собственных функций.

10.2. Теория возмущений для невырожденного энергетического спектра

Отметим, однако, что система уравнений (10.7) оказываются очень полезной в ситуациях, когда гамильтониан \hat{H} можно представить в виде суммы двух операторов

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}, \quad (10.9)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ будем называть **невозмущенным гамильтонианом**, а \hat{W} — **оператором возмущения**, которое считается “малым”. Условие малости возмущения мы установим ниже.

Предположим, что задача на собственные функции и собственные значения невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ *уже решена*, т. е. нам известны волновые функции $\psi_n^{(0)}$ и собственные значения $E_n^{(0)}$, которые связаны соотношениями

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \quad (10.10)$$

Величины $E_n^{(0)}$, нумеруемые индексом n , образуют энергетический спектр невозмущенного гамильтониана, а $\psi_n^{(0)}$ — соответствующие волновые функции невозмущенных стационарных состояний. Идея теории возмущений состоит в том, чтобы искать решения уравнения Шредингера (10.1) в виде последовательных приближений по \hat{W} .

Начнем со случая, когда спектр невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ является *невырожденным*, т. е. каждому собственному значению $E_n^{(0)}$ соответствует *только одна* собственная функция $\psi_n^{(0)}$. Как известно, в этом случае $\psi_n^{(0)}$ образуют ортонормированный набор функций [см. (10.2)]:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle \equiv \int \psi_n^{(0)*} \psi_m^{(0)} dV = \delta_{nm}. \quad (10.11)$$

Кроме того, любую волновую функцию можно представить в виде ряда по функциям $\psi_n^{(0)}$, так как они являются собственными функциями оператора динамической переменной — энергии частицы в отсутствие возмущения. Таким образом, набор

собственных функций невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ можно выбрать в качестве набора $\{\varphi_n\}$, о котором шла речь в предыдущем разделе.

Итак, будем искать решение стационарного уравнения Шредингера в виде

$$\psi = \sum_m a_m \psi_m^{(0)} \quad (10.12)$$

с пока неизвестными коэффициентами a_m . Для этих коэффициентов снова получается система уравнений (10.5), но теперь матричные элементы гамильтониана вычисляются по функциям $\psi^{(0)}$, т. е.

$$H_{nm} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H} \psi_m^{(0)} dV. \quad (10.13)$$

Используя выражение (10.9) для гамильтониана и учитывая уравнения (10.10), находим

$$H_{nm} = E_n^{(0)} \delta_{nm} + W_{nm}, \quad (10.14)$$

где

$$W_{nm} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_m^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)*} \hat{W} \psi_m^{(0)} dV \quad (10.15)$$

— матричные элементы оператора возмущения по собственным функциям невозмущенного гамильтониана. Подставляя выражение (10.14) в (10.7), приходим к системе уравнений

$$(E - E_n^{(0)}) a_n = \sum_m W_{nm} a_m, \quad (10.16)$$

которая устроена так, что ее удобно решать последовательными приближениями. Как уже отмечалось, матричные элементы оператора возмущения W_{nm} считаются малыми величинами. Если вообще пренебречь ими в уравнениях (10.16), то мы получаем решения $E_n = E_n^{(0)}$ — спектр энергии для невозмущенного гамильтониана. При этом нулевое приближение для собственных функций имеет вид $\psi_n = \psi_n^{(0)}$, т. е. в разложении (10.12) каждой такой функции $a_m = \delta_{mn}$.

Естественно ожидать, что малое возмущение приведет к небольшому сдвигу уровней энергии и к малым поправкам к собственным функциям. Эти соображения подсказывают план дальнейших действий.

Зафиксируем номер уровня n и запишем уравнение (10.16) для этого уровня. Энергию $E = E_n$, а также амплитуды a_n и a_m (при $m \neq n$) будем искать в виде разложений

$$\begin{aligned} E &= E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \\ a_n &= 1 + a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \dots, \\ a_m &= a_m^{(1)} + a_m^{(2)} + \dots, \quad (m \neq n), \end{aligned} \quad (10.17)$$

где $E_n^{(1)}$, $a_n^{(1)}$ и $a_m^{(1)}$ — величины первого порядка по возмущению, $E_n^{(2)}$, $a_n^{(2)}$ и $a_m^{(2)}$ — величины второго порядка, и т.д. Теперь подставим разложения (10.17) в (10.16) и для простоты ограничимся членами до второго порядка по возмущению:

$$E_n^{(1)} (1 + a_n^{(1)}) + E_n^{(2)} = W_{nn} (1 + a_n^{(1)}) + \sum_{m \neq n} W_{nm} a_m^{(1)}. \quad (10.18)$$

Приравнивая величины одного порядка малости в (10.18), находим, что

$$E_n^{(1)} = W_{nn}, \quad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} W_{nm} a_m^{(1)}. \quad (10.19)$$

Итак, поправка первого порядка к уровню энергии E_n равна среднему значению оператора возмущения в состоянии $\psi_n^{(0)}$:

$$E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (10.20)$$

Заметим, что в первом приближении теории возмущений уровень энергии $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ можно записать как среднее значение гамильтониана (10.9) с волновой функцией нулевого приближения (проверьте!):

$$E_n = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad \text{— первое приближение.} \quad (10.21)$$

Этой формулой мы в дальнейшем будем неоднократно пользоваться при решении конкретных задач.

Для вычисления $E_n^{(2)}$ требуется найти коэффициенты $a_m^{(1)}$ в формуле (10.18). С этой целью снова обратимся к уравнениям (10.16). Нас интересует уравнение для a_m при $m \neq n$, поэтому запишем¹

$$\begin{aligned} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots) (a_m^{(1)} + a_m^{(2)} + \dots) = \\ = W_{mn} (1 + a_n^{(1)} + \dots) + \sum_{k \neq n} W_{mk} (a_k^{(1)} + \dots). \end{aligned} \quad (10.22)$$

Чтобы найти $a_m^{(1)}$, достаточно оставить лишь члены первого порядка. Это дает

$$a_m^{(1)} = \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq n). \quad (10.23)$$

Теперь поправка второго порядка $E_n^{(2)}$ к уровням энергии [см. (10.19)] записывается как

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{W_{nm} W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (10.24)$$

Матричные элементы оператора возмущения, определяемые формулой (10.15), — комплексные числа. Покажем, однако, что поправка $E_n^{(2)}$ к уровню энергии — действительная величина. Для этого придется вспомнить кое-что из теории операторов. Очевидно, что \hat{W} — эрмитовый оператор, поскольку он входит в гамильтониан (10.9). Поэтому из равенства $\hat{W}^\dagger = \hat{W}$ и свойства (4.6) эрмитовых операторов следует, что матричные элементы (10.15) удовлетворяют соотношениям

$$W_{mn} = W_{nm}^*. \quad (10.25)$$

¹Напомним, что мы ищем поправки к уровню энергии E_n , поэтому во всех уравнениях с $m \neq n$ нужно положить $E = E_n$.

Теперь выражение (10.24) можно представить в форме

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|W_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (10.26)$$

откуда сразу видно, что $E_n^{(2)}$ — действительная величина.

Можно подвести некоторые итоги. Во-первых, мы нашли, что собственные значения гамильтониана (10.9) (т.е. спектр энергии) с точностью до второго порядка по возмущению даются формулой

$$E_n = E_n^{(0)} + W_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|W_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad \text{— второе приближение,} \quad (10.27)$$

где $E_n^{(0)}$ — уровни энергии в отсутствие возмущения.

Далее, вспоминая разложение (10.12) собственных функций полного гамильтониана \hat{H} по собственным функциям невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$ и результат (10.23) для первой поправки к коэффициентам a_m , находим, что собственные функции гамильтониана (10.9) с точностью до членов первого порядка по возмущению имеют вид

$$\psi_n = (1 + a_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \quad (10.28)$$

Величина $a_n^{(1)}$ в первом слагаемом пока остается произвольной. Естественно выбрать ее так, чтобы волновые функции ψ_n были нормированы на единицу: $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$. Составляя скалярное произведение с помощью формулы (10.28) и учитывая условие (10.11) для волновых функций нулевого приближения, получим

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = |1 + a_n^{(1)}|^2 + \sum_{m \neq n} \frac{|W_{nm}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \quad (10.29)$$

Сумма в этом выражении имеет второй порядок по возмущению и в первом приближении, которое мы рассматриваем, ею можно пренебречь. Тогда условие нормировки для ψ_n выполняется, если положить $a_n^{(1)} = 0$. Итак, в первом приближении волновые функции стационарных состояний записываются как

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad \text{— первое приближение.} \quad (10.30)$$

Выражения (10.27) и (10.30) позволяют сформулировать условие применимости теории возмущений. Действительно, для того, чтобы поправки к уровням энергии и собственным функциям были малы, должно выполняться неравенство

$$|W_{nm}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad (10.31)$$

т. е. матричные элементы оператора возмущения \hat{W} должны быть малы по сравнению с разностями невозмущенных уровней энергии.

Действуя по той же схеме, можно найти поправки высших порядков к уровням энергии и волновым функциям стационарных состояний. Ясно, что с ростом порядка приближения математические преобразования и окончательные формулы усложняются. Впрочем, в задачах, где выполняется условие применимости теории возмущений (10.31), обычно вполне достаточно выражений (10.27) и (10.30).

10.3. Теория возмущений для вырожденного энергетического уровня

Предположим теперь, что невозмущенный уровень энергии $E_n^{(0)}$ *вырожден*, т. е. ему соответствуют несколько линейно независимых собственных функций $\psi_{n\alpha}^{(0)}$. Индекс α принимает значения $1, 2, \dots, s$, где s — кратность вырождения уровня. Как уже отмечалось в разделе 5.3., функции $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ всегда можно выбрать такими, чтобы они были нормированы и ортогональны друг к другу:

$$\langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \psi_{n\alpha'}^{(0)} \rangle \equiv \int \psi_{n\alpha}^{(0)*} \psi_{n\alpha'}^{(0)} dV = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (10.32)$$

Ясно, что в случае вырождения невозмущенного уровня формулами (10.27) и (10.30) пользоваться нельзя, так как некоторые из знаменателей обращаются в нуль. Вырождение уровней энергии — довольно частое явление в квантовой механике¹, поэтому имеет смысл обсудить, как применять теорию возмущений к вырожденному уровню.

Грубо говоря, идея состоит в том, чтобы перейти от функций $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ к новым функциям, для которых уже можно применять обычную теорию возмущений. Каждую из новых функций будем искать в виде разложения

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^s a_{\alpha} \psi_{n\alpha}^{(0)}. \quad (10.33)$$

Коэффициенты a_{α} подберем из условия, чтобы та часть системы уравнений (10.7), которая соответствует вырожденному уровню $E_n^{(0)}$, удовлетворялась *точно*. Таким образом, заменяя в (10.7) $n \rightarrow n\alpha$, $m \rightarrow n\alpha'$, приходим к системе уравнений

$$\sum_{\alpha'=1}^s (H_{\alpha\alpha'} - E \delta_{\alpha\alpha'}) a_{\alpha'} = 0, \quad (\alpha = 1, 2, \dots, s), \quad (10.34)$$

где

$$H_{\alpha\alpha'} = \int \psi_{n\alpha}^{(0)*} \hat{H} \psi_{n\alpha'}^{(0)} dV \quad (10.35)$$

— матричные элементы гамильтониана по собственным функциям вырожденного уровня. Система линейных однородных уравнений (10.34) имеет отличные от нуля решения для a_{α} при условии, что определитель матрицы, составленной из

¹В качестве примера напомним читателю, что все уровни энергии водородоподобного атома, за исключением основного уровня, вырождены по квантовым числам l и m .

коэффициентов при неизвестных, обращается в нуль. Таким образом получаем уравнение

$$\boxed{|H_{\alpha\alpha'} - E\delta_{\alpha\alpha'}| = 0,} \quad (10.36)$$

которое называется **секулярным уравнением**¹. Это алгебраическое уравнение s -й степени для E . Его s корней E_{ni} , где $i = 1, 2, \dots, s$, определяют новые уровни энергии вместо вырожденного уровня $E_n^{(0)}$. Говорят, что возмущение “снимает” вырождение и исходный s -кратно вырожденный уровень, вообще говоря, “расщепляется” на s уровней. Если некоторые из корней уравнения (10.36) совпадают, то говорят, что вырождение снимается лишь частично. Ясно, что новая кратность вырождения меньше, чем исходная. Задача о нахождении уровней энергии при частичном снятии вырождения является более сложной и мы здесь этот случай рассматривать не будем (см., например, книгу [4]).

Подставляя каждый из полученных корней уравнения (10.36) в систему уравнений (10.34) и решая ее, можно найти s функций ψ_{ni} вида (10.33), которые в дальнейшем используются для построения теории возмущений. Эти функции часто называются *правильными функциями нулевого приближения*.

В некоторых задачах оказывается, что *недиагональные* матричные элементы оператора возмущения по волновым функциям $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ равны нулю, т. е. $W_{\alpha\alpha'} = 0$, если $\alpha \neq \alpha'$. Очевидно, что в таком случае будут равны нулю недиагональные матричные элементы полного гамильтониана $H_{\alpha\alpha'}$ и, следовательно, секулярное уравнение (10.36) принимает очень простой вид

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) \cdots (H_{ss} - E) = 0, \quad (10.37)$$

так как отличны от нуля только элементы определителя, стоящие на главной диагонали. Все s расщепленных уровней энергии легко находятся:

$$E_{n\alpha} = H_{\alpha\alpha} = E_n^{(0)} + W_{\alpha\alpha} \equiv E_n^{(0)} + \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{W} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle. \quad (10.38)$$

В данном случае сами функции $\psi_{n\alpha}^{(0)}$ являются правильными волновыми функциями нулевого приближения.

10.4. Пример: двукратно вырожденный уровень

Ясно, что в общем случае секулярное уравнение (10.36) может оказаться довольно сложным, если кратность вырождения уровня $E_n^{(0)}$ велика. В качестве простого примера рассмотрим ситуацию, когда уровень энергии $E_n^{(0)}$ для невозмущенного гамильтониана *двукратно вырожден*, т. е. ему соответствуют две взаимно ортогональные и нормированные на единицу волновые функции $\psi_{n1}^{(0)}$ и $\psi_{n2}^{(0)}$. Тогда секулярное уравнение (10.36) сводится к уравнению второго порядка:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = (H_{11} - E)(H_{22} - E) - |H_{12}|^2 = 0, \quad (10.39)$$

¹В переводе на русский язык “secular equation” буквально означает “вековое уравнение”. Этот термин был заимствован из теории возмущений в небесной механике.

где мы учли, что $H_{21} = H_{12}^*$. Решая уравнение (10.39), находим два корня

$$\begin{aligned} E_{n1} &= \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) + \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right], \\ E_{n2} &= \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) - \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right]. \end{aligned} \quad (10.40)$$

Эти формулы можно записать в другом виде, если вспомнить выражение (10.9) для гамильтониана. Так как обе функции $\psi_{n1}^{(0)}$ и $\psi_{n2}^{(0)}$ являются собственными функциями $\hat{H}^{(0)}$ и соответствуют одному и тому же уровню энергии $E_n^{(0)}$, то

$$H_{11} = E_n^{(0)} + W_{11}, \quad H_{22} = E_n^{(0)} + W_{22}, \quad H_{12} = W_{12}. \quad (10.41)$$

Последнее равенство следует из того, что функции $\psi_{n1}^{(0)}$ и $\psi_{n2}^{(0)}$ ортогональны друг к другу. Подстановка выражений (10.41) в (10.40) дает

$$\begin{aligned} E_{n1} &= E_n^{(0)} + \frac{1}{2} \left[(W_{11} + W_{22}) + \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \right], \\ E_{n2} &= E_n^{(0)} + \frac{1}{2} \left[(W_{11} + W_{22}) - \sqrt{(W_{11} - W_{22})^2 + 4|W_{12}|^2} \right]. \end{aligned} \quad (10.42)$$

Эти формулы упрощаются в двух случаях. Во-первых, если среднее значение возмущения в каждом из состояний $\psi_{n1}^{(0)}$ и $\psi_{n2}^{(0)}$ равно нулю, т. е. $W_{11} = W_{22} = 0$, то

$$E_{n1} = E_n^{(0)} + |W_{12}|, \quad E_{n2} = E_n^{(0)} - |W_{12}|, \quad (W_{11} = W_{22} = 0). \quad (10.43)$$

Во-вторых, может оказаться, что матричный элемент W_{12} равен нулю. Тогда из (10.42) находим, что

$$E_{n1} = E_n^{(0)} + W_{11}, \quad E_{n2} = E_n^{(0)} + W_{22}, \quad (W_{12} = 0). \quad (10.44)$$

Эти выражения — частный случай общей формулы (10.38) для расщепления вырожденного уровня, когда равны нулю недиагональные матричные элементы оператора возмущения.

Упражнения

10.1. Получить выражения (10.19) из уравнений (10.18) и (10.22).

10.2. Проверить равенство (10.25). Доказать, что для любого эрмитового оператора \hat{A} справедливо аналогичное равенство $A_{mn} = A_{nm}^*$, где матричные элементы вычисляются по любой системе функций $\{\varphi_n\}$.

10.3. Проверить выражения (10.41) для матричных элементов гамильтониана.

10.4. Используя выражения (10.43) и (10.44) для корней секулярного уравнения, показать, что правильными волновыми функциями нулевого приближения для двукратно вырожденного уровня являются

а) в случае $W_{11} = W_{22} = 0$:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{n1}^{(0)} + \frac{W_{21}}{|W_{12}|} \psi_{n2}^{(0)} \right), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{n1}^{(0)} - \frac{W_{21}}{|W_{12}|} \psi_{n2}^{(0)} \right); \quad (10.45)$$

б) в случае $W_{12} = 0$:

$$\psi_1 = \psi_{n1}^{(0)}, \quad \psi_2 = \psi_{n2}^{(0)}. \quad (10.46)$$

Указание: Из однородных уравнений (10.34) можно найти лишь связь между коэффициентами a_1 и a_2 . Если выразить, например, a_2 через a_1 , то коэффициент a_1 находится затем из условия, чтобы каждая из функций ψ_1 и ψ_2 была нормирована на единицу.

11. Спин микрочастиц

В 1920-30 годы было экспериментально установлено, что электрон, протон и нейтрон обладают моментом импульса, не связанным с их движением в пространстве. Этот момент импульса называется **собственным моментом импульса** или **спином**¹. Гипотеза о существовании у электрона собственного момента импульса была высказана английскими физиками Д. Уленбеком и С. Гаудсмитом в 1925 году для объяснения расщепления энергетических уровней атомов в магнитном поле. В дальнейшем, по мере открытия новых микрочастиц, выяснилось, что большинство из них также обладают спином. Спин — явление чисто квантовое², поэтому наглядные классические модели типа “вращающегося” электрона к спину неприменимы. Спин следует рассматривать как фундаментальное свойство микрочастицы, данное ей “от рождения” подобно массе или электрическому заряду.

11.1. Спиновые состояния электрона

Наличие спина у микрочастиц, прежде всего у электрона, определяет многие важные свойства атомов и молекул и, в конечном счете, многие свойства вещества. Чтобы применить квантовую механику в изучении этих свойств, нужно иметь математическое описание квантовых состояний, связанных со спином, и, кроме того, нужно построить оператор спина. Эта задача облегчается тем, что некоторые формальные свойства спина аналогичны свойствам орбитального момента импульса, хотя между этими динамическими переменными имеются и важные различия.

Как и орбитальный момент импульса \vec{L} , спин — векторная динамическая переменная; обычно спин обозначается символом \vec{S} . Напомним, что собственные значения квадрата орбитального момента импульса и его проекции на произвольную ось квантования (ось z) даются формулами (8.9). Спин квантуется аналогичным образом, т. е. его квадрат S^2 и проекция S_z могут принимать значения

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1), \quad S_z = \hbar m_s, \quad (11.1)$$

где s — **спиновое квантовое число**, а m_s — **спиновое магнитное квантовое число**. В отличие от азимутального квантового числа l , которое определяет L^2 , квантовое число s для данной частицы во всех состояниях имеет одно и то же

¹Термин “спин” происходит от английского слова “spin”, которое означает “веретено” или “вращение”.

²Когда в 1928 году английскому физикау Полло Дираку удалось обобщить квантовую механику на релятивистский случай, оказалось, что наличие спина у микрочастиц неизбежно следует из принципов квантовой теории и теории относительности.

значение. В частности, для электрона, протона и нейтрона $s = 1/2$. Есть частицы, у которых $s = 0$; они называются бесспиновыми. Спином обладают не только элементарные частицы, но и составные частицы, например, атомы или их ядра. У составных частиц спиновое число s может быть как целым, так и полуцелым (скажем, $s = 1$ или $s = 3/2$). Обычно, когда говорят, что частица обладает спином s , имеют в виду значение спинового квантового числа. По этой терминологии электрон имеет спин $1/2$.

Спиновое магнитное квантовое число m_s может принимать значения

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s, \quad (11.2)$$

т.е. всего $2s + 1$ значений. В частности, для частиц со спином $1/2$ проекция спина на ось квантования может принимать только два значения: $S_z = \hbar/2$ или $S_z = -\hbar/2$. В дальнейшем нас прежде всего будет интересовать спин электрона, однако все сказанное относится к любой частице со спином $1/2$.

Раньше мы считали, что квантовое состояние электрона можно описать волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$, зависящей от координат и времени¹. Ясно, что с учетом спина такое описание является неполным, так как нужно еще указать, в каком спиновом состоянии находится электрон. Если зафиксирована некоторая ось квантования (ось z), то электрон может быть обнаружен в одном из двух независимых спиновых состояниях, которые характеризуются значениями магнитного спинового числа $m_s = 1/2$ или $m_s = -1/2$. Таким образом, в общем случае для полного описания состояния электрона требуется задать две волновые функции $\psi_{1/2}(\vec{r}, t)$ и $\psi_{-1/2}(\vec{r}, t)$. Нижний индекс указывает на значение квантового числа m_s . В первом случае $m_s = 1/2$, а во втором $m_s = -1/2$. Иногда для наглядности используют индексы \uparrow и \downarrow и говорят, что $\psi_{1/2} \equiv \psi_{\uparrow}$ — волновая функция электрона со спином, направленным вдоль оси z , а $\psi_{-1/2} \equiv \psi_{\downarrow}$ — волновая функция электрона со спином, направленным противоположно оси z .

Величина $|\psi_{1/2}(\vec{r}, t)|^2 dV$ есть вероятность того, что электрон в момент времени t находится в объеме dV с проекцией спина $S_z = \hbar/2$, а $|\psi_{-1/2}(\vec{r}, t)|^2 dV$ — вероятность обнаружить электрон в объеме dV с проекцией спина $S_z = -\hbar/2$. Таким образом, должно выполняться соотношение

$$\int (|\psi_{1/2}(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_{-1/2}(\vec{r}, t)|^2) dV = 1, \quad (11.3)$$

которое играет роль условия нормировки с учетом двух возможных спиновых состояний электрона.

Вместо того, чтобы каждый раз упоминать о двух независимых волновых функциях $\psi_{1/2}$ и $\psi_{-1/2}$, описывающих квантовое состояние электрона и других частиц со спином $s = 1/2$, удобно объединить эти волновые функции в один математический объект. Это можно сделать, например, если считать, что волновая функция электрона $\psi(\vec{r}, \sigma, t)$ зависит не только от непрерывных переменных — координат x, y, z , но и от дискретной (спиновой) переменной σ , которая принимает всего два

¹В этом параграфе все “обычные” волновые функции мы обозначаем строчной буквой ψ . Заглавная буква Ψ будет использована для нового математического объекта, который вскоре появится.

значения, например, $\sigma = 1/2$ и $\sigma = -1/2$, причем

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, \sigma = 1/2, t) &= \psi_{1/2}(\vec{r}, t), \\ \psi(\vec{r}, \sigma = -1/2, t) &= \psi_{-1/2}(\vec{r}, t).\end{aligned}\tag{11.4}$$

В новых обозначениях условие нормировки (11.3) запишется так:

$$\sum_{\sigma=-1/2}^{1/2} \int dV |\psi(\vec{r}, \sigma, t)|^2 = 1.\tag{11.5}$$

При обсуждении общих вопросов теории часто используют еще более сокращенные обозначения. Введем набор переменных $q = (x, y, z, \sigma)$, включающий координаты электрона и спиновую переменную. Координаты являются непрерывными переменными, а спиновая — дискретной переменной, принимающей всего два значения. Квантовое состояние электрона будет описываться волновой функцией $\psi(q, t)$. Договоримся также, что для функций, зависящих от q , символ $\int \dots dq$ означает интегрирование по непрерывным переменным (координатам) и суммирование по дискретной спиновой переменной. Тогда формулу (11.5) можно записать в очень компактном виде

$$\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1.\tag{11.6}$$

Все сказанное выше легко переносится на частицы со спином $s \neq 1/2$. В общем случае спиновая переменная σ пробегает $2s + 1$ значений. При этом все формулы будут выглядеть совершенно одинаково для частиц с любым значением спина.

Приведем еще одно популярное обозначение для волновой функции электрона (и других частиц со спином $s = 1/2$). Объединим функции $\psi_{1/2}(\vec{r}, t)$ и $\psi_{-1/2}(\vec{r}, t)$ в матрицу, имеющую две строки и один столбец:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_{1/2}(\vec{r}, t) \\ \psi_{-1/2}(\vec{r}, t) \end{pmatrix}.\tag{11.7}$$

В квантовой механике такая двухкомпонентная волновая функция называется **спинором**. Введем также **сопряженный спинор** $\Psi^\dagger(\vec{r}, t)$ — матрицу с одной строкой и двумя столбцами:

$$\Psi^\dagger = (\psi_{1/2}^* \quad \psi_{-1/2}^*).\tag{11.8}$$

Умножая Ψ^\dagger слева Ψ по правилу умножения матриц, получим¹

$$\Psi^\dagger \Psi = |\psi_{1/2}|^2 + |\psi_{-1/2}|^2.$$

Вспоминая соотношение (11.3), видим, что условие нормировки для спинора (11.7) выглядит как

$$\int \Psi^\dagger \Psi dV = 1.\tag{11.9}$$

¹В результате такого умножения получается матрица с одной строкой и одним столбцом, т. е. всего с одним элементом. Матрицу (a) , где a — единственный элемент, принято считать *числом* a .

Заметим, что спинор (11.7) можно записать в виде суммы двух спиноров

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi_{1/2}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{-1/2}(\vec{r}, t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (11.10)$$

Это позволяет рассматривать спиноры

$$\chi_{1/2} \equiv \chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-1/2} \equiv \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (11.11)$$

как **спиновые “волновые функции”**, соответствующие двум возможным значениям проекции спина электрона на ось квантования z .

Следует иметь в виду, что цель введения перечисленных выше обозначений состоит лишь в упрощении формул. В конкретных расчетах все выражения приходится записывать, в конце концов, через волновые функции $\psi_{1/2}$ и $\psi_{-1/2}$.

11.2. Операторы спина

Согласно общим принципам квантовой механики, спину, как динамической переменной, должен соответствовать некоторый векторный оператор спина \hat{S} с проекциями \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z . Главное отличие оператора спина от операторов других динамических переменных, с которыми мы имели дело раньше, состоит в том, что он действует на волновые функции $\psi(\vec{r}, \sigma, t)$, зависящие от *дискретной* спиновой переменной σ . Зависимость волновой функции от координат оператор спина не меняет. В связи с этим обстоятельством мы будем часто опускать аргумент \vec{r} и записывать волновую функцию просто как $\psi(\sigma)$.

С математической точки зрения каждый из операторов \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z преобразует *любую* функцию $\Phi(\sigma)$ дискретной переменной σ в некоторую новую функцию. Например, оператор \hat{S}_x , действуя на $\Phi(\sigma)$ преобразует ее в $\Phi'(\sigma) \equiv (\hat{S}_x \Phi)(\sigma)$, причем каждое значение новой функции $\Phi'(\sigma)$ может зависеть от значений $\Phi(\sigma')$ при всех σ' . Как уже не раз отмечалось, в квантовой механике оператор любой динамической переменной должен быть *линейным* (см. раздел 4.1.). В данном случае операторы проекций спина действуют на функции дискретной переменной, поэтому правила преобразования должны иметь вид

$$\begin{aligned} (\hat{S}_x \Phi)(\sigma) &= \sum_{\sigma'} (S_x)_{\sigma\sigma'} \Phi(\sigma'), \\ (\hat{S}_y \Phi)(\sigma) &= \sum_{\sigma'} (S_y)_{\sigma\sigma'} \Phi(\sigma'), \\ (\hat{S}_z \Phi)(\sigma) &= \sum_{\sigma'} (S_z)_{\sigma\sigma'} \Phi(\sigma'), \end{aligned} \quad (11.12)$$

где $(S_x)_{\sigma\sigma'}$, $(S_y)_{\sigma\sigma'}$, $(S_z)_{\sigma\sigma'}$ — *числовые коэффициенты*, которые не зависят от вида функции Φ . Оставляем читателю в качестве упражнения проверку того, что операторы проекций спина, действие которых определено формулами (11.12), действительно являются линейными операторами, т. е. выполняются соотношения (4.2).

Формулы (11.12) справедливы для произвольного значения спина частицы s . В дальнейшем мы ограничимся случаем $s = 1/2$, поскольку в практических приложениях квантовой механики особую роль играет спин электрона. В этом случае

каждый из операторов \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z характеризуется четырьмя коэффициентами, которые можно записать в виде **матриц операторов спина**

$$(S_k) = \begin{pmatrix} (S_k)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} & (S_k)_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \\ (S_k)_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} & (S_k)_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \quad k = x, y, z. \quad (11.13)$$

По существу, эти матрицы полностью определяют действие операторов \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z на произвольную волновую функцию частицы, поэтому для краткости они сами часто называются операторами спина. Матричная запись особенно удобна при использовании спинорной формы волновой функции (11.7). Легко проверить (см. упражнение 11.2.), что формулы (11.12) эквивалентны равенствам

$$\hat{S}_x \Psi = (S_x) \Psi, \quad \hat{S}_y \Psi = (S_y) \Psi, \quad \hat{S}_z \Psi = (S_z) \Psi, \quad (11.14)$$

где справа стоят выражения, образованные по правилу умножения матриц.

Рассмотрим теперь произведения спиновых операторов. Выясним, например, что означает символ $\hat{S}_x \hat{S}_y$. Применяя дважды формулы (11.12), запишем

$$(\hat{S}_x \hat{S}_y \Phi)(\sigma) = \sum_{\sigma''} (S_x)_{\sigma \sigma''} (\hat{S}_y \Phi)(\sigma'') = \sum_{\sigma', \sigma''} (S_x)_{\sigma \sigma''} (S_y)_{\sigma'' \sigma'} \Phi(\sigma').$$

Отсюда видно, что оператору $\hat{S}_x \hat{S}_y$ соответствует матрица

$$(S_x S_y)_{\sigma \sigma'} = \sum_{\sigma''} (S_x)_{\sigma \sigma''} (S_y)_{\sigma'' \sigma'},$$

которая, по математическому определению, есть произведение матриц (S_x) и (S_y) . Используя это правило, находим, что оператору квадрата спина

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (11.15)$$

соответствует матрица

$$(S^2) = (S_x)^2 + (S_y)^2 + (S_z)^2, \quad (11.16)$$

вид которой легко найти, если, конечно, известны выражения для элементов матриц (S_x) , (S_y) и (S_z) .

Как должно быть известно читателю из курса линейной алгебры, произведение матриц в общем случае зависит от порядка сомножителей. В применении к теории спина это означает, что операторы \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z могут не коммутировать друг с другом. Возникает вопрос о том, каковы коммутаторы для операторов проекций спина. Это очень важный вопрос, так как ответ на него должен определить — могут ли в одном и том же квантовом состоянии электрона или другой частицы все три проекции спина иметь определенные значения. Из весьма общих принципов квантовой механики, которые, к сожалению, мы не сможем здесь обсудить, следует, что операторы проекций спина обязаны удовлетворять точно таким же коммутационным соотношениям, что и проекции орбитального момента импульса \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z (см. формулы (4.17) в разделе 4.3.). Таким образом, при любом s коммутаторы операторов спина имеют вид

$$\boxed{[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y.} \quad (11.17)$$

Между прочим, из них следует, что оператор квадрата спина (11.15) коммутирует с каждым из операторов \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z (см. упражнение 11.3.).

Формулы (11.17) приводят к некоторым соотношениям между элементами матриц спиновых операторов. В сочетании с другими требованиями к операторам спина, они позволяют найти матрицы (S_x) , (S_y) и (S_z) . В важном случае $s = 1/2$ это двухрядные матрицы (11.13). Приведем их в явном виде:

$$\boxed{(S_x) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (S_y) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (S_z) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.} \quad (11.18)$$

Эти матрицы (без множителя $\hbar/2$) называются **матрицами Паули** в честь немецкого физика В. Паули, который внес крупный вклад в теорию спина.

Мы уже выяснили, что произведению спиновых операторов соответствует произведение матриц, поэтому матрицы (11.18) должны удовлетворять точно таким же коммутационным соотношениям (11.17), как и спиновые операторы. Рекомендуем читателю самостоятельно убедиться в этом, непосредственно перемножая матрицы Паули.

Найдем теперь матрицу (11.16), которая соответствует оператору квадрата спина. Вычислим сначала матрицу $(S_x)^2$:

$$(S_x)^2 \equiv (S_x)(S_x) = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Легко проверить, что точно такой же результат дает вычисление матриц $(S_y)^2$ и $(S_z)^2$. Итак, все три матрицы в правой части (11.16) пропорциональны единичной матрице, которая соответствует единичному оператору $\hat{1}$, вообще не меняющему волновую функцию. Мы приходим к заключению, что в случае $s = 1/2$ оператор квадрата спина равен

$$\hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \hat{1}. \quad (11.19)$$

Отсюда вытекает одно важное физическое следствие. Пусть Ψ — произвольный спинор вида (11.7). Тогда мы имеем равенство

$$\hat{S}^2 \Psi = \frac{3\hbar^2}{4} \Psi. \quad (11.20)$$

Оно означает, что оператор \hat{S}^2 имеет *всего одно собственное значение*, равное $3\hbar^2/4$. Иначе говоря, в любом квантовом состоянии частицы с $s = 1/2$ квадрат ее спина точно равен $3\hbar^2/4$. Заметим, что эта величина совпадает с $\hbar^2 s(s+1)$, если $s = 1/2$. Этот вывод согласуется с первой из формул (11.1).

Проверим теперь, что собственные значения оператора \hat{S}_z равны $\pm\hbar/2$. Согласно общим правилам квантовой механики, мы должны рассмотреть уравнение

$$\hat{S}_z \Psi = S_z \Psi, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}, \quad (11.21)$$

где S_z — искомые собственные значения, а $\varphi_1(\vec{r})$ и $\varphi_2(\vec{r})$ — пока неизвестные компоненты спиноров, играющих роль “собственных функций” оператора \hat{S}_z . В развернутом виде уравнение (11.21) выглядит как

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = S_z \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}.$$

После вычисления произведения матриц в левой части мы приходим к двум обычным уравнениям

$$\frac{\hbar}{2} \varphi_1 = S_z \varphi_1, \quad -\frac{\hbar}{2} \varphi_2 = S_z \varphi_2. \quad (11.22)$$

Их анализ довольно прост. Есть только две возможности удовлетворить этим уравнениям. Первая возможность: $S_z = \hbar/2$, φ_1 — произвольная функция координат, $\varphi_2 = 0$. Вторая возможность: $S_z = -\hbar/2$, φ_2 — произвольная функция координат, $\varphi_1 = 0$. Мы видим, что оператор \hat{S}_z имеет всего два собственных значения $\pm\hbar/2$. Им соответствуют спиноры

$$\begin{aligned} \Psi_{\uparrow} &= \begin{pmatrix} \psi_{1/2} \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \psi_{1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & S_z &= \frac{\hbar}{2}, \\ \Psi_{\downarrow} &= \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix} \equiv \psi_{-1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & S_z &= -\frac{\hbar}{2}, \end{aligned} \quad (11.23)$$

где $\psi_{\pm 1/2}(\vec{r})$ — произвольные волновые функции частицы в состояниях с $m_s = \pm 1/2$.

Мы отмечали в предыдущем разделе, что вместо спиноров можно использовать волновые функции, зависящие от координат и дискретной спиновой переменной σ . Тогда формулы (11.23) для собственных функций оператора \hat{S}_z запишутся в виде

$$\psi_{m_s}(\vec{r}, \sigma) = \psi_{m_s}(\vec{r}) \delta_{\sigma, m_s}, \quad m_s = \pm 1/2, \quad (11.24)$$

где δ — символ Кронекера.

В том, что $\psi_{\pm 1/2}(\vec{r})$ — произвольные функции координат, нет ничего странного, так как операторы спина не связаны с движением частицы в пространстве. В частности, эти функции могут быть собственными функциями других динамических переменных, операторы которых коммутируют с операторами спина¹. Например, $\psi_{\pm 1/2}(\vec{r})$ могут быть собственными функциями оператора импульса $\hat{\vec{p}}$. В этом случае они описывают свободное движение частицы и имеют вид

$$\psi_{1/2}(\vec{r}) = \psi_{-1/2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar},$$

где \vec{p} — импульс частицы, V — объем области движения. Таким образом, квантовым состояниям частицы с заданным значением импульса \vec{p} и заданной проекцией

¹К ним относятся все операторы, которые встречались ранее (проверьте!). Особого рассмотрения требует гамильтониан \hat{H} , так как его вид меняется с учетом спина частиц.

спина на ось z (т. е. с заданным значением магнитного спинового числа m_s), соответствуют волновые функции

$$\psi_{\vec{p} m_s}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} \delta_{\sigma, m_s}. \quad (11.25)$$

Произвольную волновую функцию частицы $\psi(\vec{r}, \sigma, t)$ можно представить в виде суперпозиции функций (11.25) с некоторыми комплексными амплитудами вероятности $a_{\vec{p} m_s}(t)$ (см. раздел 5.4.).

Внимательный читатель может задать законный вопрос: “Хорошо, я согласен, что наличие спина заставляет изменить способ описания квантовых состояний частицы, вводя дополнительную спиновую переменную σ в волновую функцию или используя спиноры. Но как быть с рассмотренными ранее задачами, в которых никакой спиновой переменной не вводилось, а состояние частицы задавалось *одной* волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$, зависящей только от координат и времени? На каком основании там ничего не говорилось о спине?”. Ответим. Дело в том, что мы сознательно избегали рассматривать такие воздействия на частицу, которые влияют на ее спин. Поэтому неявно предполагалось, что спиновое состояние частицы *оставалось неизменным*. Если поведение частицы во внешнем поле не зависит от ее спинового состояния, то полную волновую функцию можно записать как произведение $\psi(\vec{r}, \sigma, t) = \psi(\vec{r}, t) \chi(\sigma)$. Координатная часть $\psi(\vec{r}, t)$ не зависит от переменной σ , а спиновая часть волновой функции $\chi(\sigma)$ определяется только начальными условиями. Например, для электрона

$$\chi(\sigma) = c_{1/2} \delta_{\sigma, 1/2} + c_{-1/2} \delta_{\sigma, -1/2}, \quad (11.26)$$

где $c_{1/2}$ и $c_{-1/2}$ — некоторые постоянные комплексные коэффициенты (амплитуды вероятности спиновых состояний с $S_z = \hbar/2$ и $S_z = -\hbar/2$). Нас интересовала лишь координатная волновая функция $\psi(\vec{r}, t)$, поэтому постоянная спиновая часть волновой функции просто не выписывалась явно. Теперь, если это необходимо, в предыдущих параграфах можно восстановить множитель $\chi(\sigma)$ во всех волновых функциях.

Для завершения схемы описания квантовых состояний частицы с учетом спина нам осталось рассмотреть вопрос о вычислении средних значений. Кроме динамических переменных, операторы которых действуют на координатные волновые функции¹, можно построить динамические переменные, операторы которых включают \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z . Простейший пример — сами операторы проекций спина.

Сначала напомним правило вычисления средних значений без учета спина. Если $\hat{A} = A(\hat{r}, \hat{p})$ — оператор динамической переменной, составленный только из операторов координат и импульса, то среднее значение этой динамической переменной в момент времени t дается формулой

$$\langle A \rangle^t = \int \psi^*(\vec{r}, t) (\hat{A}\psi)(\vec{r}, t) dV, \quad (11.27)$$

где $\psi(\vec{r}, t)$ — координатная часть волновой функции, $\hat{A}\psi$ — функция, которая получается из ψ при действии на нее оператора \hat{A} . Как мы видели в разделе 11.1.,

¹К ним относятся операторы вида $\hat{A} = A(\hat{r}, \hat{p})$, составленные из операторов координат и импульса.

квантовое состояние частицы со спином можно задать волновой функцией $\psi(q, t)$, зависящей от составной переменной $q = (\vec{r}, \sigma)$. Поэтому естественным обобщением формулы (11.27) на операторы $\hat{A} = A(\hat{r}, \hat{p}, \hat{S})$ будет выражение

$$\langle A \rangle^t = \int \psi^*(q, t) (\hat{A}\psi)(q, t) dq. \quad (11.28)$$

Напомним, что символ интеграла по q включает интегрирование по координатам и суммирование по спиновой переменной. Действие спиновых операторов на волновую функцию сводится к линейным преобразованиям типа (11.12), поэтому в развернутом виде формула (11.28) выглядит так:

$$\langle A \rangle^t = \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi^*(\vec{r}, \sigma, t) (\hat{A})_{\sigma\sigma'} \psi(\vec{r}, \sigma', t) dV, \quad (11.29)$$

где $(\hat{A})_{\sigma\sigma'}$ — матрица по отношению к спиновым индексам и оператор по отношению к координатной части волновой функции. В качестве иллюстрации запишем выражение для средних значений проекций спина:

$$\langle S_i \rangle^t = \sum_{\sigma, \sigma'} \int \psi^*(\vec{r}, \sigma, t) (S_i)_{\sigma\sigma'} \psi(\vec{r}, \sigma', t) dV, \quad i = x, y, z. \quad (11.30)$$

В случае $s = 1/2$ входящие сюда матрицы спиновых операторов даются формулами (11.18).

Выражения для средних значений принимают более компактный вид, если в качестве волновой функции частицы со спином $s = 1/2$ использовать спинор (11.7). Легко проверить (оставляем это читателю), что в спинорном представлении формула (11.29) для произвольной динамической переменной эквивалентна формуле

$$\langle A \rangle^t = \int \Psi^\dagger \hat{A} \Psi dV. \quad (11.31)$$

Эта запись бывает очень удобна для математических преобразований средних значений, однако для практических вычислений приходится, конечно, все выражения записывать в развернутом виде через компоненты спиноров. Применим, например, формулу (11.31) к проекции оператора спина \hat{S}_x :

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle^t &= \frac{\hbar}{2} \int (\psi_{1/2}^* \ \psi_{-1/2}^*) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1/2} \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix} dV = \\ &= \frac{\hbar}{2} \int (\psi_{1/2}^* \ \psi_{-1/2}^*) \begin{pmatrix} \psi_{-1/2} \\ \psi_{1/2} \end{pmatrix} dV = \frac{\hbar}{2} \int \{ \psi_{1/2}^* \psi_{-1/2} + \psi_{-1/2}^* \psi_{1/2} \} dV. \end{aligned}$$

Вспоминая теперь определение скалярного произведения функций (5.9), получаем

$$\langle S_x \rangle^t = \frac{\hbar}{2} (\langle \psi_{1/2} | \psi_{-1/2} \rangle + \langle \psi_{-1/2} | \psi_{1/2} \rangle) = \hbar \operatorname{Re} (\langle \psi_{1/2} | \psi_{-1/2} \rangle). \quad (11.32)$$

На последнем этапе мы учли свойство (5.11) скалярного произведения функций, согласно которому $\langle \psi_{-1/2} | \psi_{1/2} \rangle = \langle \psi_{1/2} | \psi_{-1/2} \rangle^*$. Если координатные волновые функции $\psi_{1/2}(\vec{r}, t)$ и $\psi_{-1/2}(\vec{r}, t)$ ортогональны, т.е. их скалярное произведение равно нулю, то в таком квантовом состоянии $\langle S_x \rangle = 0$. Предлагаем читателю самостоятельно найти $\langle S_x \rangle$ в случае, когда $\psi_{1/2} = \psi_{-1/2}$ (см. упражнение 11.5.).

11.3. Полный момент импульса частицы со спином

Итак, в квантовой механике имеется два рода момента импульса: орбитальный момент импульса, связанный с движением частицы в пространстве, и собственный (спиновый) момент импульса. Им соответствуют операторы \hat{L} и \hat{S} . Предположим, что некоторый прибор способен измерять момент импульса частицы, например, значения проекции момента импульса на ось z . Поскольку частица может обладать как орбитальным, так и спиновым моментом импульса, возникает естественный вопрос: каковы возможные результаты измерения *полного* момента импульса? Для ответа на этот вопрос нужно решить задачу на собственные функции и собственные значения соответствующего **оператора полного момента**, который обычно обозначается \hat{J} . Ясно, что этот оператор должен быть как-то построен из операторов \hat{L} и \hat{S} . Поскольку все три оператора описывают векторные физические величины, наиболее естественно взять выражение

$$\boxed{\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}.} \quad (11.33)$$

Разумеется, это всего лишь предположение, но оказывается, что все следствия из него согласуются с известными экспериментальными данными.

Некоторые свойства оператора полного момента можно выяснить, опираясь только на формулу (11.33) и общие сведения из алгебры операторов, изложенной в параграфах 4 и 5. Прежде всего отметим, что оператор \hat{J} действует на волновые функции $\psi(\vec{r}, \sigma, t)$, зависящие от координат частицы и от спиновой переменной σ . Так как \hat{L} и \hat{S} действуют на различные переменные волновой функции, то они коммутируют друг с другом, т. е.

$$[\hat{L}_i, \hat{S}_k] = 0, \quad i = x, y, z, \quad k = x, y, z. \quad (11.34)$$

Вспоминая коммутационные соотношения (4.17) и (11.17) для проекций операторов орбитального и спинового моментов, легко проверить (оставляем это читателю), что коммутационные соотношения для проекций полного момента имеют аналогичный вид:

$$\boxed{[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y.} \quad (11.35)$$

Обсудим теперь вопрос о собственных значениях и собственных функциях оператора полного момента частицы со спином. Так как операторы \hat{J}_x , \hat{J}_y и \hat{J}_z не коммутируют друг с другом, то в одном квантовом состоянии все три проекции момента не могут иметь точно определенные значения. С другой стороны, с помощью формул (11.35) можно убедиться, что оператор квадрата момента

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (11.36)$$

коммутирует с каждым из операторов \hat{J}_x , \hat{J}_y и \hat{J}_z . Таким образом, общие собственные функции имеет оператор \hat{J}^2 и оператор одной из проекций, например,

оператор \hat{J}_z , где ось z выбрана в качестве оси квантования полного момента. Читатель заметил, конечно, что здесь ситуация точно такая же, как для орбитального и спинового моментов. Это не случайно, поскольку все дело в коммутационных соотношениях, которые одинаковы для операторов \hat{J} , \hat{L} и \hat{S} .

Итак, волновые функции состояний, в которых квадрат полного момента частицы и его проекция на ось квантования (ось z) имеют точные значения, являются решениями уравнений

$$\hat{J}^2 \psi = J^2 \psi, \quad \hat{J}_z \psi = J_z \psi, \quad (11.37)$$

где J^2 и J_z — собственные значения квадрата момента и его проекции. По аналогии с орбитальным и спиновым моментами, эти собственные значения записываются через квантовые числа j и m_j , которые определяются формулами

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad J_z = \hbar m_j. \quad (11.38)$$

Уравнения (11.37) удобно рассматривать в сферической системе координат, так как операторы \hat{J}^2 и \hat{J}_z действуют на спиновую переменную σ волновых функций и на угловые переменные ϑ , φ , но не действуют на радиальную переменную r . Поэтому можно считать, что в уравнениях (11.37) $\psi = \psi(\vartheta, \varphi, \sigma)$.

Прежде чем продолжить обсуждение уравнений (11.37), отметим одно важное обстоятельство. С помощью выражения (11.33) оператор квадрата полного момента записывается в таком виде:

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J} \cdot \hat{J} = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}. \quad (11.39)$$

Отсюда следует, что \hat{J}^2 коммутирует с оператором \hat{L}^2 . Действительно, \hat{L}^2 коммутирует с первыми двумя операторами; это очевидно. Кроме того, мы знаем, что \hat{L}^2 коммутирует с \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z . Поэтому он коммутирует и с последним оператором в (11.39).

Заметим также, что $[\hat{L}^2, \hat{J}_z] = 0$, поскольку \hat{L}^2 коммутирует с каждым слагаемым в выражении $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$. Таким образом, три оператора \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{L}^2 коммутируют друг с другом и, следовательно, они имеют общую систему собственных функций. Иначе говоря, волновые функции $\psi_{l_j m_j}$, которые являются решениями уравнений (11.37), можно выбрать такими, что будут одновременно выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{l_j m_j} &= \hbar^2 l(l+1) \psi_{l_j m_j}, \\ \hat{J}^2 \psi_{l_j m_j} &= \hbar^2 j(j+1) \psi_{l_j m_j}, \\ \hat{J}_z \psi_{l_j m_j} &= \hbar m_j \psi_{l_j m_j}, \end{aligned} \quad (11.40)$$

где собственные значения оператора квадрата орбитального момента импульса выражены через квантовое число l , которое, как известно, может принимать значения $0, 1, 2, \dots$. Физический смысл соотношений (11.40) состоит в том, что существует набор квантовых состояний с волновыми функциями $\psi_{l_j m_j}(\vec{r}, \sigma)$, в которых квадрат орбитального момента импульса частицы, квадрат полного момента и его проекция на произвольную ось квантования z имеют точные значения. Легко проверить, что \hat{S}^2 также коммутирует со всеми тремя операторами \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{L}^2 , однако \hat{S}^2 пропорционален единичному оператору и поэтому никаких дополнительных

возможных квантовых состояний, отличных от $\psi_{l_j m_j}(\vec{r}, \sigma)$, в связи с этим не возникает¹. Что касается операторов проекций спина и орбитального момента, то они не коммутируют с операторами \hat{J}^2 и \hat{J}_z (проверьте!).

Мы не будем останавливаться на математическом исследовании уравнений (11.40), позволяющем найти возможные значения квантовых чисел j и m_j и соответствующие волновые функции $\psi_{l_j m_j}$, так как в дальнейшем явный вид этих функций нам не понадобится. При необходимости их можно найти в книгах по квантовой механике (см., например, [2, 4]). Приведем лишь значения новых квантовых чисел j и m_j , которые определяют спектр квадрата полного момента и его проекции на ось z . При заданном l , квантовое число j может принимать значения

$$j = |l - s|, |l - s + 1|, \dots, l + s, \quad (11.41)$$

где s — спиновое квантовое число, которое для одной частицы имеет фиксированное значение (например, для электрона $s = 1/2$). При каждом заданном j , квантовое число m_j может принимать значения

$$m_j = -j, -j + 1, \dots, j. \quad (11.42)$$

Всего имеется $2j + 1$ состояний с различными значениями проекции J_z .

В качестве иллюстрации найдем возможные значения квадрата полного момента и его проекции для электрона ($s = 1/2$). Начнем с состояний с $l = 0$, в которых орбитальный момент импульса равен нулю. В этом случае, согласно формуле (11.41), имеется только одна возможность: $j = 1/2$. Квантовое число m_j может принимать два значения $-1/2$ или $1/2$, которые соответствуют двум значениям проекции полного момента электрона: $J_z = -\hbar/2$ и $J_z = \hbar/2$. С физической точки зрения это означает, что в состоянии с нулевым орбитальным моментом импульса полный момент электрона совпадает с его спиновым моментом. Для состояний с $l \geq 1$ квантовое число j может принимать два значения: $j = l \pm 1/2$. Если, например, $l = 1$, то возможные значения j таковы: $j = 1/2$ и $j = 3/2$. Иногда для наглядности говорят, что в первом состоянии орбитальный и спиновый моменты электрона “направлены в противоположные стороны”, а во втором состоянии они “параллельны”. Отметим, однако, что к любым подобным аналогиям следует относиться с осторожностью, так как “сложение” квантовых моментов нельзя представлять себе как сложение обычных векторов. Приведем простой пример, показывающий, что в квантовой механике “классическая интуиция” нередко подводит. Предположим, что спиновое число частицы s равно единице. Тогда в состоянии с $l = 1$ квантовое число j может иметь значения $j = 0$, $j = 1$, $j = 2$. Если первое и третье состояния можно представить себе как состояния, в которых орбитальный и спиновый момент “параллельны” или “антипараллельны”, то для состояния с $j = 1$ такой наглядной картины нет.

Остановимся теперь на одном вопросе, который часто приводит к недоразумениям при первом знакомстве с правилами сложения моментов в квантовой механике. Заметим, что имеется два различных набора волновых функций, которые можно использовать для характеристики возможных квантовых состояний частицы со спиновым и орбитальным моментами. Один набор состоит из функций $\psi_{l_j m_j}$.

¹Во всех квантовых состояниях квадрат спина частицы S^2 равен $\hbar^2 s(s + 1)$.

Они являются собственными функциями операторов \hat{L}^2 , \hat{J}^2 и \hat{J}_z . Однако мы можем использовать и другой набор волновых функций ψ_{lmm_s} , которые являются собственными функциями трех коммутирующих друг с другом операторов: \hat{L}^2 , \hat{L}_z и \hat{S}_z . Эти волновые функции описывают квантовые состояния, в которых одновременно имеют точные значения квадрат орбитального момента импульса, его проекция на ось квантования и проекция спинового момента на ту же ось. Явное выражение для функции ψ_{lmm_s} имеет вид

$$\psi_{lmm_s}(\vartheta, \varphi, \sigma) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (11.43)$$

где Y_{lm} — сферическая функция, а

$$\chi_{m_s}(\sigma) = \delta_{\sigma, m_s} \quad (11.44)$$

— спиновая “волновая функция” состояния с проекцией спина $S_z = \hbar m_s$. В случае $s = 1/2$ ее можно также представить в виде одного из спиноров (11.11).

Возникает вопрос: какой же из двух наборов волновых функций, $\{\psi_{l_j m_j}\}$ или $\{\psi_{lmm_s}\}$, является “правильным”? Ответ кажется на первый взгляд парадоксальным: оба набора “правильные” в том смысле, что *любую* волновую функцию частицы можно представить как суперпозицию функций $\psi_{l_j m_j}$ или как суперпозицию функций ψ_{lmm_s} . Нетрудно сообразить, что для этого нужно, чтобы функции из обоих наборов были связаны друг с другом линейными соотношениями. Действительно, можно доказать, что

$$\psi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, \sigma) = \sum_{m, m_s} C_{jm_j; mm_s} \psi_{lmm_s}(\vartheta, \varphi, \sigma), \quad (11.45)$$

где $C_{jm_j; mm_s}$ — некоторые постоянные коэффициенты¹. Мы видим, что каждое из квантовых состояний $\psi_{l_j m_j}$ с точно определенной проекцией полного момента есть суперпозиция состояний с различными значениями проекций орбитального и спинового моментов. Хотя в состояниях $\psi_{l_j m_j}$ каждая из динамических переменных L_z и S_z имеет квантовую неопределенность, легко доказать, что три квантовые числа m_j , m и m_s всегда связаны соотношением $m_j = m + m_s$. Действительно, подействуем на обе части равенства (11.45) оператором \hat{J}_z . Так как $\psi_{l_j m_j}$ — собственная функция этого оператора, то в левой части получим функцию $\hbar m_j \psi_{l_j m_j}$. Чтобы найти результат действия оператора \hat{J}_z на функции, стоящие в правой части (11.45), воспользуемся формулой $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$, которая следует из определения (11.33) оператора полного момента. Волновые функции ψ_{lmm_s} являются собственными функциями \hat{L}_z и \hat{S}_z , поэтому (после сокращения на \hbar) приходим к равенству

$$m_j \psi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, \sigma) = \sum_{m, m_s} (m + m_s) C_{jm_j; mm_s} \psi_{lmm_s}(\vartheta, \varphi, \sigma).$$

¹Значения этих коэффициентов зависят не только от выписанных индексов, но и от квантовых чисел l и s . Таблицы для $C_{jm_j; mm_s}$ приводятся в книгах по квантовой механике (см., например, [2]).

Сравнивая его с (11.45), видим, что эти два равенства не противоречат друг другу, если коэффициенты $C_{jm_j; mm_s}$ отличны от нуля только в случае, когда $m_s + m = m_j$. Таким образом, в формуле (11.45) одна из сумм снимается и, с учетом выражения (11.43), получаем

$$\psi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, \sigma) = \sum_{m_s} C_{jm_j; m_j - m_s, m_s} Y_{l, m_j - m_s}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma). \quad (11.46)$$

Для иллюстрации рассмотрим электрон ($s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$), находящийся с p -состоянии ($l = 1$). Как мы уже выяснили, квантовое число j может при этом принимать значения $j = 1/2$ и $j = 3/2$. Ограничимся состояниями с $j = 1/2$, для которых $m_j = \pm 1/2$. Тогда из формулы (11.46) находим, что

$$\begin{aligned} \psi_{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi, \sigma) &= C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 0\frac{1}{2}} Y_{10} \chi_{\frac{1}{2}} + C_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}; 1, -\frac{1}{2}} Y_{11} \chi_{-\frac{1}{2}}, \\ \psi_{1\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi, \sigma) &= C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; -1, \frac{1}{2}} Y_{1, -1} \chi_{\frac{1}{2}} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}} Y_{10} \chi_{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (11.47)$$

Ради краткости мы не выписали аргументы сферических функций $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ и спиновых функций $\chi_{m_s}(\sigma)$. В качестве упражнения предлагаем читателю записать аналогичные формулы для волновых функций $\psi_{1\frac{3}{2}m_j}(\vartheta, \varphi, \sigma)$.

11.4. Стационарные состояния водородоподобного атома с учетом спина электрона

При изучении стационарных состояний водородоподобного атома в разделе 9.2 не учитывался спин электрона. Интересно выяснить, как влияет наличие спина у электрона на значения уровней энергии (9.19). Мы уже отмечали, что спин — явление релятивистское, поэтому последовательная квантовая теория водородоподобного атома должна быть основана на релятивистском обобщении уравнения Шредингера. Такое обобщение было получено Полем Дираком в 1928 году. Уравнение Дирака гораздо сложнее, чем уравнение Шредингера и его исследование выходит за рамки излагаемого здесь элементарного курса. Поэтому мы ограничимся некоторыми основными результатами этого исследования, которые важны для качественного понимания строения атома и его свойств.

Хотя полное уравнение Дирака является весьма сложным, применение его к теории атома облегчается тем обстоятельством, что средняя скорость движения электрона v мала по сравнению со скоростью света c и, следовательно, релятивистские поправки к спектру энергии (9.19) малы. Это позволяет учесть их методами теории возмущений, изложенной в параграфе 10. Предварительно нужно, конечно, построить гамильтониан электрона, пригодный для применения теории возмущений. Анализ уравнения Дирака показывает, что с точностью до членов порядка $(v/c)^2$ гамильтониан электрона в водородоподобном атоме есть сумма операторов

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + W(r) + \hat{W}_{\text{сп-орб}}, \quad (11.48)$$

где

$$\hat{H}^{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{Zq_e^2}{r} \quad (11.49)$$

— гамильтониан без учета релятивистских эффектов¹. Только эта часть гамильтониана и использовалась в разделе 9.2. Функция $W(r)$, явный вид которой мы не будем приводить, представляет собой поправку к кулоновскому полю ядра и качественно не меняет структуру уровней. Более интересен последний оператор в гамильтониане (11.48). Он называется оператором **спин-орбитального взаимодействия** и дается формулой

$$\hat{W}_{\text{сп-орб}} = \frac{Zq_e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \left(\hat{S} \cdot \hat{L} \right). \quad (11.50)$$

Видно, этот оператор изменяет спиновое состояние электрона.

Приведенных сведений достаточно, чтобы понять основные свойства стационарных состояний водородоподобного атома, который описывается гамильтонианом (11.48). Читатель уже должен знать, что при изучении стационарных состояний важно выяснить, операторы каких динамических переменных коммутируют с гамильтонианом, так как в стационарном состоянии эти динамические переменные имеют определенные значения одновременно с энергией. Невозмущенный гамильтониан (11.49) описывает движение электрона в центральном кулоновском поле ядра. Как мы выяснили в параграфе 9, его удобно записывать в сферической системе координат. Согласно формуле (9.5), имеем

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{Zq_e^2}{r}. \quad (11.51)$$

Напомним, что $\hat{H}^{(0)}$ коммутирует с операторами \hat{L}^2 и \hat{L}_z , поэтому волновые функции невозмущенных стационарных состояний характеризуются квантовыми числами l и m , определяющими значения квадрата орбитального момента импульса электрона и его проекции на ось квантования z . При решении уравнения для радиальной части волновой функции возникает еще одно (главное) квантовое число n , определяющее значения энергии атома [см. формулу (9.19)]. Поскольку мы собираемся применять теорию возмущений, эти собственные значения оператора $\hat{H}^{(0)}$ обозначим стандартным образом:

$$E_n^{(0)} = -Z^2 \frac{m_e q_e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (11.52)$$

Волновые функции невозмущенных стационарных состояний даются формулой (9.21). В рассматриваемом случае мы учитываем еще одну степень свободы электрона — спин. Очевидно, что операторы \hat{S}^2 и \hat{S}_z коммутируют с гамильтонианом $\hat{H}^{(0)}$, поэтому невозмущенные стационарные состояния электрона должны характеризоваться также соответствующими квантовыми числами s и m_s . Для электрона во всех состояниях $s = 1/2$, так что нужно лишь указать значение магнитного спинового числа m_s , которое определяет проекцию спина на ось z . Итак, волновые функции невозмущенных стационарных состояний водородоподобного атома с учетом спина электрона имеют вид

$$\psi_{nlmm_s}^{(0)}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma). \quad (11.53)$$

¹В формуле (11.49) m_e — масса электрона, а при записи потенциальной энергии в кулоновском поле ядра использовано сокращенное обозначение (9.15).

Напомним, что невозмущенные уровни (11.52), за исключением основного уровня с $n = 1$, вырождены по квантовым числам l и m ; кратность вырождения равна n^2 . С учетом спина электрона кратность вырождения равна $2n^2$, так как спиновое магнитное число может принимать два значения $m_s = \pm 1/2$. Заметим, что и основной уровень двукратно вырожден по значению проекции спина электрона.

В принципе, теперь для расчета спектра энергии атома можно применить теорию возмущений по операторам W и $\hat{W}_{\text{сп-орб}}$ в гамильтониане (11.48). Поскольку невозмущенные уровни энергии вырождены, нужно воспользоваться методом, изложенным в разделе 10.3. Этот путь, однако, является очень сложным из-за большой кратности вырождения уровней (11.52), особенно при больших n . Поэтому мы кратко изложим другой, значительно более простой, способ приближенного вычисления спектра энергии. Он основан на некоторых особенностях гамильтониана (11.48), позволяющих “угадать” структуру его собственных функций.

Попробуем выяснить, какими квантовыми числами будут характеризоваться собственные функции гамильтониана (11.48). Основная проблема связана с оператором спин-орбитального взаимодействия (11.50), поскольку $W(r)$, как уже говорилось, дает поправку в потенциальную энергию электрона, которая по-прежнему зависит лишь от радиальной переменной r , т. е. поле, в котором движется электрон, остается центральным. Итак, займемся оператором спин-орбитального взаимодействия. Из формулы (11.39) находим, что

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \quad (11.54)$$

Подставляя это выражение в (11.50), получаем

$$\hat{W}_{\text{сп-орб}} = \frac{Zq_e^2}{4m_e^2 c^2 r^3} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \quad (11.55)$$

Такая запись позволяет доказать важные свойства гамильтониана (11.48) (см. упражнение 11.6.):

$$[\hat{J}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{H}] = 0. \quad (11.56)$$

Отсюда следует, что в стационарных состояниях одновременно с энергией атома имеют точные значения квадрат полного момента импульса электрона, его проекция на ось квантования z и квадрат орбитального момента импульса. Иначе говоря, собственные функции гамильтониана (11.48) будут также собственными функциями \hat{J}^2 , \hat{J}_z и \hat{L}^2 . Поэтому решение стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ можно искать в виде

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R(r) \psi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, \sigma), \quad (11.57)$$

где функции $\psi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, \sigma)$ даются формулой (11.46). Заметим, что тогда уравнения

$$\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 j(j+1) \psi, \quad \hat{J}_z \psi = \hbar m_j \psi, \quad \hat{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi \quad (11.58)$$

удовлетворяются *точно*, и теорию возмущений нужно применять лишь при решении уравнения для радиальной части волновой функции¹. Если пренебречь W и

¹Мы оставляем читателю проверку того, что при подстановке функции (11.57) в стационарное уравнение Шредингера переменные разделяются и для радиальной части волновой функции $R(r)$ получается замкнутое уравнение (см. упражнение 11.7.).

$\hat{W}_{\text{сп-орб}}$ в гамильтониане (11.48), то в качестве нулевого приближения для возможных радиальных функций мы получим функции $R_{nl}(r)$, которые рассматривались в разделе 9.3., а для уровней энергии — нулевое приближение (11.52). Таким образом, для вычисления поправки к уровням энергии в качестве волновых функций нулевого приближения разумно использовать не набор (11.53), а функции

$$\psi_{nljm_j}^{(0)}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R_{nl}(r) \psi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, \sigma). \quad (11.59)$$

Эти функции нормированы на единицу и ортогональны друг к другу, если у них отличается хотя бы один из индексов. Кроме того, они являются собственными функциями гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$. Наконец, легко проверить, что недиагональные матричные элементы операторов W и $\hat{W}_{\text{сп-орб}}$ по этим функциям равны нулю (оставляем проверку читателю). Тогда, как было показано в разделе 10.3., первая поправка к уровням энергии равна диагональному матричному элементу оператора возмущения по волновым функциям нулевого приближения, т. е. в данном случае имеем¹

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_{nljm_j}^{(0)} | (W + \hat{W}_{\text{сп-орб}}) | \psi_{nljm_j}^{(0)} \rangle. \quad (11.60)$$

Можно ли реально вычислить эту поправку? На первый взгляд кажется, что это чрезвычайно трудная задача, так как требуется вычислить тройной интеграл по переменным r , ϑ и φ , а также сложные суммы по спиновым переменным, которые возникают при действии оператора спин-орбитального взаимодействия (11.55) на волновые функции (11.46). Покажем, однако, что вычисление матричного элемента (11.60) сводится к относительно простым одномерным интегралам. Все дело в удачном выборе волновых функций нулевого приближения (11.59). Хотя мы не знаем явного вида функций (11.46), но зато мы знаем, что они являются собственными функциями операторов \hat{J}^2 и \hat{L}^2 . Кроме того, оператор \hat{S}^2 пропорционален единичному оператору; для электрона $\hat{S}^2 = (3\hbar^2/4)\hat{1}$. Поэтому действие оператора спин-орбитального взаимодействия на волновые функции нулевого приближения (11.59) дает

$$\hat{W}_{\text{сп-орб}} \psi_{nljm_j}^{(0)} = W_{\text{сп-орб}}(r) \psi_{nljm_j}^{(0)},$$

где введена функция радиальной переменной

$$W_{\text{сп-орб}}(r) = \frac{Z\hbar^2 q_e^2}{4m_e^2 c^2 r^3} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (11.61)$$

Предполагая, как обычно, что функции, зависящие от ϑ и φ , нормированы на единицу при интегрировании по телесному углу, нетрудно проверить, что формула (11.60) принимает вид

$$E_n^{(1)} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) (W(r) + W_{\text{сп-орб}}(r)) r^2 dr. \quad (11.62)$$

Радиальные функции водородоподобного атома $R_{nl}(r)$ хорошо известны, так что задача сводится к явному вычислению интегралов по r , которые удается вычислить

¹Для матричного элемента мы используем обозначение, приведенное в сноске на стр. 95.

точно. Мы не будем этим заниматься, а приведем лишь окончательный результат:

$$E_n^{(1)} = \frac{Z^2 \alpha^2}{n} E_n^{(0)} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (11.63)$$

Здесь $E_n^{(0)}$ — значения уровней энергии в нулевом приближении [см. (11.52)], а α — безразмерная постоянная:

$$\alpha = \frac{q_e^2}{\hbar c} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (11.64)$$

Итак, с точностью до первой релятивистской поправки уровни энергии водородоподобного атома даются формулой

$$E_{nj} = E_n^{(0)} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (11.65)$$

Этот результат довольно интересен и его стоит обсудить. Во-первых, видно, что с учетом релятивистских эффектов вырожденный уровень энергии $E_n^{(0)}$ расщепляется на несколько уровней, так как энергия зависит не только от главного квантового числа n , но и от квантового числа j , определяющего значение квадрата полного момента импульса электрона. Впрочем, в разделе 10.3. уже отмечалось, что расщепление вырожденного уровня под действием возмущения — типичное явление в квантовой механике. Несколько неожиданным является тот факт, что энергия стационарного состояния не зависит от орбитального квантового числа l , хотя подынтегральная функция в формуле (11.62) зависит от него¹. Таким образом, спектр энергии водородоподобного атома остается вырожденным и при учете релятивистских эффектов. Для электрона квантовое число j принимает значения $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, причем при заданном j орбитальное квантовое число может иметь одно из двух значений: $l = j \pm 1/2$. Оба эти состояния соответствуют вырожденному уровню энергии. Имеется также вырождение уровней и по квантовому числу m_j , которое определяет значение проекции полного момента электрона на ось квантования. Это вырождение, однако, не является “случайным”; оно отражает сферическую симметрию кулоновского поля ядра.

Опишем кратко систему стационарных состояний водородоподобного атома с учетом спина электрона. В атомной физике стационарное состояние любой частицы в центральном поле принято обозначать символом nl_j , где вместо n и j указываются конкретные значения этих квантовых чисел, а для орбитального квантового числа используются правила (9.13). Как видно из выражения (11.65), энергия уровней по-прежнему зависит в основном от главного квантового числа n ; выражение в квадратных скобках близко к единице, так как $\alpha^2 \ll 1$. Поэтому состояния электрона располагаются по значениям энергии следующим образом:

$$1s_{1/2}; \quad \underline{2s_{1/2}, 2p_{1/2}}, \quad 2p_{3/2}; \quad \underline{3s_{1/2}, 3p_{1/2}}, \quad \underline{3p_{3/2}, 3d_{3/2}}, \quad 3d_{5/2}; \quad \dots$$

—> энергия состояний. (11.66)

¹Спектр энергии, который получается в результате *точного* решения релятивистского уравнения Дирака, также не зависит от l .

Подчеркнуты пары состояний с одинаковой энергией. Совокупность уровней с одинаковым значением главного квантового числа n называется **тонкой структурой**. Разность значений энергии уровней внутри тонкой структуры мала по сравнению с разностью $E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}$ благодаря малому значению постоянной α [см. (11.64)], которая называется **постоянной тонкой структуры**. Тем не менее, наличие тонкой структуры удастся обнаружить с помощью оптических измерений.

В качестве примера рассмотрим головную линию серии Бальмера в спектре излучения водорода. Она возникает в результате излучения фотона электроном при его переходе с уровня с $n = 3$ на уровень с $n = 2$. Поскольку задание только главного квантового числа еще не определяет полностью квантовое состояние электрона, возникает вопрос: между какими состояниями, показанными на схеме (11.66), возможны переходы? Для ответа на это вопрос необходимо учесть закон сохранения момента импульса. Фотон обладает собственным моментом импульса, равным \hbar , поэтому при излучении или поглощении фотона момент импульса атома должен меняться так, чтобы сохранялся полный момент импульса системы “атом+фотон”. В квантовой механике доказывается, что при излучении и поглощении фотона должны выполняться так называемые **правила отбора** для квантовых чисел l и j , связанных с моментом импульса, а именно,

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad (11.67)$$

где Δl и Δj — изменение квантовых чисел состояния атома при переходе.

Таким образом, головной линии серии Бальмера в спектре излучения водорода соответствуют переходы электрона между следующими состояниями:

$$\begin{aligned} 3p_{3/2} &\rightarrow 2s_{1/2}, & 3p_{1/2} &\rightarrow 2s_{1/2}, \\ 3d_{3/2} &\rightarrow 2p_{1/2}, & 3s_{1/2} &\rightarrow 2p_{1/2}, \\ 3d_{5/2} &\rightarrow 2p_{3/2}, & 3d_{3/2} &\rightarrow 2p_{3/2}, \\ 3s_{1/2} &\rightarrow 2p_{3/2}, \end{aligned}$$

Эти переходы схематически показаны на Рис. 11.1. Символами ω_i и ω'_i обозначены частоты излучения при переходах.

Из рисунка видно, что, в принципе, вместо одной линии должно наблюдаться пять линий с близкими частотами. Однако оптическими приборами (типа дифракционной решетки) разрешить все пять линий обычно не удастся. Реально наблюдается так называемый “дуплет” — две линии с некоторыми “средними” частотами ω и ω' . Дело в том, что “полная ширина тонкой структуры” уровня E_n быстро уменьшается с ростом n (см. упражнение 11.8.), поэтому расщепление спектральных линий в серии Бальмера определяется в основном тонкой структурой уровня с $n = 2$. Две линии с частотами ω_i на Рис. 11.1. сливаются в одну линию дуплета, а три линии с частотами

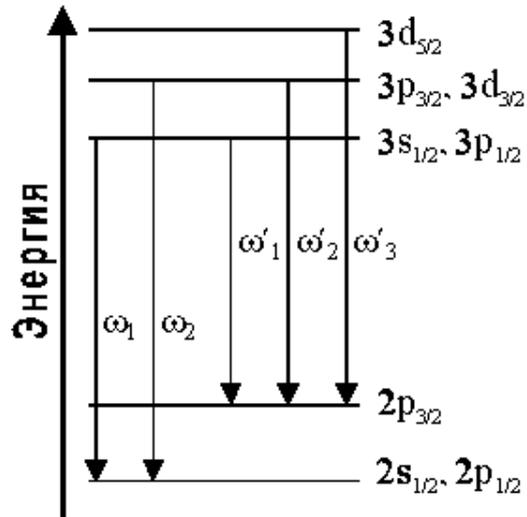


Рис. 11.1.

ω'_i сливаются в другую линию дуплета¹. Ясно, что не только головная линия, но и все другие линии серии Бальмера должны выглядеть как дуплеты с примерно одинаковым расстоянием между линиями в каждом дуплете. Именно это обычно и наблюдается в оптических экспериментах. Отметим, однако, что в последние десятилетия достигнутая точность оптических измерений, а также применение радиочастотной техники позволили полностью подтвердить выводы теории о тонкой структуре уровней энергии атома водорода.

11.5. Спиновый магнитный момент электрона

В разделе 8.4. отмечалось, что в квантовых состояниях, в которых отличен от нуля орбитальный момент импульса, электрон обладает магнитным моментом, причем операторы этих двух динамических переменных связаны между собой формулой (8.38). Оказалось, что спин электрона также создает магнитный момент, который принято называть **собственным** или **спиновым магнитным моментом**. Грубо говоря, даже покоящийся электрон напоминает маленькую “магнитную стрелку”, способную реагировать на магнитное поле.

Рассуждая по аналогии с орбитальным магнитным моментом, кажется естественным предположить, что оператор собственного магнитного момента электрона $\hat{\mu}_s$ должен выражаться через оператор спина \hat{S} точно такой же формулой (8.38). Однако эксперименты, проведенные в первой трети XX века², показали, что коэффициент пропорциональности между $\hat{\mu}_s$ и \hat{S} для электрона вдвое больше, чем в формуле (8.38), т. е.

$$\hat{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \hat{S}. \quad (11.68)$$

Поскольку квадрат спина электрона в любом квантовом состоянии имеет значение $S^2 = 3\hbar^2/4$, а проекция S_z на ось квантования принимает значения $S_z = \hbar m_s$, где $m_s = \pm 1/2$ — спиновое магнитное число, из формулы (11.68) следует, что

$$\mu_s^2 = 3\mu_B^2, \quad \mu_{sz} = -2\mu_B m_s, \quad (11.69)$$

где μ_B — магнетон Бора (8.40). Таким образом, проекция собственного магнитного момента электрона на любую ось квантования z может принимать значения $\mu_{sz} = \pm\mu_B$. Отметим, что знаки проекций S_z и μ_{sz} в состоянии с заданным m_s противоположны.

Собственным магнитным моментом обладает не только электрон, но и другие частицы, а также атомы и атомные ядра. Связь между значениями спина тяжелых частиц и их собственным магнитным моментом более сложная, чем между спином и магнитным моментом электрона. Магнитный момент тяжелых частиц обычно измеряют в единицах так называемого “ядерного магнетона” μ_N , который определяется как

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \approx \frac{\mu_B}{1836}, \quad (11.70)$$

¹Таким образом, на Рис. 11.1. три верхних уровня энергии следовало расположить очень близко друг к другу.

²Наиболее известны эксперимент Эйнштейна и де Хааса и эксперимент Штерна и Герлаха, с которыми читатель должен быть знаком из курса общей физики.

где m_p — масса протона. По экспериментальным данным собственный магнитный момент протона составляет $2,793 \mu_N$ и направлен вдоль спина. Удивительно, что нейтрон, будучи электрически нейтральной частицей, тоже обладает собственным магнитным моментом, равным $1,913 \mu_N$, причем магнитный момент нейтрона направлен противоположно спину¹.

11.6. Уравнение Шредингера для частицы в магнитном поле

Любая частица, обладающая электрическим зарядом и (или) собственным магнитным моментом, взаимодействует с магнитным полем. Строго говоря, это взаимодействие можно последовательно описать только в рамках релятивистской квантовой механики². Мы кратко остановимся на приближенном уравнении, справедливым в случае, когда скорость частицы мала по сравнению со скоростью света. Фактически этого приближения достаточно для исследования магнитных свойств атомов и вещества, так как скорости электронов всегда значительно меньше, чем скорость света $c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с.

Итак, пусть частица с зарядом q , массой m и собственным магнитным моментом, который описывается оператором $\hat{\mu}_s$, находится в магнитном поле. Для простоты в дальнейшем будем считать, что индукция магнитного поля $\vec{B}(\vec{r})$ и другие поля, которые могут, в принципе, действовать на частицу, не зависят от времени. Предполагается, что влияние всех полей, за исключением магнитного поля, можно учесть, задавая потенциальную энергию частицы $U(\vec{r})$. С магнитным полем дело обстоит сложнее. Из курса общей физики читателю должно быть известно, что магнитное поле не является потенциальным. Иногда для введения магнитного поля в квантовую теорию используют “наводящие соображения” и аналогии, основанные на классической механике, однако все эти соображения требуют знания классической механики на уровне, выходящем далеко за рамки законов Ньютона. Поэтому мы просто сформулируем основное уравнение, описывающее движение частицы в магнитном поле, а потом обсудим некоторые качественные особенности этого уравнения.

Прежде всего отметим, что движение частицы в магнитном поле должно описываться волновой функцией $\psi(\vec{r}, \sigma, t)$, зависящей не только от пространственных координат, но и от спиновой переменной, так как собственный магнитный момент частицы, связанный со спином, взаимодействует с магнитным полем.

Естественно предположить, что в рассматриваемом нерелятивистском пределе волновая функция должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (11.71)$$

с некоторым гамильтонианом \hat{H} , действующим на координаты частицы и на спиновую переменную. Фактически нам нужно лишь знать, как выглядит гамильтониан

¹В настоящее время установлено, что протон и нейтрон не являются элементарными частицами, как электрон, а состоят из заряженных элементарных частиц — так называемых **кварков**. Именно поэтому их магнитные свойства столь сильно отличаются от магнитных свойств электрона.

²Для электронов такое описание дает уже упоминавшееся уравнение Дирака.

частицы в магнитном поле. Приведем выражение для этого гамильтониана (в системе единиц СИ):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + U(\vec{r}) - \hat{\vec{\mu}}_s \cdot \vec{B}(\vec{r}). \quad (11.72)$$

Последнее слагаемое явно связано с магнитным полем: оно содержит индукцию магнитного поля \vec{B} . В отсутствие магнитного поля первое слагаемое в гамильтониане должно быть оператором кинетической энергии. Поэтому вектор \vec{A} также должен быть как-то связан с магнитным полем. Этот вектор хорошо известен в электродинамике и называется **векторным потенциалом**. Соотношение между индукцией \vec{B} и векторным потенциалом имеет вид

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A} \equiv \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (11.73)$$

где символ “rot” означает ротор векторного поля. Представление индукции магнитного поля в виде ротора поля \vec{A} возможно потому, что одно из уравнений Максвелла утверждает, что дивергенция магнитного поля $\text{div } \vec{B} \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{B}$ всегда равна нулю¹. Так как дивергенция ротора равна нулю, то уравнение Максвелла $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ выполняется автоматически, если \vec{B} представлено в виде (11.73). Следует отметить, что выбор векторного потенциала, соответствующего заданному вектору индукции \vec{B} , неоднозначен. В частности, к \vec{A} можно прибавить градиент $\vec{\nabla} f$ произвольной функции координат $f(\vec{r})$. Как видно из формулы (11.73), при этом \vec{B} останется таким же, поскольку ротор градиента равен нулю. Можно доказать, однако, что неоднозначность в выборе векторного потенциала не сказывается на значениях наблюдаемых физических величин.

Итак, в магнитном поле изменяется вид оператора кинетической энергии частицы [первое слагаемое в гамильтониане (11.72)]. Этим учитывается влияние магнитного поля на движение частицы в пространстве. Рассмотрим теперь последнее слагаемое, куда входит оператор собственного магнитного момента частицы $\hat{\vec{\mu}}_s$. Физический смысл этого слагаемого нетрудно понять, обратившись снова к теории электромагнетизма. Напомним, что во внешнем магнитном поле магнитный момент $\vec{\mu}$ любого тела стремится повернуться так, чтобы векторы $\vec{\mu}$ и \vec{B} стали параллельны. На этом явлении, как известно, основан принцип действия электромотора и такого устройства, как компас. Вращающий момент можно вычислить, приписав телу механическую энергию $W_{\text{маг}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, зависящую от угла между магнитным моментом и полем. Из выражения (11.72) видно, что последнее слагаемое в гамильтониане описывает тот же самый эффект — действие магнитного поля на собственный магнитный момент частицы. Как обычно бывает в квантовой механике, динамическая переменная $\vec{\mu}_s$ заменяется соответствующим оператором.

Для электрона гамильтониан (11.72) часто записывается в форме, куда явно входит оператор спина \hat{S} . Это легко сделать, если вспомнить соотношение (11.68) между операторами спина и собственного магнитного момента. Учитывая также, что для электрона $q = -e$, получаем

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\vec{p}} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + U(\vec{r}) + \frac{e}{m_e} \hat{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}), \quad (11.74)$$

¹Это утверждение эквивалентно такому: поток магнитного поля через любую замкнутую поверхность равен нулю, т. е. линии \vec{B} всегда замкнуты.

где m_e — масса электрона.

Стационарные состояния электрона и уровни энергии в магнитном поле находятся в результате решения стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$, где гамильтониан имеет вид (11.74). В важном частном случае однородного поля \vec{B} , направленного вдоль некоторой оси z , выражение для гамильтониана можно упростить. Легко проверить, например, что соотношение (11.73) выполняется, если проекции векторного потенциала выбрать такими:

$$A_x = -By, \quad A_y = A_z = 0, \quad (11.75)$$

где $B = \text{const}$ — величина индукции магнитного поля. Тогда выражение (11.74) принимает вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p}_x - eBy)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_e} + U(\vec{r}) + \frac{eB}{m_e} \hat{S}_z. \quad (11.76)$$

Этот гамильтониан используется, например, при изучении расщепления энергетических уровней и спектральных линий водорода в магнитном поле, когда в качестве функции U берется потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра. Кроме того, нужно учесть и релятивистские эффекты, которые описываются слагаемыми $W(r)$ и $\hat{W}_{\text{сп-орб}}$ в формуле (11.48). Другое важное применение гамильтониана (11.76) — описание движения электронов проводимости кристалла в присутствии внешнего магнитного поля. В этом случае U — потенциальная энергия электрона в эффективном периодическом поле, которое создается атомами, расположенными в узлах кристаллической решетки.

Упражнения

11.1. Используя соотношения (11.12), проверить, что операторы проекций спина — линейные операторы.

11.2. Проверить равенства (11.14).

Указание: Выражение $\hat{S}_i\Psi$ является спинором, который получается из спинора Ψ при действии на него оператора \hat{S}_i . Поэтому компоненты $\hat{S}_i\Psi$ совпадают со значениями функции $(\hat{S}_i\psi)(\sigma)$.

11.3. С помощью формул (11.17) доказать, что оператор квадрата спина (11.15) коммутирует с операторами проекций $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$.

Указание: Удобно воспользоваться тождествами (4.13) и (4.14). Например,

$$[\hat{S}_x, \hat{S}^2] = [\hat{S}_x, \hat{S}_y^2] + [\hat{S}_x, \hat{S}_z^2] = [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \hat{S}_y + \hat{S}_y [\hat{S}_x, \hat{S}_y] + [\hat{S}_x, \hat{S}_z] \hat{S}_z + \hat{S}_z [\hat{S}_x, \hat{S}_z].$$

Теперь коммутаторы можно выразить из равенств (11.17).

11.4. Непосредственно перемножая матрицы (11.18), проверить, что в случае $s = 1/2$ справедливы следующие соотношения между операторами проекций спина:

$$\hat{S}_x \hat{S}_y = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_z, \quad \hat{S}_y \hat{S}_z = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_x, \quad \hat{S}_z \hat{S}_x = \frac{i\hbar}{2} \hat{S}_y, \quad (11.77)$$

$$\hat{S}_x \hat{S}_y + \hat{S}_y \hat{S}_x = 0, \quad \hat{S}_y \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_y = 0, \quad \hat{S}_z \hat{S}_x + \hat{S}_x \hat{S}_z = 0. \quad (11.78)$$

Таким образом, в случае $s = 1/2$ операторы проекций спина “антикоммутируют” друг с другом.

11.5. Используя формулу (11.31) для средних значений, показать, что в квантовом состоянии частицы с $s = 1/2$, которое описывается спинором

$$\Psi = \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

среднее значение $\langle S_x \rangle$ равно $\hbar/2$.

Указание: При вычислении среднего учесть условие нормировки (11.9).

11.6. Доказать коммутационные соотношения (11.56), где гамильтониан имеет вид (11.48), а оператор спин-орбитального взаимодействия дается выражением (11.55).

Указание: Учесть, что операторы \hat{J}^2 , \hat{J}_z действуют на угловые переменные волновой функции электрона ϑ и φ и спиновую переменную σ , а оператор \hat{L}^2 действует только на угловые переменные.

11.7. Подставить волновую функцию (11.57) в стационарное уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ с гамильтонианом (11.48) и проверить, что для радиальной части волновой функции получается уравнение

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{Zq_e^2}{r} + W(r) + W_{\text{сп-орб}}(r) \right\} R(r) = E R(r), \quad (11.79)$$

где функция $W_{\text{сп-орб}}(r)$ имеет вид (11.61).

Указание: Учесть, что волновая функция (11.57) удовлетворяет уравнениям (11.58).

11.8. С помощью выражения (11.65) для уровней энергии водородоподобного атома, показать, что “полная ширина тонкой структуры” D_n при данном n равна

$$D_n = \frac{Z^2 \alpha^2 (n-1)}{n^2} |E_n^{(0)}|. \quad (11.80)$$

Указание: Так как при данном n орбитальное квантовое число принимает значения $l = 0, 1, \dots, n-1$, то, как легко проверить, максимальное и минимальное значения квантового числа j в тонкой структуре равны $j_{\text{max}} = n - 1/2$, $j_{\text{min}} = 1/2$.

Вычислить D_3 и D_2 для уровней атома водорода, показанных на Рис. 11.1. Сравнить эти величины с разностью невозмущенных уровней энергии $E_3^{(0)} - E_2^{(0)}$. Вычислить длины волн дуплета при расщеплении головной линии серии Бальмера. Считать, что наблюдаемые частоты в дуплете Ω и Ω' есть средние значения частот ω_i и ω'_i (см. Рис. 11.1.).

12. Квантовая механика системы частиц

До сих пор мы рассматривали только те ситуации, в которых *одна* частица движется в заданном поле. Однако подавляющее большинство реальных объектов содержит несколько (а часто — довольно много) микрочастиц, взаимодействующих не только с внешними полями, но и друг с другом. Типичные примеры — атомы (за

исключением простейшего атома водорода), свойства которых зависят от кулоновского взаимодействия между электронами¹, молекулы, кристаллы. Число частиц N , образующих систему, может составлять несколько десятков (для атомов и молекул), а для кристаллов N имеет порядок числа Авогадро $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Таким образом, требуется обобщить законы квантовой механики на системы, состоящие из произвольного числа микрочастиц. К счастью, главные черты теории фактически остаются теми же, что и в случае одной частицы, хотя ее практическое применение к реальным физическим системам может оказаться весьма сложным. Как обычно бывает в физике, помогают удачно выбранные упрощенные модели и разумные приближения.

12.1. Волновая функция и динамические переменные системы частиц

Рассмотрим произвольную систему, состоящую из N частиц. Будем нумеровать частицы индексом k , принимающим значения $1, 2, \dots, N$. Как и раньше, для каждой частицы введем набор переменных $q_k = (\vec{r}_k, \sigma_k) \equiv (x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$, включающий координаты и спиновую переменную. Спиновая переменная принимает $2s_k + 1$ значение, где s_k — спиновое квантовое число k -ой частицы². Для упрощения формул весь набор переменных $\{q_k\}$ будет часто обозначаться одной буквой q .

Действуя по аналогии с квантовой механикой одной частицы, введем несколько естественных постулатов. Во-первых, будем считать, что квантовое состояние системы описывается волновой функцией $\Psi(q, t) \equiv \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$, которая имеет смысл амплитуды вероятности значений координат всех частиц и проекций их спинов на ось квантования. Точнее, величина

$$dw(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = |\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N, \quad (12.1)$$

где $dV_k = dx_k dy_k dz_k$, есть вероятность того, что в момент времени t частица 1 будет обнаружена в элементе объема dV_1 со значением спиновой переменной σ_1 , частица 2 — в элементе объема dV_2 со значением спиновой переменной σ_2 и т. д. Согласно этому определению волновой функции, она должна удовлетворять условию нормировки

$$\int |\Psi(q, t)|^2 dq \equiv \int |\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1. \quad (12.2)$$

Как и в разделе 11.1., символ $\int \dots dq_k$ означает интегрирование по координатам частицы и суммирование по всем возможным значениям ее спиновой переменной.

Физическим величинам, характеризующим систему частиц, соответствуют линейные эрмитовы операторы \hat{A} , которые действуют, вообще говоря, на все переменные q_k . Их наблюдаемые (средние) значения вычисляются по правилу

$$\langle A \rangle^t = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dq_1 dq_2 \dots dq_N. \quad (12.3)$$

¹Как мы увидим дальше, кулоновское отталкивание — самое сильное, но не единственное взаимодействие электронов в атомах.

²Напомним, что спиновая переменная σ определяет возможные значения проекции спина частицы на ось квантования.

Оно является естественным обобщением правила вычисления средних значений динамических переменных для одной частицы. Конечно, вычисление средних (12.3) может представлять собой очень сложную математическую проблему из-за большого числа интегралов, но пока мы не заботимся о технической стороне дела. Нас интересует сама принципиальная схема квантовой механики системы частиц.

Изменение квантового состояния системы частиц должно описываться соответствующим уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (12.4)$$

где \hat{H} — линейный оператор Гамильтона (гамильтониан), действующий на переменные всех частиц.

Пусть гамильтониан не зависит от времени¹; тогда можно обычным образом отделить переменную t , полагая

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(q_1, q_2, \dots, q_N), \quad (12.5)$$

где ψ является решением стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (12.6)$$

Те значения E , при которых ψ — однозначная и непрерывная функция, удовлетворяющая нужным граничным условиям², образуют **спектр энергии** системы.

Для практического применения описанной схемы нужно уметь конструировать гамильтониан и операторы динамических переменных. Как и в случае одной частицы, здесь оказывается полезной аналогия с классической механикой. Если классическая динамическая переменная $A = A(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$, выражается через радиусы-векторы частиц и их импульсы, то соответствующий квантовый оператор \hat{A} получается в результате замены радиусов-векторов и импульсов на соответствующие операторы: $\hat{A} = A(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{p}}_1, \dots, \hat{\vec{r}}_N, \hat{\vec{p}}_N)$. В качестве простого, но важного примера рассмотрим оператор орбитального момента импульса системы частиц. В классической механике это — векторная величина $\vec{L} = \sum_k \vec{L}_k$, где $\vec{L}_k = \vec{r}_k \times \vec{p}_k$ — момент импульса k -ой частицы системы. Поэтому в квантовой механике естественно определить оператор полного орбитального момента импульса системы из N частиц следующим образом:

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{k=1}^N \hat{\vec{L}}_k \equiv \sum_{k=1}^N (\hat{\vec{r}}_k \times \hat{\vec{p}}_k). \quad (12.7)$$

Каждый из операторов $\hat{\vec{L}}_k$ — уже знакомый одночастичный оператор орбитального момента. Индекс k показывает, что этот оператор действует только на координаты k -ой частицы в волновой функции системы.

¹Гамильтониан $\hat{H}(t)$ зависит от времени, если система находится в переменном внешнем поле.

²Например, если речь идет о системе электронов в атоме, то ψ должна стремиться к нулю при удалении любого электрона на бесконечность.

Если частицы обладают спином, то приходится иметь дело и с операторами, действующими на спиновые переменные. Например, оператор полного спина системы определяется как

$$\hat{S} = \sum_{k=1}^N \hat{S}_k. \quad (12.8)$$

В большинстве приложений квантовой механики главную роль играют системы, состоящие из электронов. Для таких систем каждый из операторов \hat{S}_k — это рассмотренный в разделе 11.2. оператор спина одного электрона.

Векторная сумма операторов (12.7) и (12.8) есть оператор полного момента системы \hat{J} . Его можно также записать в виде

$$\hat{J} = \sum_{k=1}^N \hat{J}_k, \quad (12.9)$$

где $\hat{J}_k = \hat{L}_k + \hat{S}_k$ — оператор полного момента k -ой частицы [ср. с формулой (11.33)].

Обратимся теперь к гамильтониану системы частиц \hat{H} , который является оператором энергии. Если не учитывать влияние магнитного поля на движение частиц, то гамильтониан дается формулой

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + U(\vec{r}_k) \right) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \hat{W}. \quad (12.10)$$

Первый член в этом выражении — сумма гамильтонианов отдельных частиц, каждый из которых включает оператор кинетической энергии частицы и оператор $U(\vec{r}_k)$ ее взаимодействия с внешним потенциальным полем¹. V — оператор потенциальной энергии взаимодействия между частицами системы. Например, если рассматривается система электронов, то V — оператор электрического (кулоновского) взаимодействия:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kk'}}, \quad (12.11)$$

где $r_{kk'} = |\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|$ — расстояние между электронами с номерами k и k' . Наконец, оператор \hat{W} в формуле (12.10) описывает спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие между собственными магнитными моментами частиц. Как отмечалось в разделе 11.4., все взаимодействия, связанные со спином, имеют релятивистское происхождение. В большинстве физически интересных случаев они весьма слабы по сравнению с кулоновским взаимодействием и поэтому могут учитываться методами теории возмущений.

¹Если гамильтониан (12.10) описывает атом с несколькими электронами, то $U(\vec{r})$ включает в себя потенциальную энергию электрона в кулоновском поле ядра.

12.2. Квантовые системы тождественных частиц

Две частицы называются **тождественными**, если все их физические свойства в точности совпадают. Например, любые два электрона или два протона тождественны.

В классической механике существование тождественных частиц не приводит к каким-либо интересным физическим следствиям. Более того, можно даже считать, что тождественные частицы всегда различимы. В качестве иллюстрации рассмотрим движение двух электронов с точки зрения классической механики (Рис. 12.1.). Пусть в начальный момент времени электроны находились в точках A_1 и A_2 , а через некоторое время t оказались в точках B_1 и B_2 . Припишем номер 1 электрону, который первоначально находился в точке A_1 , а номер 2 — электрону, который первоначально находился в точке A_2 .

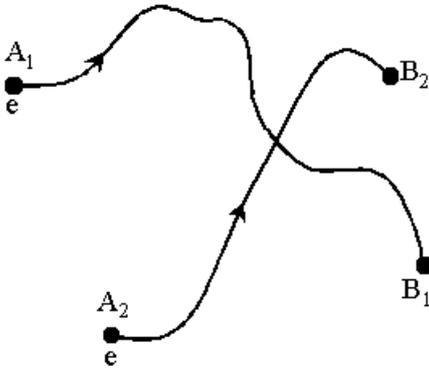


Рис. 12.1.

Хотя электроны тождественны, мы можем, в принципе, определить, что в точку B_1 попал именно первый электрон, а в точку B_2 — второй электрон, если проследим за их траекториями. Таким образом, электроны можно считать *различимыми*.

Как известно, в классической механике динамическое состояние системы, состоящей из N частиц, определяется в каждый момент времени совокупностью радиусов-векторов всех частиц $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ и их импульсов $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$ (или скоростей). Предположим, что две или несколько тождественных частиц переставлены местами, например, произведена замена $(\vec{r}_k, \vec{p}_k) \leftrightarrow (\vec{r}_{k'}, \vec{p}_{k'})$. Поставим такой вопрос: следует ли считать, что, поменяв частицы местами, мы получили новое состояние системы? С одной стороны ясно, что все физические свойства системы при перестановке тождественных частиц не должны измениться. Но, с другой стороны, частицы можно отличить друг от друга по траекториям их движения (как в рассмотренном выше примере), поэтому после перестановки частиц в точке пространства с радиусом-вектором \vec{r}_k находится не прежняя, а *другая* частица, хотя и обладающая абсолютно такими же свойствами. В рамках самой классической механики нельзя однозначно решить вопрос о том, приводит ли перестановка тождественных частиц к новому состоянию системы или не приводит.

В приведенных выше рассуждениях существенно использовался тот факт, что, согласно законам классической механики, любая частица движется по определенной траектории. В квантовой механике понятие траектории частиц, строго говоря, теряет смысл, поскольку всегда есть квантовые неопределенности координат и проекций импульса. Поэтому в примере с двумя электронами, если их волновые функции “перекрываются”, невозможно определить, какой именно электрон будет зарегистрирован в точке B_1 или в точке B_2 . На основе многих подобных соображений в квантовой механике постулируется, что тождественные частицы *неразличимы*. Иначе говоря, **при перестановке тождественных частиц квантовое состояние системы не изменяется**.

Очевидно, что операторы динамических переменных и гамильтониан не долж-

ны меняться при перестановке тождественных частиц¹. В противном случае изменились бы их средние значения, которые непосредственно можно измерить в эксперименте. Покажем, однако, что волновая функция системы при перестановке тождественных частиц может измениться. В этом нет парадокса, так как сама по себе волновая функция не является наблюдаемой величиной.

Для простоты рассмотрим опять систему, состоящую из двух тождественных частиц, которая описывается волновой функцией $\Psi(q_1, q_2, t)$, где $q_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1)$ и $q_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2)$ — координатные и спиновые переменные частиц. Как известно, величиной, которая может быть непосредственно измерена, является не сама волновая функция, а ее квадрат модуля. Так как частицы тождественны, то

$$|\Psi(q_1, q_2, t)|^2 = |\Psi(q_2, q_1, t)|^2. \quad (12.12)$$

Заметим, что это равенство выполняется, если

$$\Psi(q_2, q_1, t) = \lambda \Psi(q_1, q_2, t), \quad (12.13)$$

где λ — любое комплексное число с $|\lambda| = 1$. Переставляя еще раз частицы, мы возвращаемся к волновой функции $\Psi(q_1, q_2, t)$ и, согласно (12.13), находим, что $\lambda^2 = 1$, т.е. $\lambda = 1$ или $\lambda = -1$. Итак, при перестановке тождественных частиц волновая функция либо не изменяется, либо меняет знак.

Какая из двух указанных возможностей реализуется в действительности, зависит от свойств рассматриваемых тождественных частиц. Частицы, при перестановке которых волновая функция системы не изменяется, называются **бозонами**, а частицы, при перестановке которых волновая функция системы меняет знак, называются **фермионами**². Эксперимент показывает, что частицы с целым спином (включая спин, равный нулю) являются бозонами, а частицы с полуцелым спином являются фермионами. Таким образом, электроны, протоны и нейтроны, из которых состоят атомы вещества, относятся к фермионам.

Для исследования систем, содержащих произвольное число N тождественных частиц, удобно ввести так называемые **операторы перестановок**. Оператор перестановки $P_{kk'}$ частиц с номерами k и k' действует на волновую функцию по правилу

$$P_{kk'}\Psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_{k'}, \dots, q_N, t) = \Psi(q_1, \dots, q_{k'}, \dots, q_k, \dots, q_N, t), \quad (12.14)$$

т.е. он меняет местами переменные частиц с номерами k и k' . Если рассматриваемая система состоит из N тождественных бозонов, то волновая функция не изменяется при перестановке любой пары частиц. Иначе говоря,

- Квантовые состояния систем, состоящих из тождественных бозонов (частиц с целым спином), описываются волновыми функциями, симметричными относительно перестановки любой пары частиц.

В случае систем из N тождественных фермионов применение любого оператора перестановки $P_{kk'}$ меняет знак волновой функции. Поэтому

¹В качестве примера укажем на оператор кулоновского взаимодействия (12.11), который не меняется, если поменять местами координаты любых двух частиц.

²Смысл терминов “бозоны” и “фермионы” мы объясним немного позже.

- Квантовые состояния систем, состоящих из тождественных фермионов (частиц с полуцелым спином), описываются волновыми функциями, антисимметричными относительно перестановки любой пары частиц.

Приведенные выше утверждения являются постулатами квантовой механики. В дальнейшем мы увидим, что различия в симметрии волновых функций бозонов и фермионов кардинально влияют на физические свойства квантовых систем. В настоящее время все имеющиеся экспериментальные данные подтверждают справедливость постулатов симметризации волновых функций.

12.3. Статистика Бозе-Эйнштейна

Простейшей моделью квантовой системы является модель, в которой взаимодействие между частицами является слабым, так что в нулевом приближении им можно вообще пренебречь. Часто такую модель называют **квантовым газом**.

Рассмотрим квантовый газ, состоящий из N невзаимодействующих бозонов. Гамильтониан системы можно записать в виде суммы одночастичных гамильтонианов

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{H}_k. \quad (12.15)$$

Если, например, магнитное поле отсутствует и каждая из частиц независимо движется в некотором потенциальном поле $U(\vec{r})$, то

$$\hat{H}_k = \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + U(\vec{r}_k) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + U(\vec{r}_k), \quad (12.16)$$

где ∇_k^2 — оператор Лапласа, действующий на координаты k -ой частицы. В общем случае \hat{H}_k может содержать операторы, которые действуют и на спиновую переменную.

Легко проверить (оставляем это читателю в качестве упражнения), что для системы, состоящей из невзаимодействующих частиц, переменные в уравнении Шредингера (12.4) разделяются, т. е. волновая функция всей системы есть произведение одночастичных волновых функций:

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \Psi_{l_1}(q_1, t) \Psi_{l_2}(q_2, t) \cdots \Psi_{l_N}(q_N, t) \equiv \prod_{k=1}^N \Psi_{l_k}(q_k, t), \quad (12.17)$$

где индексы l_k характеризуют одночастичные состояния. Каждая из волновых функций Ψ_{l_k} удовлетворяет одному и тому же одночастичному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{l_k}}{\partial t} = \hat{H}_k \Psi_{l_k}. \quad (12.18)$$

Согласно постулату, введенному в предыдущем разделе, волновая функция системы тождественных бозонов должна быть симметрична относительно перестановок частиц. Волновая функция (12.17) не обладает этим свойством, если одночастичные функции Ψ_{l_k} различны. Можно, однако, построить такую суперпозицию

функций (12.17), которая будет симметричной относительно перестановок тождественных частиц¹.

Обозначим символом \mathcal{P} оператор произвольной перестановки переменных $\{q_k\}$ в волновой функции системы². Нетрудно проверить, что полное число всех таких перестановок равно $N!$ (см. упражнение 12.1.). Построим теперь функцию

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = A \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}\{\Psi_{l_1}(q_1, t)\Psi_{l_2}(q_2, t) \cdots \Psi_{l_N}(q_N, t)\}, \quad (12.19)$$

где A — некоторая постоянная и суммирование ведется по всем возможным перестановкам частиц. Заметим, что переставлять можно не аргументы q_k , и индексы l_k одночастичных волновых функций — результат будет тем же. Ясно, что функция (12.19) будет теперь симметрична относительно перестановок частиц и может претендовать на звание волновой функции системы. Зачем нужна постоянная A ? Дело в том, что если даже одночастичные волновые функции нормированы на единицу, то Ψ не удовлетворяет условию нормировки. Постоянная A определяется из этого условия [см. формулу (12.2)].

Итак, произвольное квантовое состояние системы, состоящей из N невзаимодействующих бозонов, описывается симметризованными произведениями одночастичных волновых функций вида (12.19). А как строить волновые функции с правильной симметрией для системы, в которой частицы взаимодействуют друг с другом и этим взаимодействием нельзя пренебречь? Покажем, что и в этом случае симметризованные произведения одночастичных волновых функций оказываются очень полезными.

Пусть $\{\varphi_l(q)\}$ — некоторый набор функций $\varphi_l(q) \equiv \varphi_l(\vec{r}, \sigma)$, удовлетворяющих условиям

$$\langle \varphi_l | \varphi_{l'} \rangle \equiv \int \varphi_l^*(q) \varphi_{l'}(q) dq = \delta_{ll'}. \quad (12.20)$$

Кроме того, предположим, что этот набор функций является *полным* в том смысле, что любую одночастичную волновую функцию $\Psi(q, t)$ можно представить в виде ряда (суперпозиции)

$$\Psi(q, t) = \sum_l a_l(t) \varphi_l(q), \quad (12.21)$$

где $a_l(t)$ — зависящие от времени комплексные коэффициенты. В дальнейшем будем называть функции $\varphi_l(q)$ **базисными одночастичными волновыми функциями**, а квантовые состояния, которым они соответствуют, — **базисными одночастичными состояниями**³. Для базисных одночастичных состояний мы будем иногда использовать общепринятое обозначение $|l\rangle$.

¹Напомним, что благодаря *линейности* уравнения Шредингера, любая суперпозиция его решений тоже будет решением этого уравнения.

²Любую перестановку переменных в волновой функции можно осуществить последовательным применением нескольких операторов $P_{kk'}$ с некоторыми индексами.

³Выбор функций $\varphi_l(q)$ обычно диктуется физическими соображениями. Например, для описания квантовых газов часто используются функции (11.25). В этом случае индекс l включает импульс частицы \vec{p} и квантовое число m_s , определяющее проекцию спина на ось квантования. Для системы электронов в атоме разумнее взять в качестве базисных одночастичных волновых функций собственные функции момента импульса, и т.д.

Идея, которую мы теперь изложим, состоит в том, чтобы с помощью одночастичных функций $\{\varphi_l(q)\}$ построить набор базисных волновых функций для системы, состоящей из N тождественных бозонов. В качестве такого набора естественно взять *симметризованные произведения* одночастичных волновых функций¹

$$\Phi_{l_1, \dots, l_N}^{(s)}(q_1, \dots, q_N) = A_{l_1, \dots, l_N} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}\{\varphi_{l_1}(q_1) \varphi_{l_2}(q_2) \cdots \varphi_{l_N}(q_N)\}, \quad (12.22)$$

где $\{l_1, \dots, l_N\}$ — произвольный набор индексов одночастичных состояний, A_{l_1, \dots, l_N} — нормировочная постоянная. Как и в формуле (12.19), переставлять можно либо аргументы одночастичных функций, либо их индексы.

Нужно проверить, что набор функций (12.22) удовлетворяет требованиям к базисному набору волновых функций системы из N тождественных бозонов. Во-первых, очевидно, что функции $\Phi^{(s)}$ симметричны относительно перестановок частиц, как и должно быть. Это хорошо. Посмотрим, являются ли функции $\Phi_{l_1, \dots, l_N}^{(s)}$ и $\Phi_{l'_1, \dots, l'_N}^{(s)}$ независимыми. Если ни один из индексов l_i не совпадает ни с одним из индексов l'_j , то, очевидно, что эти функции независимы, так как они построены по правилу (12.22) из *различных одночастичных функций*. Если же в наборе $\{l_1, \dots, l_N\}$ некоторые индексы совпадают с индексами из набора $\{l'_1, \dots, l'_N\}$, то дело обстоит сложнее. В качестве примера рассмотрим систему из $N = 3$ тождественных бозонов и построим две функции вида (12.22): $\Phi_{l_1 l_1 l_2}^{(s)}$ и $\Phi_{l_2 l_1 l_1}^{(s)}$. Так как каждая из функций симметрична относительно перестановки индексов, то фактически эти функции совпадают! Заметим, однако, что функции $\Phi_{l_1 l_2 l_2}^{(s)}$ и $\Phi_{l_2 l_1 l_1}^{(s)}$ являются независимыми.

Таким образом, набор функций (12.22) сам по себе нельзя взять в качестве базисного, так как он содержит много совпадающих функций, которые формально отличаются лишь перестановкой индексов одночастичных квантовых состояний. Как отобрать действительно различные функции? Поступим следующим образом. Рассмотрим некоторый фиксированный набор индексов $\{l_1, \dots, l_N\}$, среди которых могут быть и одинаковые индексы. Как мы уже видели, *порядок* расположения индексов не важен, поскольку базисные волновые функции все равно симметричны относительно их перестановок. Поэтому каждый конкретный набор индексов $\{l_1, \dots, l_N\}$ естественно характеризовать числами n_l , где l пробегает *все возможные значения*, а n_l показывает, сколько раз l встречается в данном наборе. Каждое из чисел n_l может принимать значения от 0 до N , но они должны удовлетворять очевидному условию

$$\sum_{\text{все } l} n_l = N, \quad (12.23)$$

так как число частиц в системе равно N . Будем характеризовать симметризованные базисные волновые функции системы не набором индексов $\{l_1, \dots, l_N\}$, а набором чисел $\{n_l\}$. Обозначим эти функции $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}(q_1, \dots, q_N)$. Если наборы $\{n_l\}$ и $\{n'_l\}$ различны, то функции $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}$ и $\Phi_{\{n'_l\}}^{(s)}$ независимы. Кроме того, для них вы-

¹Верхний индекс (s) волновой функции — первая буква английского слова “symmetric” — “симметричный”.

полняется условие ортогональности (проверьте!)

$$\langle \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} | \Phi_{\{n'_l\}}^{(s)} \rangle \equiv \int \Phi_{\{n_l\}}^{(s)*} \Phi_{\{n'_l\}}^{(s)} dq_1 \cdots dq_N = 0, \quad \text{если } \{n_l\} \neq \{n'_l\}. \quad (12.24)$$

Имеет смысл остановиться на связи между функциями (12.22) и функциями $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}$. Как уже отмечалось, в наборе $\{\Phi_{l_1, \dots, l_N}^{(s)}\}$ много фактически *совпадающих* функций, которые формально отличаются лишь расположением индексов. Если из них выбрать действительно *различные* функции, то мы получим набор $\{\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}\}$.

Каждую из функций $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}$ можно записать в виде

$$\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}(q_1, \dots, q_N) = A_{\{n_l\}} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}\{\varphi_{l_1}(q_1) \varphi_{l_2}(q_2) \cdots \varphi_{l_N}(q_N)\}, \quad (12.25)$$

где $A_{\{n_l\}}$ — нормировочная постоянная. Как выбрать индексы l_1, \dots, l_N в правой части, если задан набор чисел $\{n_l\}$? Для ответа на этот вопрос расположим значения индекса l в некотором порядке. Тогда набор $\{n_l\}$ есть последовательность чисел n_1, n_2, \dots . Среди индексов l_i в правой части n_1 раз должен встречаться индекс $l = 1$, n_2 раз — индекс $l = 2$ и т. д.¹

Проиллюстрируем это правило на конкретном примере. Чтобы избежать громоздких формул, возьмем случай $N = 3$. Предположим также, что спин частиц равен нулю, и выберем в качестве одночастичных состояний $|l\rangle$ состояния $|\vec{p}\rangle$ с различными значениями импульса частицы \vec{p} . Тогда каждая из функций $\Phi_{\{n_{\vec{p}}\}}^{(s)}$ характеризуется набором чисел $\{n_{\vec{p}}\}$, причем сумма $n_{\vec{p}}$ по всем возможным \vec{p} равна 3. Иначе говоря, каждое из базисных состояний системы характеризуется тем, как три частицы “распределены” по одночастичным состояниям с различными значениями импульса. Например, возможно такое базисное состояние системы, когда $n_{\vec{p}_1} = 2$, $n_{\vec{p}_2} = 1$, и $n_{\vec{p}} = 0$ для всех импульсов, не равных \vec{p}_1 и \vec{p}_2 . Соответствующая базисная волновая функция имеет вид

$$\Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = A \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}\{\varphi_{\vec{p}_1}(\vec{r}_1) \varphi_{\vec{p}_1}(\vec{r}_2) \varphi_{\vec{p}_2}(\vec{r}_3)\}, \quad (12.26)$$

где

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \quad (12.27)$$

— нормированная на единицу волновая функция свободной бесспиновой частицы в объеме V . В правой части (12.26) стоит сумма $3! = 6$ функций, в которых аргументы \vec{r}_k расставлены всеми возможными способами². Ясно, что три частицы можно распределить по одночастичным состояниям $|\vec{p}\rangle$ бесконечным числом способов, поэтому базисный набор волновых функций системы $\{\Phi_{\{n_{\vec{p}}\}}^{(s)}\}$ невозможно выписать полностью.

¹Так как число частиц N конечно, а возможных одночастичных состояний $|l\rangle$, как правило, бесконечно много, то последовательность n_1, n_2, \dots содержит конечное число ненулевых членов и бесконечно много нулей.

²Рекомендуем читателю выписать все эти функции в явном виде и убедиться, что некоторые из них совпадают друг с другом из-за того, что индекс \vec{p}_1 входит дважды.

Вернемся к выражению (12.25) для базисных волновых функций системы бозонов. В него входит постоянная $A_{\{n_l\}}$, которую нужно подобрать так, чтобы волновая функция была нормирована на единицу. Идея проста: нужно вычислить скалярное произведение $\langle \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} | \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} \rangle$ и потребовать, чтобы оно было равно единице. Вычисление сводится к исследованию большого количества многомерных интегралов от произведений одночастичных функций, каждый из которых, однако, оказывается равен нулю или единице в силу условия (12.20). Мы не будем приводить детали всей этой процедуры и сразу выпишем результат для нормировочной постоянной:

$$A_{\{n_l\}} = \frac{1}{\left(N! \prod_{\text{все } l} n_l! \right)^{1/2}}. \quad (12.28)$$

При записи этого выражения предполагается, что $0! = 1$. Появление множителя $N!$ связано с суммированием по перестановкам \mathcal{P} частиц в симметризованных волновых функциях, в появление факториалов $n_l!$ связано с тем обстоятельством, что в случае $n_l \geq 1$ все перестановки одночастичных волновых функций с одинаковым индексом l дают одинаковый вклад в скалярное произведение $\langle \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} | \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} \rangle$.

Подведем итоги. Мы выяснили, что в качестве базисных волновых функций системы, состоящей из N тождественных бозонов, можно выбрать симметризованные произведения (12.25) *любых* функций $\varphi_l(q)$, которые образуют полную и ортонормированную систему одночастичных волновых функций. Тогда произвольное квантовое состояние системы бозонов описывается суперпозицией

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \sum_{\{n_l\}} C(\{n_l\}, t) \Phi_{\{n_l\}}^{(s)}(q_1, \dots, q_N), \quad (12.29)$$

где суммирование ведется по всем наборам чисел n_l , удовлетворяющим условию (12.23), а $C(\{n_l\}, t)$ — некоторые комплексные коэффициенты. Предлагаем читателю самостоятельно доказать, что коэффициенты в разложении волновой функции системы вычисляются по формуле (см. также упражнение 12.4.)

$$C(\{n_l\}, t) = \langle \Phi_{\{n_l\}}^{(s)} | \Psi(t) \rangle \quad (12.30)$$

и удовлетворяют условию

$$\sum_{\{n_l\}} |C(\{n_l\}, t)|^2 = 1, \quad (12.31)$$

которое следует из условия нормировки для функции $\Psi(t)$.

Как уже отмечалось, явно выписать все базисные волновые функции $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}$ невозможно, однако формула (12.29) замечательна тем, что она дает наглядную картину “строения” квантовых состояний системы, состоящей из тождественных бозонов. В самом деле, из (12.29) видно, что произвольное квантовое состояние системы есть суперпозиция состояний $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}$, в каждом из которых частицы как-то распределены по одночастичным состояниям $|l\rangle$. Величины n_l принято назы-

вать **числами заполнения** одночастичных состояний¹. Для незанятых состояний $n_l = 0$, а для занятых n_l может принимать любое значение от 1 до N . В принципе, все N бозонов могут быть обнаружены в одном и том же одночастичном состоянии $|l_0\rangle$. Для такой базисной волновой функции $n_{l_0} = N$ и $n_l = 0$, если $l \neq l_0$.

Коэффициенты $C(\{n_l\}, t)$ в формуле (12.29) имеют смысл амплитуд вероятностей различных распределений частиц по состояниям $|l\rangle$, а $|C(\{n_l\}, t)|^2$ — вероятности этих распределений. Заметим, что при этом тождественные частицы остаются “обезличенными” или “неразличимыми”, так как не указывается, какая именно частица находится в данном одночастичном состоянии $|l\rangle$.

Принято говорить, что частицы, для которых числа заполнения n_l одночастичных квантовых состояний могут принимать все возможные значения от 0 до N , подчиняются **статистике Бозе-Эйнштейна**². С этим связано и происхождение термина “бозоны”.

12.4. Статистика Ферми-Дирака

Рассмотрим теперь квантовые системы, состоящие из тождественных частиц с полуцелым спином, и попытаемся построить для них базисный набор волновых функций, аналогичный набору функций (12.25).

Ясно, что в данном случае симметризованные произведения одночастичных волновых функций не годятся, так как волновая функция системы фермионов должна быть *антисимметричной*, т.е. должна менять знак при перестановке любых двух частиц. Заметим, однако, что любая перестановка в наборе индексов $\{l_1, \dots, l_N\}$ сводится к *четному* или *нечетному* числу перестановок пар частиц. Введем для каждой перестановки множитель $(-1)^P$, который равен $+1$ или -1 в зависимости от того, сводится данная перестановка к четному или нечетному числу перестановок пар частиц. Тогда в качестве полностью антисимметричных базисных волновых функций системы можно взять функции³

$$\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}(q_1, \dots, q_N) = A_{\{n_l\}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^P \mathcal{P}\{\varphi_{l_1}(q_1) \varphi_{l_2}(q_2) \cdots \varphi_{l_N}(q_N)\}. \quad (12.32)$$

Рекомендуем читателю самостоятельно проверить, что эти функции удовлетворяют условию ортогональности

$$\langle \Phi_{\{n_l\}}^{(a)} | \Phi_{\{n'_l\}}^{(a)} \rangle \equiv \int \Phi_{\{n_l\}}^{(a)*} \Phi_{\{n'_l\}}^{(a)} dq_1 \cdots dq_N = 0, \quad \text{если } \{n_l\} \neq \{n'_l\}, \quad (12.33)$$

которое аналогично условию (12.24) для симметричных базисных волновых функций.

¹Во избежании недоразумений подчеркнем, что не следует путать два понятия: “квантовое состояние системы” и “одночастичные состояния” $|l\rangle$, по которым распределяются частицы.

²Индийский физик Бозе первым предложил описание квантовых состояний системы фотонов с помощью чисел заполнения. Эйнштейн обобщил это описание на произвольные системы частиц с нулевым и целым спином.

³Верхний индекс (a) у волновой функции — первая буква английского слова “antisymmetric” — “антисимметричный”.

Как и в предыдущем разделе, набор чисел заполнения одночастичных состояний $\{n_l\}$ должен удовлетворять условию (12.23). Однако между функциями (12.32) и базисными волновыми функциями для системы бозонов имеется важное различие: волновая функция $\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}$ равна нулю, если хотя бы для одного одночастичного состояния $|l\rangle$ соответствующее число заполнения превышает единицу, или, что то же самое, если среди индексов l_1, \dots, l_N есть хотя бы два одинаковых. Пусть, например, $l_1 = l_2$, т. е. одночастичное квантовое состояние $|l_1\rangle$ заполнено двумя фермионами. При перестановке этих индексов происходит замена $\Phi^{(a)} \rightarrow -\Phi^{(a)}$. Но, с другой стороны, индексы одинаковы, поэтому их перестановка не меняет функцию $\Phi^{(a)}$. Это может быть только в случае, когда $\Phi^{(a)} \equiv 0$.

Таким образом, любой набор чисел заполнения одночастичных квантовых состояний в базисных волновых функциях системы фермионов (12.32) всегда представляет собой последовательность нулей и единиц. Для свободных одночастичных состояний $n_l = 0$, а для занятых $n_l = 1$. Принято говорить, что частицы, для которых числа заполнения n_l одночастичных квантовых состояний могут принимать лишь значения 0 и 1, подчиняются **статистике Ферми-Дирака**¹. Отсюда и название таких частиц — “фермионы”.

Вычисление нормировочной постоянной в формуле (12.32) производится так же, как и в случае бозонов. Результат, однако, проще (см. упражнение 12.5.):

$$A_{\{n_l\}} = \frac{1}{\sqrt{N!}}, \quad (12.34)$$

т. е. нормировочная постоянная для всех наборов чисел заполнения одна и та же.

Для базисных волновых функций (12.32) существует компактная форма записи, которая удобна при небольшом числе частиц N в рассматриваемой системе. Предположим, что в базисном состоянии системы заполнены одночастичные состояния с индексами l_1, l_2, \dots, l_N . Тогда соответствующую волновую функцию (12.32) можно записать в виде так называемого **детерминанта Слэтера**

$$\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{l_1}(q_1) & \varphi_{l_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{l_1}(q_N) \\ \varphi_{l_2}(q_1) & \varphi_{l_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{l_2}(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_{l_N}(q_1) & \varphi_{l_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{l_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (12.35)$$

При перестановке в детерминанте переменных любых двух частиц знак функции $\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}$ изменяется, поскольку мы переставляем два столбца детерминанта. Кроме того, если среди индексов занятых одночастичных состояний есть хотя бы два одинаковых, то $\Phi_{\{n_l\}}^{(a)} = 0$, поскольку детерминант тождественно обращается в нуль.

Любая волновая функция системы, состоящая из N тождественных фермионов,

¹Название дано в честь итальянского физика Энрико Ферми и английского физика Поля Дирака, которые независимо предложили изложенное здесь описание квантовых состояний систем частиц с полуцелым спином и выяснили ограничения на числа заполнения n_l .

может быть записана в виде ряда по базисным функциям (12.32):

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \sum_{\{n_i\}} C(\{n_i\}, t) \Phi_{\{n_i\}}^{(a)}(q_1, \dots, q_N). \quad (12.36)$$

В отличие от формулы (12.29), суммирование здесь ведется только по наборам чисел заполнения, состоящих из нулей и единиц. Коэффициенты $C(\{n_i\}, t)$ представляют собой амплитуды вероятности обнаружить систему в состояниях $\Phi_{\{n_i\}}^{(a)}$ с различными распределениями частиц по одночастичным состояниям $|l\rangle$. Эти коэффициенты удовлетворяют соотношению (12.31), которое обеспечивает нормировку волновой функции $\Psi(t)$ на единицу.

Очень часто ограничение на числа заполнения n_l в базисных волновых функциях (12.32) формулируется в виде так называемого **принципа запрета Паули**: *две тождественные частицы с полуцелым спином не могут находиться в одном и том же одночастичном квантовом состоянии $|l\rangle$* . В общем-то формула (12.36) говорит то же самое, так как ни в одной возможной волновой функции системы из N фермионов не будет “примеси” такого базисного состояния $\Phi^{(a)}$, в котором $n_l \geq 2$ хотя бы для одного одночастичного состояния $|l\rangle$.

Принцип запрета Паули справедлив для электронов, протонов и нейтронов, так как все эти частицы обладают спином $s = 1/2$. Как мы увидим дальше, принцип Паули играет важную роль в строении атомов и молекул.

12.5. Волновые функции двух фермионов

В качестве иллюстрации общей теории рассмотрим простой пример: квантовую систему, состоящую из двух одинаковых фермионов со спином $s = 1/2$ (скажем, систему из двух электронов). Предположим, что магнитное поле отсутствует, и пренебрежем спин-орбитальным взаимодействием. Тогда гамильтониан системы запишется в виде [ср. с (12.10)]

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2) + U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (12.37)$$

В данном случае гамильтониан не содержит операторов спина частиц. Поэтому, как легко проверить, координатные и спиновые переменные в уравнении Шредингера (12.4) разделяются, т. е. волновая функция системы может быть записана как произведение

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, t) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (12.38)$$

где χ — произвольная, не зависящая от времени спиновая волновая функция¹, а координатная волновая функция Φ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H}\Phi. \quad (12.39)$$

Для частиц со спином $s = 1/2$ волновая функция (12.38) должна быть антисимметрична относительно перестановки переменных $(\vec{r}_1, \sigma_1) \leftrightarrow (\vec{r}_2, \sigma_2)$. Заметим,

¹Эта функция определяется начальными условиями.

что этого можно добиться двумя способами:

$$\Psi_{\text{I}}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, t) = \Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (12.40)$$

$$\Psi_{\text{II}}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, t) = \Phi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \chi^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (12.41)$$

Как и раньше, верхние индексы (s) и (a) обозначают, соответственно, симметричную и антисимметричную функцию.

Итак, если гамильтониан двух одинаковых частиц со спином $s = 1/2$ не содержит спиновых операторов, то координатные волновые функции могут быть как симметричными, так и антисимметричными относительно перестановки координат. При этом, однако, и спиновые волновые функции в состояниях (12.40) и (12.41) имеют различную симметрию относительно перестановки спиновых переменных. Интересно выяснить, чем физически отличаются состояния двух электронов с волновыми функциями (12.40) и (12.41). С этой целью рассмотрим спиновые части волновых функций.

Сначала построим *базисные спиновые волновые функции* для двух частиц со спином $s = 1/2$. В качестве таких функций удобно взять произведения одночастичных спиновых функций

$$\chi_{\uparrow}(\sigma) \equiv \chi_{1/2}(\sigma) = \delta_{\sigma, 1/2}, \quad \chi_{\downarrow}(\sigma) \equiv \chi_{-1/2}(\sigma) = \delta_{\sigma, -1/2}. \quad (12.42)$$

Они являются собственными функциями оператора \hat{S}_z , где ось z — произвольно выбранная ось квантования. Первая функция описывает состояние частицы, в котором проекция ее спина имеет значение $S_z = \hbar/2$, а вторая — состояние, в котором $S_z = -\hbar/2$. Всего имеется четыре произведения одночастичных спиновых функций, образующих базисный набор для двух частиц:

$$\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2), \quad \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2), \quad \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2), \quad \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2). \quad (12.43)$$

Любую спиновую волновую функцию двух частиц с $s = 1/2$ можно представить в виде суперпозиции этих базисных функций.

К сожалению, не все базисные спиновые функции (12.43) обладают какой-либо симметрией по отношению к перестановке переменных σ_1 и σ_2 . Однако из них можно построить новый базис, состоящий из симметричных и антисимметричных функций. Легко проверить (оставляем это читателю), что единственная антисимметричная комбинация функций (12.43) имеет вид

$$\chi_0(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \}. \quad (12.44)$$

Множитель $1/\sqrt{2}$ введен для того, чтобы функция χ_0 удовлетворяла условию нормировки

$$\langle \chi_0 | \chi_0 \rangle \equiv \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \chi_0^*(\sigma_1, \sigma_2) \chi_0(\sigma_1, \sigma_2) = 1. \quad (12.45)$$

Кроме того, из функций (12.43) можно составить три симметричные линейные комбинации:

$$\chi_1(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) \}, \quad (12.46)$$

$$\chi_2(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2), \quad (12.47)$$

$$\chi_3(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2). \quad (12.48)$$

Четыре функции $\chi_0, \chi_1, \chi_2, \chi_3$ образуют ортонормированный базис для спиновых волновых функций двух фермионов с $s = 1/2$ (см. упражнение 12.6.).

Теперь ясно, что спиновая волновая функция $\chi^{(a)}$ в формуле (12.40) совпадает с функцией (12.44), а спиновая волновая функция $\chi^{(s)}$ в формуле (12.41) является некоторой линейной комбинацией симметричных функций (12.46)–(12.48).

Покажем, что разбиение базиса спиновых волновых функций двух частиц с $s = 1/2$ имеет простой физический смысл. Для этого введем оператор полного спина частиц

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2, \quad (12.49)$$

где операторы \hat{S}_1 и \hat{S}_2 действуют, соответственно, на спиновые переменные первой и второй частицы. Предлагаем читателю самостоятельно проверить (см. упражнение 12.7.), что все четыре базисные спиновые функции $\chi_0, \chi_1, \chi_2, \chi_3$ являются собственными функциями оператора проекции полного спина \hat{S}_z , причем

$$\hat{S}_z \chi_0 = 0, \quad \hat{S}_z \chi_1 = 0, \quad \hat{S}_z \chi_2 = \hbar \chi_2, \quad \hat{S}_z \chi_3 = -\hbar \chi_3. \quad (12.50)$$

Можно показать, что введенные нами базисные функции являются также собственными функциями квадрата суммарного спина

$$\hat{S}^2 = \hat{S} \cdot \hat{S} = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (12.51)$$

Простые, но несколько громоздкие вычисления, которые мы опустим, дают

$$\hat{S}^2 \chi_0 = 0, \quad \hat{S}^2 \chi_1 = 2\hbar^2 \chi_1, \quad \hat{S}^2 \chi_2 = 2\hbar^2 \chi_2, \quad \hat{S}^2 \chi_3 = 2\hbar^2 \chi_3. \quad (12.52)$$

Вспоминая правила квантования спина (11.1), приходим к важным выводам:

- Если спиновое состояние двух фермионов с $s = 1/2$ описывается *антисимметричной* функцией $\chi^{(a)}$, то их полный спин S равен нулю.
- Если спиновое состояние двух фермионов с $s = 1/2$ описывается *симметричной* функцией $\chi^{(s)}$, то их полный спин S равен единице.

Заметим, что согласно соотношениям (12.50), волновые функции χ_1, χ_2 и χ_3 соответствуют трем состояниям пары фермионов со значениями проекции полного спина $S_z = 0$ и $S_z = \pm \hbar$.

Вернемся к формулам (12.40) и (12.41) для волновых функций двух фермионов с $s = 1/2$. Как мы выяснили, эти функции описывают два типа состояний системы. В первом случае суммарный спин частиц равен нулю, а во втором он равен единице¹. Для качественного понимания свойств системы в состояниях Ψ_I и Ψ_{II} часто бывает полезным следующее обстоятельство. Заметим, что в состоянии (12.41) координатная волновая функция $\Phi^{(a)}$, будучи антисимметричной по отношению к перестановке \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , должна обращаться в нуль, если $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, т.е. амплитуда вероятности обнаружить два фермиона в одной точке пространства в параллельными спинами равна нулю. В то же время, в состоянии (12.40) эта амплитуда не равна нулю. Иначе говоря, два фермиона с

¹Для наглядности обычно говорят, что в состоянии (12.40) спины частиц *антипараллельны*, а в состоянии (12.41) спины частиц *параллельны*.

антипараллельными спинами с заметной вероятностью могут быть обнаружены в двух близких точках. Из приведенных соображений следует, что средняя энергия взаимодействия заряженных фермионов (например, электронов) в состояниях типа (12.40) должна быть больше, чем в состояниях типа (12.41). Действительно, если спины электронов параллельны, то они “стараяются держаться подалеже друг от друга”, что уменьшает среднюю энергию их кулоновского отталкивания. Если же спины антипараллельны, то электроны могут оказаться близко друг к другу, и это приводит к увеличению кулоновской энергии взаимодействия. Как мы видим, тот факт, что полная волновая функция одинаковых фермионов должна быть антисимметричной относительно перестановок частиц, приводит к существенной зависимости энергии системы от ориентации спинов частиц даже в тех случаях, когда само взаимодействие не содержит спиновых операторов. С примерами подобного рода мы встретимся в дальнейшем.

Упражнения

12.1. Проверить, что полное число перестановок переменных $\{q_k\}$ в волновой функции $\Psi(q_1, \dots, q_N, t)$ равно $N!$.

Указание: Удобно воспользоваться следующим приемом. Изобразим положения аргументов в виде N “ячеек” $\square, \square, \dots, \square$. В первую ячейку можно поместить любой из N аргументов q_k . Если первая ячейка заполнена, то во вторую можно поместить любой из оставшихся $N - 1$ аргументов. Таким образом, всего имеется $N(N - 1)$ различных вариантов заполнения первых двух ячеек. Дальше последовательно заполняются третья, четвертая и т. д. ячейки. Остается проверить, что полное число всех вариантов равно $N(N - 1)(N - 2) \cdots 1$, т. е. как раз $N!$.

12.2. Доказать, что две симметризованные волновые функции $\Phi_{l_1, \dots, l_N}^{(s)}$ и $\Phi_{l'_1, \dots, l'_N}^{(s)}$ системы, состоящей из N тождественных бозонов, ортогональны, если в наборах $\{l_1, \dots, l_N\}$ и $\{l'_1, \dots, l'_N\}$ нет совпадающих индексов.

Указание: Скалярное произведение $\langle \Phi_{l_1, \dots, l_N}^{(s)} | \Phi_{l'_1, \dots, l'_N}^{(s)} \rangle$ можно представить как сумму многомерных интегралов, каждый из которых разбивается на произведение интегралов вида $\langle \varphi_{l_k} | \varphi_{l'_k} \rangle$. Далее следует использовать условие ортогональности (12.20) для одночастичных волновых функций.

12.3. Вычислить явно нормировочную постоянную A в формуле (12.26) и проверить, что результат согласуется с общим выражением (12.28).

12.4. Вывести выражение (12.30) для амплитуд вероятности.

Указание: Умножить обе части равенства (12.29) на $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)*}(q_1, \dots, q_N)$ и проинтегрировать по переменным всех частиц с учетом условия ортогональности (12.24).

12.5. Вывести выражение (12.34) для нормировочной постоянной в базисных волновых функциях тождественных фермионов.

Указание: Используя явное выражение (12.32) для антисимметричных базисных волновых функций, записать выражение для скалярного произведения $\langle \Phi_{\{n_l\}}^{(a)} | \Phi_{\{n'_l\}}^{(a)} \rangle$. Далее следует учесть, что для фермионов в любом наборе $\{l_1, \dots, l_N\}$ нет совпадающих индексов одночастичных состояний, а одночастичные волновые функции удовлетворяют условию ортогональности (12.20).

12.6. Проверить, что базисные спиновые функции (12.44) и (12.46)–(12.48) ортогональны друг другу и нормированы на единицу.

12.7. Доказать равенства (12.50), используя выражения (12.44) и (12.46)–(12.48)

для базисных спиновых функций двух фермионов и тот факт, что одночастичные спиновые функции (12.42) являются собственными функциями оператора \hat{S}_z .

13. Стационарные состояния сложных атомов

В этом параграфе мы применим теорию квантовых систем к сложным атомам, в которых тождественными частицами являются электроны. Прежде всего, нас будет интересовать спектр энергии и волновые функции стационарных состояний. Как известно, для атома водорода, содержащего всего один электрон, эта задача решается точно. К сожалению, для более сложных атомов точные решения стационарного уравнения Шредингера не найдены, хотя в настоящее время существуют различные приближенные методы, основанные, как правило, на теории возмущений. В параграфе 10 была изложена теория возмущений для вычисления спектра энергии и волновых функций стационарных состояний *одной частицы*. Если, однако, вернуться к рассуждениям из этого параграфа (советуем читателю это сделать), то легко заметить, что они в равной степени применимы и к многочастичным системам, поэтому нам не придется заново строить всю схему теории возмущений.

13.1. Атом с двумя электронами: основное состояние

Самой простой реальной системой, в которой проявляются многочастичные эффекты, является атом с двумя электронами, движущимися в кулоновском поле ядра с зарядом Ze . К ним относится атом гелия He ($Z = 2$), однократно ионизированный атом лития Li^+ ($Z = 3$), двукратно ионизированный атом бериллия Be^{++} и т. д. Атомы с двумя электронами называются *гелиеподобными*.

Гамильтониан гелиеподобного атома (без учета релятивистских спин-орбитальных взаимодействий) можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Zq_e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{q_e^2}{r_{12}}, \quad (13.1)$$

где m_e — масса электрона, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Для упрощения формул мы снова используем обозначение (9.15). Первый член в гамильтониане — оператор кинетической энергии электронов. Второй член — оператор кулоновского взаимодействия электронов с ядром атома. Третий член описывает кулоновское взаимодействие между электронами.

Уровни энергии гелиеподобного атома и соответствующие волновые функции стационарных состояний $\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2)$ находятся, как обычно, в результате решения стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$. Найти точные решения этого уравнения с гамильтонианом (13.1) до сих пор не удалось, поэтому приходится использовать приближенные методы. В этом разделе мы применим теорию возмущений для вычисления энергии основного состояния гелиеподобного атома.

Начнем с того, что запишем гамильтониан (13.1) в таком виде:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}, \quad (13.2)$$

где

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Zq_e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (13.3)$$

— гамильтониан двух электронов в кулоновском поле ядра, а

$$\hat{W} = \frac{q_e^2}{r_{12}} \quad (13.4)$$

— оператор взаимодействия между электронами. Будем рассматривать $\hat{H}^{(0)}$ как “невозмущенный” гамильтониан, а \hat{W} как оператор малого возмущения, для учета которого применим теорию возмущений, изложенную в параграфе 10.

В нулевом приближении (когда взаимодействие между электронами вообще не учитывается), волновые функции стационарных состояний гелиеподобного атома и невозмущенные уровни энергии находятся из уравнения

$$\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}. \quad (13.5)$$

Поскольку $\hat{H}^{(0)}$ представляет собой сумму гамильтонианов невзаимодействующих электронов [см. (13.3)], пространственные переменные электронов в уравнении (13.5) разделяются, т. е. $\psi^{(0)}$ можно записать в виде

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \varphi_1^{(0)}(\vec{r}_1)\varphi_2^{(0)}(\vec{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.6)$$

Здесь χ — произвольная функция спиновых переменных. Каждая из координатных функций удовлетворяет уравнению Шредингера для одного электрона, движущегося в кулоновском поле ядра:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Zq_e^2}{r}\right)\varphi^{(0)}(\vec{r}) = \varepsilon\varphi^{(0)}(\vec{r}), \quad (13.7)$$

где ε — уровни энергии электрона. Если ε' и ε'' — собственные значения энергии первого и второго электронов, то невозмущенные уровни энергии гелиеподобного атома находятся как сумма

$$E^{(0)} = \varepsilon' + \varepsilon''. \quad (13.8)$$

Уравнение (13.7) есть не что иное как уравнение Шредингера для водородоподобного атома (т. е. атома с одним электроном), которое подробно рассматривалось в параграфе 9. Энергия электрона дается формулой [см. (9.19)]

$$\varepsilon_n = -Z^2 \frac{E_H}{n^2}, \quad (13.9)$$

где $n = 1, 2, \dots$ — главное квантовое число, а $E_H = m_e q_e^4 / 2\hbar^2 \approx 13,605$ эВ — энергия ионизации атома водорода ($Z = 1$). Уровню энергии ε_n соответствуют волновые функции

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (13.10)$$

где l и m — орбитальное и магнитное квантовые числа.

Перейдем теперь к решению задачи об основном состоянии гелиеподобного атома. В нулевом приближении следует считать, что каждый из электронов находится в состоянии $1s$, т. е. в состоянии с квантовыми числами $n = 1, l = 0, m = 0$. Поэтому энергия основного состояния в нулевом приближении равна

$$E_{\text{осн}}^{(0)} = 2\varepsilon_{n=1} = -2Z^2 E_H. \quad (13.11)$$

Для применения теории возмущений нужно построить также волновую функцию основного состояния электронов в нулевом приближении $\psi_{\text{осн}}^{(0)}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2)$, которая есть произведение координатной волновой функции $\Phi_{\text{осн}}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ на спиновую функцию $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$. Так как квантовые числа n , l и m у электронов в основном состоянии одинаковы, то координатная функция $\Phi_{\text{осн}}^{(0)}$ может быть только симметричной относительно перестановки электронов. Таким образом, имеем

$$\Phi_{\text{осн}}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{r_B} \right)^3 \exp \left[-\frac{Z}{r_B} (r_1 + r_2) \right], \quad (13.12)$$

где мы использовали явное выражение (9.29) для волновой функции электрона в водородоподобном атоме¹. Поскольку волновая функция (13.12) симметрична относительно перестановки координат электронов, полная волновая функция атома в нулевом приближении получается умножением (13.12) на *антисимметричную* спиновую волновую функцию:

$$\psi_{\text{осн}}^{(0)}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.13)$$

Согласно анализу из раздела 12.5., эта волновая функция описывает состояние атома с нулевым значением полного спина электронов.

Теперь все готово, чтобы найти энергию основного состояния гелиеподобного атома с учетом первой поправки по оператору взаимодействия электронов в гамильтониане (13.2). Как известно, эта поправка равна среднему значению оператора \hat{W} в невозмущенном состоянии [см. формулу (10.20)]. Таким образом, для энергии основного состояния имеем приближенное выражение

$$E_{\text{осн}} = -2Z^2 E_H + Q. \quad (13.14)$$

Величина

$$Q = \langle \psi_{\text{осн}}^{(0)} | \hat{W} | \psi_{\text{осн}}^{(0)} \rangle = \int \psi_{100}^2(\vec{r}_1) \frac{q_e^2}{r_{12}} \psi_{100}^2(\vec{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (13.15)$$

где интегрирование ведется по координатам электронов, а dV_1 и dV_2 — соответствующие бесконечно малые объемы, обычно называется *кулоновским интегралом*. Его удается вычислить точно²:

$$Q = \frac{5}{4} Z E_H. \quad (13.16)$$

Подставляя этот результат в формулу (13.14), получаем окончательное выражение для энергии основного состояния гелиеподобного атома в первом приближении теории возмущений:

$$E_{\text{осн}} = -2Z E_H \left(Z - \frac{5}{8} \right). \quad (13.17)$$

¹Появление Z в (13.12) связано с тем, что в этой формуле $r_B = \hbar^2/m_e q_e^2$ — боровский радиус атома с $Z = 1$, а в формуле (9.29) стоит боровский радиус (9.24) для атома с порядковым номером Z . В данном разделе нам удобнее явно выделить зависимость волновой функции от Z .

²Подробности вычислений интересующийся читатель может найти в более полных курсах квантовой механики (см., например, [2, 4]).

Чтобы проверить, насколько хорошо работает в данном случае теория возмущений, вычислим с помощью формулы (13.17) *энергию ионизации гелиеподобного атома* $E_{\text{ион}}$, т.е. минимальную энергию, необходимую для удаления одного электрона. Эта величина может быть непосредственно измерена в эксперименте.

Если один из электронов удаляется на бесконечность, то энергия атома меняется от начального значения $E_{\text{нач}} = E_{\text{осн}}$ до конечного значения $E_{\text{кон}} = -Z^2 E_H$, которое равно энергии оставшегося электрона в поле заряда ядра Ze . Поэтому

$$E_{\text{ион}} = -Z^2 E_H - \left\{ -2Z E_H \left(Z - \frac{5}{8} \right) \right\} = Z E_H \left(Z - \frac{5}{4} \right). \quad (13.18)$$

Для гелия ($Z = 2$) эта формула дает $E_{\text{ион}} = 1,5 E_H \approx 20,4$ эВ. Экспериментальное значение энергии ионизации атома гелия измерено с высокой точностью и составляет $E_{\text{ион}} = 24,584$ эВ. Как видим, согласие между теорией и экспериментом не очень хорошее. Причину этого легко заметить, вернувшись к результату (13.17) для энергии основного состояния гелиеподобного атома, полученному с помощью теории возмущений. Напомним, что теория возмущений применима тогда, когда поправки к уровням энергии малы по сравнению с нулевым приближением. В данном случае это означает, что выполняется условие $Z \gg 5/8$ или $5/8Z \ll 1$. Для гелия $Z = 2$, поэтому $5/8Z = 5/16$. Эта величина меньше единицы, однако не достаточно мала, чтобы гарантировать высокую точность при вычислении энергии основного состояния. При больших Z можно ожидать лучшего согласия между теоретическим и экспериментальными значениями энергии основного состояния и, следовательно, между теоретическими и экспериментальными значениями энергии ионизации. Действительно, для иона Li^{++} ($Z = 3$) формула (13.18) дает $E_{\text{ион}} = 21E_H/4 \approx 71,43$ эВ, а экспериментальное значение равно $E_{\text{ион}} = 75,638$ эВ.

В принципе, можно попытаться улучшить результат для энергии основного состояния гелиеподобного атома, учитывая энергию взаимодействия электронов в более высоких порядках теории возмущений (см. раздел 10.2.). Более эффективным оказался другой, так называемый *вариационный метод*. Поскольку этот метод часто и довольно успешно применяется для приближенного расчета энергии основного состояния многих квантовых систем, имеет смысл хотя бы кратко остановиться на его основных идеях.

Прежде всего заметим, что первое приближение (13.14) для энергии основного состояния есть не что иное как среднее значение гамильтониана (13.2) с волновой функцией (13.13). Действительно,

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \psi_{\text{осн}}^{(0)} | (\hat{H}^{(0)} + \hat{W}) | \psi_{\text{осн}}^{(0)} \rangle = E_{\text{осн}}^{(0)} + \langle \psi_{\text{осн}}^{(0)} | \hat{W} | \psi_{\text{осн}}^{(0)} \rangle, \quad (13.19)$$

где мы учли, что $\psi_{\text{осн}}^{(0)}$ является собственной функцией невозмущенного гамильтониана $\hat{H}^{(0)}$. Вспоминая формулу (13.11) для энергии системы в нулевом приближении и определение (13.15) кулоновского интеграла, видим, что выражение (13.19) в точности совпадает с (13.14).

Сравним теперь энергию основного состояния гелиеподобного атома в нулевом приближении (13.11) с формулой (13.17) первого приближения. Видно, что учет взаимодействия между электронами приводит к замене Z^2 на величину $Z(Z - 5/8)$. Этому математическому факту можно дать физическое толкование. Действительно, в гелиеподобном атоме каждый электрон движется в электрическом поле, создаваемом не только ядром, но и другим электроном, который уменьшает силу

притяжения к ядру¹. Говорят, что каждый электрон частично “экранирует” заряд ядра от другого электрона. В формуле (13.17) экранирование учитывается тем, что вместо квадрата заряда ядра появляется меньшая величина. Исходя из этих соображений, попробуем улучшить координатную волновую функцию (13.12), взяв вместо нее “пробную” функцию

$$\Phi_{\text{проб}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z^*}{r_B} \right)^3 \exp \left[-\frac{Z^*}{r_B} (r_1 + r_2) \right], \quad (13.20)$$

где величина Z^* определяет *эффективный заряд ядра* Z^*e , в поле которого движется каждый электрон. Полная пробная волновая функция получается умножением координатной функции (13.20) на антисимметричную спиновую функцию:

$$\psi_{\text{проб}}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \Phi_{\text{проб}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.21)$$

Конечно, эта волновая функция не является истинной волновой функцией основного состояния, но если величину Z^* выбрать такой, чтобы средняя энергия системы в состоянии $\psi_{\text{проб}}$ была *минимально возможной*, тогда можно ожидать, что мы получим более точное значение для энергии основного состояния, чем (13.17).

Итак, нужно вычислить среднюю энергию системы с пробной волновой функцией:

$$E(Z^*) = \langle \psi_{\text{проб}} | \hat{H} | \psi_{\text{проб}} \rangle = \int \Phi_{\text{проб}} \hat{H} \Phi_{\text{проб}} dV_1 dV_2, \quad (13.22)$$

где \hat{H} — гамильтониан (13.2). В отличие от $\Phi^{(0)}$, пробная координатная волновая функция (13.20) не является собственной функцией невозмущенного гамильтониана², поэтому нужно явно вычислить интегралы

$$I_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \Phi_{\text{проб}} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Phi_{\text{проб}} dV_1 dV_2, \quad (13.23)$$

$$I_2 = -Zq_e^2 \int \Phi_{\text{проб}}^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dV_1 dV_2, \quad (13.24)$$

$$I_3 = q_e^2 \int \frac{\Phi_{\text{проб}}^2}{r_{12}} dV_1 dV_2. \quad (13.25)$$

Вычисление первых двух интегралов не требует каких-либо ухищрений, так как волновая функция (13.20) разбивается на произведение двух функций, зависящих от r_1 и r_2 (см. упражнение 13.1.). Третий интеграл, как легко заметить, вообще не нужно вычислять, поскольку он совпадает с кулоновским интегралом (13.15), если в нем заменить Z на эффективный заряд ядра Z^* . Это можно сделать непосредственно в формуле (13.16). Приведем окончательные результаты:

$$I_1 = 2(Z^*)^2 E_H, \quad I_2 = -4ZZ^* E_H, \quad I_3 = \frac{5}{4} Z^* E_H. \quad (13.26)$$

¹Напомним, что у ядра заряд положительный, а у электрона отрицательный.

²Эффективный заряд ядра Z^*e в пробной волновой функции не обязан совпадать с величиной Ze , которая входит в гамильтониан (13.3).

Таким образом, для средней энергии (13.22) как функции параметра Z^* получаем выражение

$$E(Z^*) = I_1 + I_2 + I_3 = -2Z^* E_H \left(2Z - Z^* - \frac{5}{8} \right). \quad (13.27)$$

Из условия минимума $dE(Z^*)/dZ^* = 0$ находим соответствующее значение Z_0^* вариационного параметра — эффективного заряда ядра:

$$Z_0^* = Z - \frac{5}{16}. \quad (13.28)$$

Подставляя это значение в (13.27), после простых преобразований приходим к окончательному результату для энергии основного состояния. Его можно записать в таком виде:

$$E_{\text{осн}} = -2E_H \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2. \quad (13.29)$$

Эта формула напоминает выражение (13.11) для энергии в нулевом приближении, но теперь заряд ядра заменен на эффективный заряд (13.28).

Интересно вычислить энергию ионизации гелиеподобного атома, используя новое значение (13.29) для энергии основного состояния. Поступая так же, как при выводе формулы (13.18), получаем

$$E_{\text{ион}} = -Z^2 E_H - E_{\text{осн}} = E_H \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right). \quad (13.30)$$

Результат отличается от (13.18) дополнительным слагаемым $25/128$ в скобках. Для гелия формула (13.30) дает $E_{\text{ион}} = 23,13$ эВ, что гораздо ближе к экспериментальному значению $E_{\text{ион}} = 24,584$ эВ, чем энергия ионизации $E_{\text{ион}} = 20,4$ эВ, вычисленная по формуле (13.18), которая была получена в первом порядке теории возмущений по энергии взаимодействия между электронами.

Рассмотренный нами пример демонстрирует возможности вариационного метода вычисления энергии основного состояния. Мы использовали лишь самую простую волновую функцию электронов (13.20) и, тем не менее, значительно улучшили результаты теории возмущений. В настоящее время для гелиеподобных атомов построены другие, более сложные пробные функции. С их помощью для энергии ионизации получено значение, которое совпадает с данными эксперимента с точностью до погрешностей измерений.

13.2. Атом с двумя электронами: возбужденные состояния

Для определения спектра излучения и поглощения гелиеподобных атомов, а также их химических свойств, необходимо найти не только энергию основного состояния, но и уровни энергии возбужденных стационарных состояний таких атомов. В дальнейшем мы будем говорить только об атоме гелия, поэтому во всех формулах будем полагать $Z = 2$.

Как и в предыдущем разделе, попробуем учесть взаимодействие между электронами по теории возмущений. Хотя от такого подхода трудно требовать хороших количественных результатов, он нагляден и, кроме того, позволяет выяснить “структуру” возбужденных состояний.

Напомним, что в нулевом приближении теории возмущений в основном состоянии атома гелия оба электрона находятся в одночастичных “водородоподобных” состояниях с квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, или, как принято говорить, в $1s$ -состояниях. При этом полный спин атома гелия в основном состоянии равен нулю. В атомной физике “занятые” электронами одночастичные состояния изображаются в форме *электронных конфигураций* $(nl)^k$, где n и l — главное и орбитальное квантовые числа¹, а индекс k показывает, сколько электронов находятся в данном одночастичном состоянии. Таким образом, электронная конфигурация для основного состояния атома гелия имеет вид $(1s)^2$. Как мы видели, в нулевом приближении теории возмущений координатная часть волновой функции основного состояния гелия составлена из произведения одночастичных волновых функций электрона ψ_{100} в водородоподобном атоме He^+ . Для наглядности будем обозначать волновую функцию $1s$ -электрона как $\varphi_{1s}(\vec{r})$.

Рассмотрим теперь первое возбужденное состояние атома гелия. В нулевом приближении оно соответствует тому, что один из электронов переводится из состояния $1s$ в первое возбужденное состояние водородоподобного атома He^+ , т. е. в $2s$ -состояние². Таким образом, электронная конфигурация всего атома в первом возбужденном состоянии имеет вид $(1s)^1(2s)^1$. Действуя в духе теории возмущений, построим координатные волновые функции нулевого приближения из одночастичных волновых функций φ_{1s} и φ_{2s} . Так как эти функции различны, то из них можно образовать симметричную и антисимметричную координатные волновые функции двух электронов:

$$\Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) + \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \}, \quad (13.31)$$

$$\Phi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \}, \quad (13.32)$$

где множитель $1/\sqrt{2}$ обеспечивает нормировку обеих функций на единицу (проверьте!). Полные двухчастичные волновые функции (с учетом спиновых переменных) в обоих случаях должны быть антисимметричны относительно перестановок частиц. Поэтому они имеют вид

$$\psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \Phi^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (13.33)$$

$$\psi_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \Phi^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.34)$$

Здесь $\chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2)$ и $\chi^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2)$ — антисимметричная и симметричная спиновые волновые функции, которые подробно обсуждались в разделе 12.5. Там же мы выяснили, что в состоянии (13.33) полный спин электронов равен нулю, а в состоянии (13.34) полный спин равен единице. На это обстоятельство указывают нижние индексы волновых функций $\uparrow\downarrow$ и $\uparrow\uparrow$. В атомной физике состояния атома, в которых спины электронов антипараллельны, называют **парасостояниями**, а состояния, в

¹Вместо значения орбитального квантового числа указывается его символ s, p, \dots согласно правилам соответствия (9.13).

²В нулевом приближении значения энергии атома гелия для конфигураций $(1s)^1(2s)^1$ и $(1s)^1(2p)^1$ одинаковы. На стр. 152 мы покажем, что с учетом взаимодействия электронов энергия атома для конфигурации $(1s)^1(2p)^1$ выше, чем для конфигурации $(1s)^1(2s)^1$.

которых спины электронов параллельны, — **ортосостояниями**. Мы будем также придерживаться этой терминологии.

Итак, одной и той же электронной конфигурации $(1s)^1(2s)^1$ соответствуют несколько состояний атома гелия: одно парасостояние (13.33) ($S = 0$) и три ортосостояния (13.34) ($S = 1$), которые различаются значениями проекции полного спина на произвольную ось квантования z . В нулевом приближении (без учета взаимодействия между электронами) пара- и ортосостояния имеют одинаковую энергию. Это легко проверить вычислив средние значения (см. упражнение 13.2.):

$$E_{\uparrow\downarrow}^{(0)} = \langle \psi_{\uparrow\downarrow} | \hat{H}^{(0)} | \psi_{\uparrow\downarrow} \rangle = \langle \Phi^{(s)} | \hat{H}^{(0)} | \Phi^{(s)} \rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -5E_H, \quad (13.35)$$

$$E_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = \langle \psi_{\uparrow\uparrow} | \hat{H}^{(0)} | \psi_{\uparrow\uparrow} \rangle = \langle \Phi^{(a)} | \hat{H}^{(0)} | \Phi^{(a)} \rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -5E_H, \quad (13.36)$$

где была использована формула (13.9) для уровней энергии электрона в водородо-подобном атоме с $Z = 2$.

Найдем теперь уровни энергии, соответствующие пара- и ортосостояниям, в первом приближении теории возмущений по оператору взаимодействия электронов \hat{W} [см. (13.4)]. Для этого достаточно вычислить средние значения гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}$ с волновыми функциями (13.33) и (13.34) или, что то же самое, с координатными волновыми функциями (13.31) и (13.32), так как гамильтониан не содержит спиновых операторов¹. Простые преобразования, которые мы оставим читателю в качестве упражнения, дают

$$E_{\uparrow\downarrow} = \langle \Phi^{(s)} | \hat{H} | \Phi^{(s)} \rangle = -5E_H + Q + Q_{\text{обм}}, \quad (13.37)$$

$$E_{\uparrow\uparrow} = \langle \Phi^{(a)} | \hat{H} | \Phi^{(a)} \rangle = -5E_H + Q - Q_{\text{обм}}, \quad (13.38)$$

где введены обозначения

$$Q = \int \varphi_{1s}^2(\vec{r}_1) \frac{q_e^2}{r_{12}} \varphi_{2s}^2(\vec{r}_2) dV_1 dV_2, \quad (13.39)$$

$$Q_{\text{обм}} = \int \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) \frac{q_e^2}{r_{12}} \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (13.40)$$

Интеграл Q имеет ту же структуру, что и кулоновский интеграл (13.15) в основном состоянии. Он представляет собой среднюю энергию кулоновского взаимодействия электронов. Обратим внимание на величину $Q_{\text{обм}}$, которая также дает вклад в значения уровней энергии. Эта величина называется **обменным интегралом** или **обменной энергией**. Она имеет чисто квантовое происхождение, связанное с симметрией волновых функций двух электронов. Важно отметить, что обменный интеграл возникает из-за кулоновского взаимодействия электронов, но, кроме того, он учитывает своеобразную *корреляцию* в их движении. В самом деле, вклад в обменный интеграл (13.40) дают лишь те области пространства, где одновременно отличны от нуля обе волновые функции φ_{1s} и φ_{2s} , т.е. любой из электронов

¹Напомним, что мы всюду пренебрегаем релятивистскими спин-орбитальными и магнитными взаимодействиями.

может быть обнаружен как в состоянии $1s$, так и в состоянии $2s$. Иногда говорят (для наглядности), что обменный интеграл описывает квантовое *обменное взаимодействие* между электронами. Употребляя этот термин, следует помнить, что обменный интеграл (или обменная энергия) — просто часть кулоновской энергии взаимодействия, которая вычисляется с учетом квантовой корреляции в движении электронов. Никакого дополнительного “силового” взаимодействия обменный интеграл не описывает.

Для явного вычисления кулоновского интеграла (13.39) и обменного интеграла (13.40) нужно воспользоваться выражениями для водородоподобных волновых функций [см. раздел 9.3]. В сферических координатах эти функции имеют вид

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_B^3}} e^{-r/r_B}, \quad \varphi_{2s} = \frac{e^{-r/2r_B}}{2\sqrt{2\pi} r_B^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right), \quad (13.41)$$

где $r_B = \hbar^2/2m_e q_e^2 = 0,2645 \cdot 10^{-10}$ м — боровский радиус для водородоподобного атома с $Z = 2$ [см. (9.24)]. Из формулы (13.39) видно, что кулоновский интеграл положителен. Знак обменного интеграла (13.40) заранее невозможно определить, так как функция φ_{2s} может принимать отрицательные значения. Явное вычисление обменного интеграла показывает, что он положителен. Таким образом, из (13.37) и (13.38) следует, что энергия ортосостояний (с параллельными спинами электронов) меньше, чем энергия парасостояний (с антипараллельными спинами). Этот результат подтверждает качественные соображения, приведенные в разделе 12.5. Напомним, что из-за антисимметрии координатной волновой функции двух электронов в состоянии с параллельными спинами можно ожидать, что средняя энергия их кулоновского отталкивания будет меньше, чем в состоянии с антипараллельными спинами, где координатная волновая функция симметрична и, следовательно, велика вероятность обнаружить электроны поблизости друг от друга.

Мы не будем анализировать численные результаты расчета уровней энергии пара- и ортосостояний атома гелия для конфигурации $(1s)^1(2s)^1$. Приведем лишь их экспериментальные значения:

$$E_{\uparrow\downarrow} = -4,292 E_H, \quad E_{\uparrow\uparrow} = -4,350 E_H. \quad (13.42)$$

Как и было предсказано, энергия ортосостояния $E_{\uparrow\uparrow}$ действительно меньше, чем энергия парасостояния $E_{\uparrow\downarrow}$. Из экспериментальных данных можно оценить величину кулоновского интеграла Q и обменной энергии $Q_{\text{обм}}$, используя формулы (13.37) и (13.38):

$$Q = \frac{1}{2} (E_{\uparrow\downarrow} + E_{\uparrow\uparrow}) + 5E_H \approx 0,68 E_H, \quad (13.43)$$

$$Q_{\text{обм}} = \frac{1}{2} (E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow}) \approx 0,03 E_H. \quad (13.44)$$

Во-первых, видно, что обе эти поправки малы по сравнению с нулевым приближением $-5E_H$, в котором взаимодействие между электронами вообще не учитывается. Это означает, что теория возмущений для возбужденных состояний должна работать лучше, чем для основного состояния. Во-вторых, обменный интеграл оказался примерно в двадцать раз меньше, чем кулоновский интеграл. Это тоже

ценное наблюдение, так как оно подсказывает, что вклад обменных эффектов в энергию возбужденных состояний атома мал по сравнению с вкладом “обычного” кулоновского взаимодействия между электронами.

Уровни энергий парасостояний (с нулевым спином атома) называются **синглетными уровнями** (от английского слова “single” — одиночный), а уровни энергии ортосостояний (со спином единица) — **триплетными** (от английского слова “triple” — тройной). Смысл этих терминов состоит в том, что при помещении атома гелия в магнитное поле, с синглетным уровнем ничего не происходит, а триплетный уровень расщепляется на три уровня, каждый из которых соответствует определенной проекции спина на направление магнитного поля¹.

То обстоятельство, что первым возбужденным состоянием атома гелия является ортосостояние с электронной конфигурацией $(1s)^1(2s)^1$, связано с одним интересным явлением, которое наблюдается в эксперименте. Предположим, что газообразный гелий облучается светом и часть атомов оказывается в ортосостоянии с волновой функцией (13.34). Эти атомы могут находиться в возбужденном состоянии чрезвычайно долго, почти месяц. Дело в том, что переход из возбужденного ортосостояния в основное с излучением фотона *запрещен* правилами отбора, о которых уже упоминалось на странице 121. Действительно, при излучении фотона орбитальное квантовое число атома L должно меняться на единицу². Однако в возбужденном ортосостоянии и в основном состоянии орбитальный момент импульса атома гелия равен нулю ($L = 0$). Таким образом, после облучения гелий представляет собой как бы смесь двух газов: *ортогелия*, который образуют атомы в возбужденном ортосостоянии, и *парагелия*, атомы которого находятся в основном состоянии. Физические свойства орто- и парагелия во многом различны. Например, ортогелий является парамагнетиком, т. е. в магнитном поле он обладает заметным магнитным моментом, в то время как парагелий практически не реагирует на магнитное поле.

Закончим обсуждение возбужденных состояний атома гелия несколькими замечаниями.

В самом начале этого раздела мы предположили, что первые возбужденные состояния атома гелия соответствует электронной конфигурации $(1s)^1(2s)^1$. Заметим, однако, что в нулевом приближении по взаимодействию между электронами энергия атома с конфигурацией $(1s)^1(2p)^1$ имеет то же самое значение. Действительно, в нулевом приближении энергия атома гелия равна сумме энергий двух электронов, каждый из которых независимо движется в водородоподобном атоме с зарядом ядра $2e$. Но, как известно, в водородоподобном атоме энергия электрона зависит от *главного квантового числа* и не зависит от орбитального квантового числа l . Следовательно, $\varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p}$. Почему же при расчете энергии первых возбужденных состояний атома гелия не учитывалась возможность обнаружить один из электронов в состоянии $2p$? Это легко понять, исходя из следующих простых физических соображений. Плотность вероятности для электрона в состоянии $2p$ очень мала при малых r , так что основное время такой электрон проводит дальше от ядра, чем электрон в состоянии $2s$. Отсюда следует, что второй электрон за-

¹В ортосостоянии $S = 1$, поэтому атом обладает спиновым магнитным моментом (см. раздел 11.5.).

²Здесь и в дальнейшем орбитальное квантовое число, характеризующее величину квадрата орбитального момента импульса всего атома, будем обозначать заглавной буквой L , чтобы отличать его от квантового числа для одного электрона.

метно экранирует поле ядра от $2p$ -электрона и его энергия должна быть несколько больше, чем энергия $2s$ -электрона. Эти соображения можно подтвердить прямым математическим расчетом, следуя той же схеме, что и при анализе возбужденных состояний атома с конфигурацией $(1s)^1(2s)^1$. В качестве волновых функций нулевого приближения для конфигурации $(1s)^1(2p)^1$ нужно взять функции

$$\psi'_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2p}(\vec{r}_2) + \varphi_{2p}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \} \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (13.45)$$

$$\psi'_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2p}(\vec{r}_2) - \varphi_{2p}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \} \chi^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.46)$$

Они соответствуют одному парасостоянию с нулевым полным спином электронов и трем ортосостояниям с полным спином, равным единице. Затем в первом порядке теории возмущений по взаимодействию между электронами можно вычислить уровни энергии $E'_{\uparrow\downarrow}$ и $E'_{\uparrow\uparrow}$. Для сравнения с (13.42) приведем их экспериментальные значения:

$$E'_{\uparrow\downarrow} = -4,248 E_H, \quad E'_{\uparrow\uparrow} = -4,266 E_H. \quad (13.47)$$

Оба эти уровня действительно лежат выше, чем уровни энергии, соответствующие конфигурации $(1s)^1(1s)^1$, причем, как и следовало ожидать, энергия ортосостояния $E'_{\uparrow\uparrow}$ несколько ниже, чем энергия $E'_{\uparrow\downarrow}$ парасостояния (из-за антисимметрии координатной волновой функции в ортосостоянии).

Остальные возбужденные стационарные состояния атома гелия строятся так же, как рассмотренные выше. В нулевом приближении состояние атома соответствует некоторой конфигурации двух электронов, например, $(1s)^1(3s)^1$, $(2s)^2$, $(2s)^1(2p)^1$ и т. д. Ясно, что если в конфигурацию входят *различные* одноэлектронные состояния, то состояния атома разделяются на пара- и ортосостояния.

Напомним, наконец, что мы полностью игнорировали слабые релятивистские взаимодействия: спин-орбитальное взаимодействие и магнитное взаимодействие между спинами электронов. Их учет приводит к небольшому расщеплению уровней энергии, что проявляется, например, в расщеплении спектральных линий атома гелия.

13.3. Периодическая система элементов Менделеева

Первоначально периодическая система была “угадана” Менделеевым в 1868 г. на основе экспериментальных данных о химических свойствах известных в то время элементов. Одним из замечательных достижений квантовой механики является то, что она объяснила причину периодичности свойств в ряду элементов, расположенных в порядке возрастания их атомного номера.

С точки зрения квантовой механики задача построения системы элементов состоит, главным образом, в том, чтобы определить структуру основного состояния атома с произвольным числом электронов. Как мы видели в разделе 13.1., даже задача об основном состоянии атома с двумя электронами оказывается довольно сложной. С увеличением числа электронов трудности, естественно, растут. Прежде всего, возрастает роль кулоновского взаимодействия между электронами, поэтому плохо работает “наивная” теория возмущений, в которой нулевым приближением служат волновые функции, построенные из водородоподобных одноэлектронных функций. Тем не менее, удалось сформулировать приближенный

метод самосогласованного поля, который позволяет качественно описать строение атомов с помощью элементарных соображений и даже получить неплохие количественные результаты для уровней энергии¹.

Перечислим физические предположения, лежащие в основе метода самосогласованного поля.

- Считается, что в нулевом приближении каждый электрон независимо движется в среднем (самосогласованном) электрическом поле, которое создается ядром атома и всеми остальными электронами.
- Среднее электрическое поле отличается от кулоновского поля ядра, но в нулевом приближении его можно считать сферически симметричным, т. е. потенциальная энергия электрона $U(r)$ зависит только от расстояния r до ядра.
- Отклонение “истинного” электрического поля от среднего, а также все остальные взаимодействия (спин-орбитальное, магнитное), учитываются по теории возмущений.

Ключевым является, конечно, вопрос о том, как реально вычислить самосогласованное поле $U(r)$ и найти одноэлектронные волновые функции, из которых затем строится волновая функция всего атома. К этому вопросу мы вернемся позже.

Уже из того факта, что самосогласованное поле является сферически симметричным, т. е. *центральный*, можно сделать ряд важных выводов. Как было показано в разделе 9.1., стационарные состояния частицы в любом центральном поле характеризуются квантовыми числами n, l, m . С учетом спина электрона к ним нужно добавить спиновое магнитное квантовое число $m_s = \pm 1/2$. Таким образом, классификация одноэлектронных состояний в сложном атоме фактически такая же, как и в водородоподобном атоме.

Таблица 13.1.

Электронные оболочки		
Номер оболочки	Электронные состояния	Число состояний в оболочке
1	1s	2
2	2s, 2p	8
3	3s, 3p	8
4	4s, 3d, 4p	18
5	5s, 4d, 5p	18
6	6s, 4f, 5d, 6p	32
7	7s, 5f, 6d, ...	

Имеется, однако, и важное различие. Поскольку в сложном атоме самосогласованное поле отличается от кулоновского поля в водородоподобном атоме, то энергии одноэлектронных состояний зависят не только от главного квантового числа n , но и от орбитального квантового числа l , определяющего значение момента импульса электрона.

Нетрудно сообразить, что значения уровней энергии электрона ε_{nl} с одним и тем же n растут с увеличением l . Действительно, в состояниях с большими l электрон не может оказаться близко от ядра², поэтому остальные электроны сильно экранируют от него поле ядра. Этот эффект должен быть особенно заметен в

¹Метод самосогласованного поля был предложен английским физиком Д. Хартри в 1928 г. и существенно улучшен советским физиком В.А. Фоком в 1930 г., поэтому в настоящее время он называется **методом Хартри-Фока**.

²Более точно, волновая функция такого электрона быстро стремится к нулю при $r \rightarrow 0$.

состояниях с большими n (т.е. у “внешних” электронов), что действительно наблюдается в реальных атомах. Зависимость энергии одноэлектронных состояний от квантового числа l приводит к тому, что эти состояния группируются в так называемые **электронные оболочки**. Разности энергий состояний, входящих в одну и ту же оболочку, значительно меньше, чем разность энергий состояний из разных оболочек. Структура нескольких первых оболочек показана в таблице 13.1. Она была выяснена путем конкретных расчетов, которые мы, естественно, здесь не приводим. Обратим внимание на то, что $3d$ -уровень энергии лежит выше, чем $3s$ - и $3p$ -уровни. Как и следовало ожидать, влияние экранировки особенно заметно для состояний с большим моментом импульса. Например, уровень $4f$ оказался выше уровней $5s$ и $5p$.

Таблица 13.2.

Электронные конфигурации							
Номер оболочки	Z	Элемент	1s	2s	2p	3s	3p
1	1	H	1				
	2	He	2				
2	3	Li	2	1			
	4	Be	2	2			
	5	B	2	2	1		
	6	C	2	2	2		
	7	N	2	2	3		
	8	O	2	2	4		
	9	F	2	2	5		
	10	Ne	2	2	6		
3	11	Na	2	2	6	1	
	12	Mg	2	2	6	2	
	13	Al	2	2	6	2	1
	14	Si	2	2	6	2	2
	15	P	2	2	6	2	3
	16	S	2	2	6	2	4
	17	Cl	2	2	6	2	5
	18	Ar	2	2	6	2	6

Итак, в нулевом приближении основное состояние сложного атома можно представить себе следующим образом. Электроны заполняют одночастичные состояния с минимально возможной энергией. При этом следует учитывать принцип Паули: состояние с заданными квантовыми числами n, l, m, m_s может занять лишь один электрон. Поэтому в s -состоянии может оказаться не более двух электронов, в p -состоянии — не более 6 электронов, в d -состоянии — не более 10 электронов и т.д. Исходя из этих соображений, нетрудно найти электронные конфигурации, которые соответствуют основным состояниям атомов. Для первых 18 элементов они приведены в таблице 13.2. Жирным шрифтом отмечены состояния в заполненных оболочках.

У атомов гелия (He), неона (Ne) и аргона (Ar) имеется как раз столько электронов, чтобы в основном состоянии заполнить, соответственно, первую, вторую и третью оболочки. Суммарный орбитальный момент импульса и суммарный спин этих атомов равен нулю. Они очень стабильны и плохо вступают в химические реакции, так как имеющиеся электроны прочно связаны, а дополнительный электрон вынужден занимать состояние в новой оболочке. Энергия связи такого электрона

мала. По своим химическим свойствам гелий, неон и аргон относятся к так называемым *инертным газам*. С другой стороны, у атомов лития (Li) и натрия (Na) сверх заполненных оболочек имеется по одному s -электрону, который в химии называют *валентным электроном*. Он довольно слабо связан с атомом и поэтому легко передается другим атомам в химических реакциях. Как известно, литий и натрий относятся к химически активным *щелочным металлам*.

Можно предсказать, что в таблице Менделеева сразу за аргоном должен стоять щелочной металл с одним валентным электроном в $4s$ состоянии. Действительно под номером $Z = 19$ стоит калий (K). Согласно таблице 13.1., заполнение четвертой электронной оболочки заканчивается на элементе с номером $Z = 36$, а заполнение пятой электронной оболочки — на элементе с номером $Z = 54$. Здесь мы находим инертные газы криптон (Kr) и ксенон (Xe). Вслед за ними идут щелочные металлы с номерами $Z = 37$ и $Z = 55$ — рубидий (Rb) и цезий (Cs).

В разделе 13.2. мы выяснили на примере атома гелия, что электронная конфигурация не определяет однозначно квантовое состояние атома, так как в одной и той же конфигурации суммарный спин электронов может иметь различные значения. Из-за различной симметрии координатной волновой функции электронов в состояниях с различными значениями спина энергии этих состояний отличаются друг от друга. Так как в сложных атомах энергии одноэлектронных состояний (nl) зависят от орбитального квантового числа l , то энергия атома зависит и от суммарного орбитального момента электронов.

Предположим, что конфигурация электронов известна¹. Как найти значения суммарного спина электронов и их суммарного орбитального момента, которым соответствует состояние с наименьшей энергией, т. е. основное состояние атома? Обозначим через S и L — спиновое и орбитальное квантовые числа, определяющие квадрат суммарного спина $\hbar^2 S(S+1)$ и квадрат суммарного орбитального момента $\hbar^2 L(L+1)$ атома. Систему $(2L+1)(2S+1)$ состояний атома, принадлежащих определенной электронной конфигурации с заданными значениями S и L , принято называть **спектральным термом** или просто **термом**. Существует следующее эмпирическое **правило Хунда**:

- При заданной электронной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным значением S и с наибольшим (возможным при этом S) значением L .

Грубо говоря, спиновые моменты электронов стремятся выстроиться параллельно друг к другу; то же относится и к их орбитальным моментам.

Спектральные термы атомов принято обозначать символами, аналогичными тем, которые используются для обозначения состояний одного электрона в атоме водорода. Термы с различными значениями L обозначаются заглавными латинскими буквами по правилу [ср. с (9.13)]

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & I & \dots \end{array} \quad (13.48)$$

Слева сверху от этого символа указывается число $2S+1$. Так как в состоянии с заданными L и S возможны различные значения квадрата полного момента атома $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, то справа внизу обычно указывается также значение квантового

¹Речь идет об электронной конфигурации *незаполненной оболочки*.

числа J , определяющего величину квадрата полного момента атома $\hbar^2 J(J+1)$. Например, символ 1S_0 обозначает терм с квантовыми числами $L=0$, $S=0$, $J=0$ — основной терм атомов инертных газов¹. Если не учитывать спин-орбитального взаимодействия, то энергия термина зависит от L и S , но не зависит от J .

Подчеркнем, что для применения правила Хунда нужно определить возможные значения S и L . При этом важно не забыть о принципе Паули, иначе можно прийти к неверным выводам. Для иллюстрации этого замечания найдем основной терм атома бора (В) с электронной конфигурацией $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$. Так как первая оболочка заполнена, то полный спин атома и полный орбитальный момент определяются тремя электронами в незаполненной оболочке. Перечислим все возможные термы, которые соответствуют электронной конфигурации атома бора. Если складывать только спины электронов, то возможны состояния с $S=1/2$ и $S=3/2$. Если складывать орбитальные моменты электронов, то возможно лишь состояние с $L=1$. Казалось бы, возможные термы с данной электронной конфигурацией — это термы 2P и 4P , причем по правилу Хунда второй терм имеет меньшую энергию ($S=3/2$) и, следовательно, он будет основным. Однако приведенные рассуждения неверны, так как для данной конфигурации терм 4P вообще не может существовать; он запрещен принципом Паули! Действительно, в состоянии с $L=1$ два из трех электронов занимают одно и то же $2s$ -состояние, поэтому их спиновые состояния должны быть различны. Если, однако, $S=3/2$, то все три электрона находятся в одном и том же спиновом состоянии². Таким образом, терм 4P соответствует тому, что два из трех электронов занимают одно и то же одночастичное состояние, а это противоречит принципу Паули. Остается лишь один возможный терм 2P , который и будет основным термом атома бора. Мы видим, что в случае, когда в электронной конфигурации имеются *одинаковые* состояния электронов, применение правила Хунда требует осторожности, так как при этом не должен нарушаться принцип Паули.

13.4. Самосогласованное поле в атоме

Вернемся теперь к вопросу о том, как реально вычислить самосогласованное поле $U(r)$, в котором движутся электроны сложного атома. Мы сформулируем основную идею метода самосогласованного поля, исходя из интуитивных соображений, которыми пользовался Хартри — автор этого метода.

Как уже говорилось, в нулевом приближении каждому электрону можно приписать свою волновую функцию. Обозначим координатную волновую функцию k -го электрона через $\varphi_k(\vec{r}_k)$. Этому электрону соответствует плотность заряда $\rho_k(\vec{r}_k)$, равная произведению заряда электрона $-e$ на плотность вероятности его положения в пространстве, т.е. $\rho_k(\vec{r}_k) = -e|\varphi_k(\vec{r}_k)|^2$. Заряд с плотностью ρ_k в каждой точке \vec{r} создает электрическое поле, потенциал которого $v_k(\vec{r})$, согласно законам электростатики, дается формулой

$$v_k(\vec{r}) = \int \frac{\rho_k(\vec{r}_k)}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_k|} dV_k = -e \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_k)|^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}-\vec{r}_k|} dV_k, \quad (13.49)$$

¹Возможные значения J находятся по правилу “квантового сложения” моментов \hat{L} и \hat{S} (см. раздел 11.3.): $J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, L + S$.

²В состоянии с $S=3/2$ спиновая волновая функция *симметрична* относительно перестановок всех трех валентных электронов.

где $dV_k = dx_k dy_k dz_k$. Таким образом, потенциальную энергию некоторого j -го электрона в электрическом поле остальных электронов можно записать в виде

$$U_j(\vec{r}_j) = -e \sum_{k \neq j} v_k(\vec{r}_j) = q_e^2 \sum_{k \neq j} \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_k)|^2}{r_{jk}} dV_k, \quad (13.50)$$

где опять введены сокращенные обозначения $q_e^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$, $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$. Следующее приближение состоит в замене потенциальной энергии $U_j(\vec{r}_j)$ на ее значение, усредненное по направлениям вектора \vec{r}_j , т. е. проинтегрированное по полному телесному углу с элементом интегрирования в сферической системе координат $d\Omega_j = \sin \vartheta_j d\vartheta_j d\varphi_j$ и деленное на полный телесный угол 4π . Таким образом, мы получаем *сферически симметричную* потенциальную энергию j -го электрона

$$U_j(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int U_j(\vec{r}_j) d\Omega_j. \quad (13.51)$$

Наконец, одноэлектронные волновые функции $\varphi_j(\vec{r}_j)$ и уровни энергии ε_j находятся в результате решения системы стационарных уравнений Шредингера для каждого электрона с учетом его взаимодействия с ядром и всеми остальными электронами:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Zq_e^2}{r_j} + U_j(r_j) \right] \varphi_j(\vec{r}_j) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}_j), \quad j = 1, 2, \dots, Z. \quad (13.52)$$

Поскольку все поля U_j являются сферически симметричными, решения уравнений (13.52) можно искать в виде произведений сферических функций Y_{lm} на функции, зависящие только от $r_j = |\vec{r}_j|$. Одноэлектронные состояния в этой схеме будут характеризоваться квантовыми числами n, l, m , как и в любом сферически симметричном поле.

Несмотря на кажущуюся простоту, система уравнений (13.52) является на самом деле очень сложной системой *нелинейных* интегро-дифференциальных уравнений, так как функции U_j зависят от самих неизвестных волновых функций электронов [см. (13.50)]. Разумеется, явное решение системы уравнений (13.52) возможно лишь численными методами.

Недостатком изложенного выше метода является то, что в нем не учитываются *обменные эффекты*, связанные, как мы видели на примере атома гелия, с антисимметрией полной волновой функции атома относительно перестановки электронов. В.А. Фок разработал улучшенный, но более сложный вариант самосогласованного поля, в котором автоматически учитываются обменные эффекты¹. В атомной физике часто поступают следующим образом. Сначала решается система уравнений (13.52), затем из полученных одноэлектронных функций строятся полные антисимметризованные волновые функции атома для рассматриваемой электронной конфигурации, а вклад обменных членов в уровни энергии учитывается по теории возмущений так же, как в разделе 13.1. это делалось для атома гелия.

¹Изложение метода В.А. Фока можно найти, например, в учебнике [2].

13.5. Спин-орбитальное взаимодействие в сложных атомах

В заключении кратко остановимся на роли спин-орбитального взаимодействия в сложных атомах¹. Так как спин-орбитальное взаимодействие имеет релятивистское происхождение, то его последовательный учет возможен лишь в более полной теории атома, основанной на релятивистской квантовой механике. Обычно в атомной физике используют модельный оператор спин-орбитального взаимодействия, который позволяет правильно вычислить расщепление вырожденного уровня энергии с заданными L и S , т. е. электронного терма. Этот оператор дается выражением

$$\hat{W}_{\text{сп-орб}} = A \left(\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \right), \quad (13.53)$$

где $\hat{\vec{L}} = \sum_{k=1}^Z \hat{\vec{L}}_k$ и $\hat{\vec{S}} = \sum_{k=1}^Z \hat{\vec{S}}_k$ — операторы полного орбитального и спинового момента атома, а постоянная A зависит от значений квантовых чисел L и S рассматриваемого терма. Заметим, что по форме оператор (13.53) напоминает оператор спин-орбитального взаимодействия (11.50) для водородоподобного атома, поэтому дальнейшие рассуждения во многом повторяют рассуждения из раздела 11.4. Используя формулу (11.54), оператор (13.53) можно записать в таком виде:

$$\hat{W}_{\text{сп-орб}} = \frac{1}{2} A \left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right), \quad (13.54)$$

где $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ — оператор полного момента атома. Для вычисления энергии расщепления вырожденного уровня с данными L и S по теории возмущений, удобно выбрать в качестве волновых функций нулевого приближения взаимно ортогональные волновые функции ψ_{LSJM_J} состояний, характеризуемых квантовыми числами L, S, J, M_J , где квантовое число J определяет квадрат полного момента импульса атома, а M_J — его проекцию на произвольную ось квантования. Эти квантовые числа (при заданных L и S) принимают значения

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, L + S, \quad M_J = -J, -J + 1, \dots, J. \quad (13.55)$$

К счастью, нам не нужен явный вид функций ψ_{LSJM_J} , которые являются линейными комбинациями волновых функций состояний атома с различными значениями проекций орбитального и спинового моментов (см. обсуждение в разделе 11.4.). Достаточно того, что они удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \psi_{LSJM_J} &= \hbar^2 J(J + 1) \psi_{LSJM_J}, \\ \hat{L}^2 \psi_{LSJM_J} &= \hbar^2 L(L + 1) \psi_{LSJM_J}, \\ \hat{S}^2 \psi_{LSJM_J} &= \hbar^2 S(S + 1) \psi_{LSJM_J}, \\ \hat{J}_z \psi_{LSJM_J} &= \hbar M_J \psi_{LSJM_J}. \end{aligned} \quad (13.56)$$

Без учета спин-орбитального взаимодействия уровень энергии $E_{LS}^{(0)}$ является вырожденным, поэтому, казалось бы, для вычисления расщепленных уровней энергии нужно рассматривать соответствующее секулярное уравнение. Однако структура оператора возмущения (13.54) такова, что все его недиагональные элементы

¹Спин-орбитальное взаимодействие в атоме водорода обсуждалось в разделе 11.4.

по функциям ψ_{LSJM_J} (с различными J и M_J) равны нулю (проверьте!). Поэтому для вычисления новых уровней энергии терма в первом приближении по спин-орбитальному взаимодействию можно пользоваться простой формулой (13.57). В данном случае имеем

$$\begin{aligned} E_{LSJ} &= E_{LS}^{(0)} + \langle \psi_{LSJM_J} | \hat{W}_{\text{сп-орб}} | \psi_{LSJM_J} \rangle = \\ &= E_{LS}^{(0)} + \frac{\hbar^2 A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \quad (13.57)$$

Итак, с учетом спин-орбитального взаимодействия каждый терм атома расщепляется на группу нескольких близких по энергии уровней, которая называется **мультиплетом**, а сами расщепленные уровни — **компонентами мультиплета** (они различаются значениями квантового числа J). С помощью формулы (13.57) легко проверить, что разность значений энергии $\Delta E_{J, J-1}$ двух соседних компонентов мультиплета с квантовыми числами J и $J-1$ равна

$$\Delta E_{J, J-1} = \hbar^2 A J. \quad (13.58)$$

Если $A > 0$, то энергия уровней в мультиплете растет с ростом J и наименьшую энергию имеет компонент мультиплета с *минимальным значением* J , т. е. с $J = |L - S|$. Можно сказать, что в этом случае орбитальный и спиновый моменты атома “антипараллельны”. Если $A < 0$, то энергия уровней в мультиплете уменьшается с ростом J . Оказывается, что в разных термах атомов встречаются обе возможности. Правило для определения знака A очень простое, когда данному терму соответствует электронная конфигурация с *одной незаполненной оболочкой*. Если состояния в оболочке заполнены электронами не более чем наполовину, то $A > 0$. Если же оболочка заполнена электронами более чем наполовину, то $A < 0$.

Для иллюстрации этого правила вернемся к основному терму атома бора 2P (см. предыдущий раздел). Напомним, что основному терму соответствует электронная конфигурация $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ и квантовые числа $L = 1$ и $S = 1/2$. С учетом спин-орбитального взаимодействия основной терм расщепляется на два компонента ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$. Как видно из таблиц 13.1. и 13.2., в основном состоянии вторая оболочка атома бора заполнена электронами меньше чем наполовину. Поэтому в данном случае $A > 0$ и, следовательно, энергия компонента ${}^2P_{1/2}$ меньше, чем энергия компонента ${}^2P_{3/2}$. Мы приходим к выводу, что основным термом атома бора является терм ${}^2P_{1/2}$. Ему соответствуют два квантовых состояния в различных значениями проекции полного момента $J_z = \hbar M_J$, где $M_J = \pm 1/2$.

13.6. Атом в постоянном электрическом поле

До сих пор мы рассматривали стационарные состояния свободных атомов, не подверженных внешним воздействиям. Однако в веществе (например, в кристалле) каждый атом находится в поле, которое создается соседними атомами. Кроме того, к веществу может быть приложено внешнее электрическое или магнитное поле, действующее на электроны в атомах. Как известно читателю из курса электромагнетизма, в электрическом поле вещество поляризуется; в нем появляется электрический дипольный момент. Во внешнем магнитном поле вещество намагничивается, т. е. в нем появляется магнитный момент. В принципе, правильная

теория всех подобных явлений должна быть основана на законах квантовой механики. Если атомы взаимодействуют друг с другом, задача о реакции вещества на приложенное внешнее поле является весьма сложной. Проще обстоит дело в теории разреженных газов, так как в этом случае взаимодействием атомов с хорошей точностью можно пренебречь. Задача о поляризации и намагничении газов фактически сводится к задаче о реакции отдельного атома на внешнее электрическое или магнитное поле. В данном разделе мы рассмотрим влияние постоянного электрического поля на энергетические уровни атома. Это явление называется **эффектом Штарка**.

Предположим, что атом, содержащий Z электронов, находится в постоянном и однородном электрическом поле с напряженностью $\vec{\mathcal{E}}$. Прежде всего нужно построить гамильтониан атома с учетом взаимодействия электронов с электрическим полем. Очевидно, что гамильтониан есть сумма двух операторов:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + W, \quad (13.59)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ — гамильтониан свободного атома, а W — потенциальная энергия всех электронов во внешнем электрическом поле. Вспоминая электростатику, запишем

$$W = -e \sum_{k=1}^Z \varphi(\vec{r}_k), \quad (13.60)$$

где $\varphi(\vec{r}_k)$ электрический потенциал в точке расположения k -го электрона. Потенциал для однородного поля $\vec{\mathcal{E}}$ дается хорошо известной формулой

$$\varphi(\vec{r}) = -\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}, \quad (13.61)$$

поэтому выражение (13.60) принимает вид

$$W = -\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d}, \quad (13.62)$$

где введен вектор

$$\vec{d} = -e \sum_{k=1}^Z \vec{r}_k. \quad (13.63)$$

Напомним, что для произвольной системы частиц с зарядами q_k вектор $\vec{d} = \sum_k q_k \vec{r}_k$ назывался **электрическим дипольным моментом**. Формула (13.62) есть не что иное как частный случай общего выражения для энергии заряженных частиц в однородном электрическом поле.

Найти точные собственные значения гамильтониана (13.59), т. е. точный спектр энергии атома в электрическом поле, невозможно, так как для сложных атомов эта задача не решается даже в случае, когда $\vec{\mathcal{E}} = 0$. Будем предполагать, что электрическое поле является достаточно слабым, т. е. дополнительная энергия электронов в этом поле мала по сравнению с разностью между соседними уровнями энергии свободного атома¹. Тогда для вычисления поправок к уровням энергии можно воспользоваться теорией возмущений, изложенной в параграфе 10. В данном случае

¹Количественную оценку для напряженности “слабого” поля мы получим позже.

роль оператора малого возмущения играет энергия электронов во внешнем поле (13.62).

Естественно начать с атома водорода, для которого известны точные уровни энергии при $\vec{\mathcal{E}} = 0$ и волновые функции стационарных состояний. В атоме водорода всего один электрон, поэтому в системе координат, центр которой совпадает с ядром атома, а ось z направлена вдоль поля $\vec{\mathcal{E}}$, потенциальную энергию электрона W можно записать в виде

$$W = e \mathcal{E} z = e \mathcal{E} r \cos \vartheta, \quad (13.64)$$

где r — расстояние электрона до ядра, ϑ — полярный угол (Рис. 8.1.).

Рассмотрим сначала, как меняется энергия основного состояния атома водорода во внешнем электрическом поле. Если $\vec{\mathcal{E}} = 0$, то основным состоянием атома водорода является $1s$ -состояние с энергией $E_{\text{осн}}^{(0)} = -\hbar R$ (R — постоянная Ридберга). Нормированная на единицу волновая функция электрона в невозмущенном основном состоянии дается формулой [см. (9.29)]

$$\psi_{\text{осн}}^{(0)} = \psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{e^{-r/r_B}}{\sqrt{\pi r_B^3}}. \quad (13.65)$$

Основной уровень атома водорода является невырожденным, поэтому в первом приближении теории возмущений имеем

$$E_{\text{осн}} = E_{\text{осн}}^{(0)} + \left\langle \psi_{100} \left| W \right| \psi_{100} \right\rangle. \quad (13.66)$$

Вычисляя среднее значение с помощью выражений (13.64) и (13.65), легко убедиться, что оно равно нулю. Таким образом, главная поправка к энергии основного состояния пропорциональна, по крайней мере, квадрату напряженности электрического поля. Для того, чтобы найти эту поправку, нужно вычислить сумму по возбужденным состояниям в формуле (10.27). Мы не будем заниматься этой технически сложной задачей, а оценим разность $\Delta E_{\text{осн}} = E_{\text{осн}} - E_{\text{осн}}^{(0)}$, используя простые соображения. Во-первых, заметим, что эта разность отрицательна, так как для данного случая в формуле (10.27) $E_n^{(0)}$ — это энергия основного состояния, а $E_m^{(0)}$ — уровни энергии возбужденных состояний, которые лежат выше. По порядку величины матричные элементы оператора возмущения (13.64) и разности $E_m^{(0)} - E_{\text{осн}}^{(0)}$ можно оценить как

$$|\langle m | W | n \rangle| \approx e \mathcal{E} r_B, \quad E_m^{(0)} - E_{\text{осн}}^{(0)} \approx \hbar R, \quad (13.67)$$

где $r_B = 0,51 \text{ \AA}$ — боровский радиус для атома водорода¹. Тогда для $\Delta E_{\text{осн}}$ получаем оценку

$$|\Delta E_{\text{осн}}| \approx \frac{e^2 \mathcal{E}^2 r_B^2}{\hbar R}. \quad (13.68)$$

¹Боровский радиус — единственный параметр с размерностью длины в интегралах, которые определяют матричные элементы $\langle m | W | n \rangle$ оператора (13.64). Поэтому из соображений размерности следует, что все эти матричные элементы пропорциональны r_B .

Чтобы найти числовой множитель в этом выражении, нужно вычислить сумму в (10.27). Поправку к энергии основного состояния можно считать малой, если $|\Delta E_{\text{осн}}| \ll |E_{\text{осн}}^{(0)}|$ или, что то же самое,

$$\mathcal{E} \ll \frac{\hbar R}{e r_B}. \quad (13.69)$$

Подставляя сюда значения заряда электрона, боровского радиуса и энергии ионизации атома водорода $\hbar R = 13,6$ эВ, получаем условие

$$\mathcal{E} \ll 10^{11} \text{ В/м}, \quad (13.70)$$

которое с большим запасом выполняется для реально достижимых в эксперименте электрических полей.

Хотя внешнее электрическое поле (разумной величины) мало изменяет энергию основного состояния, оно приводит к вполне наблюдаемому эффекту — поляризации газообразного водорода. Дело в том, что во внешнем поле у каждого атома появляется средний дипольный момент $\langle \vec{d} \rangle$, направленный вдоль поля. Вообще говоря, причину появления дипольного момента у любого атома, находящегося в электрическом поле, легко понять и не обращаясь к квантовой механике. Электрическое поле действует на электроны и ядро силами, направленными в противоположные стороны. В результате центры положительного и отрицательного зарядов в атоме смещаются и появляется дипольный момент, величина которого растет с ростом поля. Если поле выключить, дипольный момент тут же исчезнет. Интересно проследить, как объясняет явление поляризации атома квантовая механика. Для определенности будем говорить об атоме водорода.

Заметим, что под действием электрического поля изменяются не только уровни энергии атома водорода, но и волновые функции стационарных состояний¹. В новых стационарных состояниях электрон движется немного иначе. В первом порядке теории возмущений новые волновые функции даются формулой (10.30). В частности, волновая функция основного состояния атома водорода в электрическом поле записывается как

$$\begin{aligned} \psi_{\text{осн}} &= \psi_{100} + \sum_{n>1} \sum_{l,m} \frac{\langle nlm | W | 100 \rangle}{E_{\text{осн}}^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_{nlm} = \\ &= \psi_{100} + e \mathcal{E} \sum_{n>1} \sum_{l,m} \frac{\langle nlm | z | 100 \rangle}{E_{\text{осн}}^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_{nlm}, \end{aligned} \quad (13.71)$$

где n, l, m — хорошо знакомые квантовые числа электрона в атоме водорода, а ψ_{nlm} — волновые функции стационарных состояний в отсутствие поля. Средний

¹Для простоты мы не будем учитывать спин-орбитальное взаимодействие и связанную с ним тонкую структуру спектра энергии возбужденных состояний свободного атома. Такое упрощение оправдано при достаточно больших значениях напряженности \mathcal{E} , когда энергия электрона в электрическом поле превышает расстояние между уровнями тонкой структуры. Оценки показывают, что для водорода можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, если $\mathcal{E} > 10^5$ В/м.

дипольный момент атома $\langle d_z \rangle$ в основном состоянии дается формулой¹

$$\langle d_z \rangle = -e \langle z \rangle = -e \langle \psi_{\text{осн}} | z | \psi_{\text{осн}} \rangle. \quad (13.72)$$

Вычислим теперь среднее значение, используя выражение (13.71) для волновой функции основного состояния. При этом нужно учесть, что само выражение (13.71) справедливо с точностью до первой поправки по возмущению. Поэтому, чтобы не превышать точности, при вычислении $\langle d_z \rangle$ члены, квадратичные по \mathcal{E} , должны быть опущены. Так как $\langle 100 | z | 100 \rangle = 0$, получаем (см. упражнение 13.4.)

$$\langle d_z \rangle = 2e^2 \mathcal{E} \sum_{n>1} \sum_{l,m} \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_{\text{осн}}^{(0)}}. \quad (13.73)$$

Поскольку для всех возбужденных состояний $E_n^{(0)} > E_{\text{осн}}^{(0)}$, средний дипольный момент атома направлен вдоль поля ($\langle d_z \rangle > 0$), как и должно быть. Порядок величины дипольного момента легко оценить, снова используя соображения размерности:

$$\langle d_z \rangle \approx e r_B \left(\frac{e \mathcal{E} r_B}{\hbar R} \right). \quad (13.74)$$

Для полей, удовлетворяющих условию (13.70) [см. также (13.69)], выполняется неравенство $\langle d_z \rangle \ll e r_B$. Физически это означает, что внешнее электрическое поле слабо искажает движение электрона в основном состоянии. Действительно, в данном случае среднее смещение электрона значительно меньше боровского радиуса, который определяет размер области локализации электрона в основном состоянии.

Задача о влиянии внешнего электрического поля на уровни энергии возбужденных состояний атома водорода является более сложной, чем рассмотренный нами случай основного состояния. Дело в том, что все уровни энергии возбужденных состояний атома водорода *вырождены* по квантовым числам l и m . Например, уровню энергии $E_2^{(0)} = -\hbar R/4$ соответствуют четыре различных квантовых состояния: одно $2s$ -состояние (с волновой функцией ψ_{200}) и три $2p$ -состояния (с волновыми функциями ψ_{210} и $\psi_{21,\pm 1}$). Даже для вычисления первых поправок от поля придется применять теорию возмущений для вырожденных уровней энергии (см. раздел 10.3). Кратность вырождения n^2 быстро растет с главным квантовым числом n , поэтому реально удастся найти поправки только к уровням с небольшими значениями n . Как и следовало ожидать, в электрическом поле вырожденные уровни энергии расщепляются на несколько уровней. Величина расщепления оказывается пропорциональной напряженности электрического поля \mathcal{E} (так называемый **линейный эффект Штарка**). В частности, первый возбужденный уровень ($n = 2$) расщепляется на три уровня: один из них остается двукратно вырожденным и имеет энергию $E_2^{(0)} = -\hbar R/4$, а два других (невырожденных) уровня имеют энергии $E = E_2^{(0)} \pm 3e r_B \mathcal{E}$. Детали расчета читатель может найти, например, в книге [2]. Расщепление уровней энергии возбужденных состояний атома водорода приводит

¹Напомним, что ось z направлена вдоль внешнего поля $\vec{\mathcal{E}}$. Поэтому из соображений симметрии следует, что средний дипольный момент будет также направлен вдоль оси z . Для сомневающегося читателя предлагаем полезное упражнение: следуя приводимому ниже выводу выражения для $\langle d_z \rangle$, доказать, что $\langle d_x \rangle = \langle d_y \rangle = 0$.

к расщеплению спектральных линий, поэтому линейный эффект Штарка хорошо проверен с помощью оптических измерений.

Кратко остановимся теперь на эффекте Штарка в сложных атомах. Наши рассуждения будут основаны на методе самосогласованного поля. Напомним, что в этом методе предполагается, что каждый электрон (в нулевом приближении) независимо движется в сферически симметричном самосогласованном поле $U(r)$, создаваемом всеми остальными электронами и ядром. Из одноэлектронных волновых функций φ_{nlm} затем строится волновая функция всего атома, а уровни энергии атома находятся как сумма энергий отдельных электронов. Как уже отмечалось, самосогласованное поле $U(r)$ в сложных атомах отличается от кулоновского, поэтому невозмущенные одноэлектронные уровни $\varepsilon_{nl}^{(0)}$, относящиеся к разным значениям орбитального квантового числа l , имеют разную энергию. Иначе говоря, в сложных атомах нет вырождения одноэлектронных уровней по l . Таким образом, согласно теории возмущений значение энергии электрона в состоянии $|nlm\rangle$ (с точностью до членов порядка \mathcal{E}^2) дается формулой

$$\varepsilon_{nlm} = \varepsilon_{nl}^{(0)} + e\mathcal{E} \langle nlm | z | nlm \rangle + e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{n'l'} \frac{|\langle nlm | z | n'l'm \rangle|^2}{\varepsilon_{nl}^{(0)} - \varepsilon_{n'l'}^{(0)}}, \quad (13.75)$$

где матричные элементы вычисляются по волновым функциям электрона φ_{nlm} в отсутствие внешнего электрического поля. Вспомним теперь, что состояния с заданным l обладают определенной четностью при инверсии координат (см. раздел 8.2.). Отсюда сразу следует, что линейная по полю поправка к уровням энергии в формуле (13.75) равна нулю¹. Мы приходим к выводу, что в сложных атомах поправка к уровням энергии пропорциональна квадрату электрического поля (**квадратичный эффект Штарка**).

13.7. Атом в постоянном магнитном поле

Предположим теперь, что атом находится в постоянном магнитном поле, вектор индукции которого равен \vec{B} . Магнитное поле действует независимо на каждый электрон, поэтому гамильтониан атома в данном случае имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \sum_k \left(\hat{p}_k + e\vec{A}(\vec{r}_k) \right)^2 + \frac{e}{m_e} \sum_k \hat{S}_k \cdot \vec{B} + \hat{V}, \quad (13.76)$$

где суммирование ведется по всем электронам атома. Символом \hat{V} обозначен оператор взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; он включает кулоновское и спин-орбитальное взаимодействия. При записи (13.76) мы использовали выражение (11.74) для гамильтониана одного электрона в магнитном поле.

Для векторного потенциала \vec{A} однородного магнитного поля возьмем следующее представление :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\vec{B} \times \vec{r} \right). \quad (13.77)$$

¹При вычислении матричного элемента $\langle nlm | z | nlm \rangle$ легко заметить, что $|\varphi_{nlm}|^2$ — четная функция координат, а z — нечетная функция. Поэтому интеграл по всему пространству равен нулю.

Оставляем читателю проверку того, что при таком выборе \vec{A} выполняется основное соотношение $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$.

Работать непосредственно с гамильтонианом (13.76) очень сложно, поэтому предварительно приведем его к более удобной форме. Рассмотрим оператор (номер электрона на время опустим)

$$\left(\hat{p} + e\vec{A}\right)^2 = \hat{p}^2 + e\left(\hat{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}\right) + e^2 A^2.$$

Вообще говоря, $\hat{p} \cdot \vec{A} \neq \vec{A} \cdot \hat{p}$, так как векторный потенциал зависит от координат, а оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, согласно правилам алгебры операторов, действует на все, что стоит справа от него. Если, однако, выбрать векторный потенциал в виде (13.77), то \hat{p} и \vec{A} можно переставить местами (см. упражнение 13.5.). Поэтому

$$\left(\hat{p} + e\vec{A}\right)^2 = \hat{p}^2 + e^2 A^2 + e\left(\vec{B} \times \vec{r}\right) \cdot \hat{p}.$$

Это выражение можно записать иначе, если воспользоваться известным свойством смешанного произведения векторов: $(\vec{A} \times \vec{B}) \cdot \vec{C} = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C})$. Мы получаем

$$\left(\hat{p} + e\vec{A}\right)^2 = \hat{p}^2 + e^2 A^2 + e\vec{B} \cdot (\vec{r} \times \hat{p}). \quad (13.78)$$

Виден результат проведенных преобразований: в последнее слагаемое входит хорошо знакомый оператор орбитального момента импульса электрона. Прежде чем подставить выражение (13.78) в гамильтониан (13.76), заметим, что $e^2 A^2$ имеет второй порядок по полю, в то время как последний член линеен по B . При достаточно малых полях (а именно этим случаем мы ограничимся) можно пренебречь $e^2 A^2$. После этого гамильтониан атома в магнитном поле (13.76) записывается в виде, удобном для применения теории возмущений:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}_{\text{маг}}, \quad (13.79)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ — гамильтониан свободного атома, а оператор $\hat{W}_{\text{маг}}$ описывает взаимодействие электронов с внешним магнитным полем:

$$\hat{W}_{\text{маг}} = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (13.80)$$

Здесь

$$\hat{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \left(\hat{L} + 2\hat{S}\right) \quad (13.81)$$

— **оператор магнитного момента атома**¹, который выражается через полный орбитальный момент электронов и их полный спиновый момент:

$$\hat{L} = \sum_{k=1}^Z \hat{L}_k, \quad \hat{S} = \sum_{k=1}^Z \hat{S}_k. \quad (13.82)$$

¹Формула (13.80) напоминает выражение для энергии магнитного диполя с моментом $\vec{\mu}$ во внешнем магнитном поле: $W_{\text{маг}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Поэтому оператор (13.81) естественно назвать оператором магнитного момента атома.

Отметим, что в формуле (13.81) коэффициент при спиновом моменте в два раза больше, чем коэффициент при орбитальном моменте. Это легко понять, вспомнив, что гиромагнитное отношение для спина в два раза больше, чем для орбитального момента (см. раздел 11.5.).

Рассмотрим теперь влияние магнитного поля на уровни энергии атома. Если $\vec{B} = 0$, то, как известно из раздела 13.5., стационарные состояния атома $|LSJM_J\rangle$ характеризуются квантовыми числами L , S , J и M_J , которые определяют, соответственно, значения квадрата орбитального момента, квадрата спинового момента, квадрата полного момента $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ и его проекции J_z на произвольно выбранную ось квантования момента. Невозмущенные уровни энергии $E_{LSJ}^{(0)}$ не зависят от значения проекции J_z (т.е. от значения квантового числа M_J) в силу сферической симметрии самосогласованного поля в атоме. В присутствии магнитного поля вырождение по M_J должно сниматься, так как сферическая симметрия нарушается. Таким образом, чтобы найти новые уровни энергии, мы должны применить теорию возмущений для случая вырождения невозмущенных уровней. С этой целью нужно вычислить матричные элементы оператора (13.80) по волновым функциям с различными M_J . Эти матричные элементы пропорциональны матричным элементам оператора магнитного момента

$$\langle LSJM_J | \hat{\mu} | LSJM'_J \rangle. \quad (13.83)$$

Задача осложняется тем, что явный вид волновых функций ψ_{LSJM_J} неизвестен; мы знаем лишь, что они являются собственными функциями операторов \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{J}^2 и \hat{J}_z , т.е. удовлетворяют соотношениям (13.56). К сожалению, оператор $\hat{L} + 2\hat{S}$, входящий в выражение (13.81) не совпадает с оператором $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, матричные элементы которого можно найти, не зная волновых функций ψ_{LSJM_J} . Мы изложим изящный прием, который позволяет обойти эту трудность.

Попробуем представить оператор магнитного момента атома в виде произведения

$$\hat{\mu} = \hat{K} \hat{J}, \quad (13.84)$$

где \hat{K} — пока неизвестный оператор. Выберем его таким, чтобы получались правильные выражения для матричных элементов (13.83). Умножим справа равенство (13.84) скалярно на оператор $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Используя затем формулу (13.81), находим, что

$$-\left(\frac{e}{2m_e}\right) (\hat{L}^2 + 2\hat{S}^2 + 3\hat{L} \cdot \hat{S}) = \hat{K} \hat{J}^2.$$

Это операторное равенство с помощью тождества (11.54) записывается в виде

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{e}{2m_e}\right) (3\hat{J}^2 - \hat{L}^2 + \hat{S}^2) = \hat{K} \hat{J}^2. \quad (13.85)$$

Если теперь подействовать операторами, стоящими справа и слева на волновую функцию ψ_{LSJM_J} , то с учетом соотношений (13.56) получим

$$\hat{K} \psi_{LSJM_J} = -\frac{e}{2m_e} \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right) \psi_{LSJM_J}. \quad (13.86)$$

Видно, что действие оператора \hat{K} на волновые функции ψ_{LSJM_J} сводится к умножению на одно и то же число. Это очень важное обстоятельство, так как нас интересуют матричные элементы оператора магнитного момента именно по этим функциям. Таким образом, все матричные элементы (13.83) будут точно вычислены, если считать, что

$$\hat{\mu} = -g \frac{e}{2m_e} \hat{J}, \quad (13.87)$$

где величина

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (13.88)$$

называется **множителем Ланде**¹. Подчеркнем, что представление оператора магнитного момента в виде (13.87) не является *абсолютно точным*; оно справедливо, как говорят, только в подпространстве квантовых состояний атома, которые являются суперпозицией состояний $|LSJM_J\rangle$ с фиксированными значениями квантовых чисел L, S, J и с различными значениями M_J . Этого, однако, достаточно для изучения свойств атомов в достаточно слабом магнитном поле.

Подстановка выражения (13.87) в формулу (13.80) дает

$$\hat{W}_{\text{маг}} = g \frac{e}{2m_e} \hat{J} \cdot \vec{B}. \quad (13.89)$$

Если направить ось квантования момента z вдоль магнитного поля \vec{B} , то оператор $\hat{W}_{\text{маг}}$ принимает простой вид

$$\hat{W}_{\text{маг}} = g \frac{eB}{2m_e} \hat{J}_z, \quad (13.90)$$

который очень удобен для применения теории возмущений. Заметим, что отличны от нуля только диагональные элементы этого оператора по невозмущенным волновым функциям ψ_{LSJM_J} . Поэтому сразу находим уровни энергии атома в первом приближении теории возмущений:

$$E_{LSJM_J} = E_{LSJ}^{(0)} + \langle LSJM_J | \hat{W}_{\text{маг}} | LSJM_J \rangle = E_{LSJ}^{(0)} + g \mu_B B M_J, \quad (13.91)$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_e$ — магнетон Бора; $M_J = \pm J, \pm(J-1), \dots$ — всего $(2J+1)$ значений.

Подведем итоги. Из формулы (13.91) следует, что в магнитном поле каждый уровень энергии атома расщепляется на $(2J+1)$ уровней симметрично относительно невозмущенного уровня $E_{LSJ}^{(0)}$. Иначе говоря, теперь квантовые состояния с различными проекциями полного момента на направление поля \vec{B} имеют различную энергию. Расстояние между соседними расщепленными уровнями

$$\Delta E = g \mu_B B \quad (13.92)$$

пропорционально индукции магнитного поля и множителю Ланде, который зависит от квантовых чисел L, S, J невозмущенных атомных состояний.

Расщепление атомных уровней, определяемое формулой (13.92), называется **аномальным эффектом Зеемана**. С этим эффектом связана одна из интересных страниц истории квантовой механики. Дело в том, что расщепление уровней

¹Часто используется также название **g-фактор** (“же”-фактор)

энергии атома в магнитном поле, которое проявляется, например, в расщеплении спектральных линий, было обнаружено экспериментально еще до открытия спина электрона. Теория предсказывала, что расстояние между соседними расщепленными уровнями должно быть равно

$$\Delta E = \mu_B B. \quad (13.93)$$

Такое расщепление получило название **нормального эффекта Зеемана**. Между тем, эксперимент показывал гораздо более сложную и запутанную картину. Например, в атоме водорода все уровни расщеплялись “неправильно”. В сложных атомах с четным числом электронов (в атомах цинка, кадмия и др.) некоторые уровни расщеплялись согласно формуле (13.93), а расщепление других уровней не описывалось этой формулой. Физики затратили много усилий на поиски причин столь непонятного поведения атомов в магнитном поле, но объяснение эффекта Зеемана удалось найти только после открытия спина.

Вернемся к формуле (13.92), определяющей расщепление атомных уровней энергии в магнитном поле. Из сравнения этой формулы с (13.93) ясно, что нормальный эффект Зеемана должен наблюдаться для тех состояний, для которых множитель Ланде равен единице. Поскольку при фиксированных L и S квантовое число J может принимать значения от $|L - S|$ до $L + S$, из определения (13.88) следует, что $g = 1$ только для состояний с полным спином $S = 0$ (синглетные термы). Такие состояния имеются в атомах с четным числом электронов; поэтому в них наблюдается как нормальный, так и аномальный эффект Зеемана. В атоме водорода один электрон, т. е. в любом квантовом состоянии полный спин атома $S = 1/2$. Поэтому для всех квантовых состояний водорода $g \neq 1$ и у него наблюдается только аномальный эффект Зеемана.

Напомним, что формула (13.91) для уровней энергии атома в магнитном поле была получена методом теории возмущений, поэтому она справедлива для таких значений индукции B , при которых величина расщепления (13.92) значительно меньше, чем разность энергий соседних уровней в свободном атоме. Как отмечалось в разделе 13.5., благодаря спин-орбитальному взаимодействию атомные уровни образуют тонкую структуру — *мультиплеты*, причем для разности энергий соседних уровней в мультиплете была получена оценка (13.58), где постоянная A характеризует интенсивность спин-орбитального взаимодействия. Поэтому формула (13.91) применима для достаточно слабого магнитного поля, когда

$$\mu_B B \ll |\Delta E_{J,J-1}|. \quad (13.94)$$

Например, для первых возбужденных состояний атома водорода оценка показывает, что слабыми магнитными полями можно считать поля с величиной индукции $B < 0,1$ Тл.

Если расщепление, вызванное магнитным полем, сравнимо по величине с разностью соседних уровней в мультиплете, то задачу о вычислении новых уровней энергии решить не удастся. Однако решение снова становится возможным для *сильных* полей, когда энергия взаимодействия электронов с магнитным полем значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие¹. В этом случае спин-орбитальное

¹Предполагается, что энергия взаимодействия с магнитным полем все же значительно меньше, чем расстояние между термами с различными значениями L и S , которое определяется сильным кулоновским взаимодействием между электронами.

взаимодействие является самым слабым взаимодействием и в главном приближении им можно пренебречь. Гамильтониан атома по-прежнему записывается в виде (13.79), но теперь $\hat{H}^{(0)}$ включает только кулоновскую энергию электронов.

При учете только кулоновского взаимодействия сохраняются по отдельности орбитальный и спиновый моменты электронов, поэтому в качестве волновых функций нулевого приближения удобно взять функции $\psi_{LM_L SM_S}$, где ось квантования z направлена вдоль магнитного поля \vec{B} , а квантовые числа M_L и M_S определяют значения проекций орбитального и спинового моментов на эту ось: $L_z = \hbar M_L$, $S_z = \hbar M_S$. В первом порядке теории возмущений по $\hat{W}_{\text{маг}}$ [см. (13.80) и (13.81)] находим уровни энергии

$$E_{LM_L SM_S} = E_{LS}^{(0)} + \mu_B B (M_L + 2M_S), \quad (13.95)$$

где $E_{LS}^{(0)}$ — энергия невозмущенного терма¹.

Расщепление уровней атома в сильном магнитном поле, которое описывается формулой (13.95), называется **эффектом Пашена-Бака**. Оно наблюдается, например, для некоторых уровней атомов Li и Na в полях $B \approx 4$ Тл.

Упражнения

13.1. Вычислить интегралы (13.23) и (13.24) с координатной волновой функцией (13.20). Убедиться, что значения этих интегралов даются формулами (13.26).

Указание: Волновая функция (13.20) есть произведение двух функций, каждая из которых зависит от координат одного электрона и нормирована на единицу. С учетом этого обстоятельства интегралы I_1 и I_2 нетрудно вычислить, используя при интегрировании по dV_1 и dV_2 сферическую систему координат.

13.2. Вычислить средние значения в формулах (13.35) и (13.36) и убедиться, что в нулевом приближении по взаимодействию между электронами справедливы равенства $E_{\uparrow\downarrow}^{(0)} = E_{\uparrow\uparrow}^{(0)} = -5E_H$.

Указание: Невозмущенный гамильтониан (13.3) есть сумма двух операторов: $\hat{H}^{(0)} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2)$, где \hat{h} — гамильтониан водородоподобного иона He^+ , а аргументы (1) и (2) показывают, что \hat{h} действует на переменные первого или второго электрона. При вычислении средних значений следует учесть, что волновые функции φ_{1s} , φ_{2s} ортогональны друг к другу и являются собственными функциями \hat{h} , причем $\hat{h}\varphi_{1s} = \varepsilon_1\varphi_{1s}$ и $\hat{h}\varphi_{2s} = \varepsilon_2\varphi_{2s}$.

13.3. Доказать, что у атомов бериллия (Be) и магния (Mg) основным термом является терм 1S_0 .

13.4. Вывести выражение (13.73) для среднего дипольного момента атома водорода в основном состоянии.

Указание: Записав матричный элемент $\langle \psi_{\text{осн}} | z | \psi_{\text{осн}} \rangle$ с точностью до первой поправки по внешнему электрическому полю \mathcal{E} , учесть, что $\langle 100 | z | nlm \rangle = \langle nlm | z | 100 \rangle^*$.

13.5. Доказать, что при выборе векторного потенциала однородного магнитного поля в виде (13.77) оператор импульса коммутирует с \vec{A} .

¹На самом деле $E_{LS}^{(0)}$ — средняя энергия мультиплетта, так как в формуле (13.95) пренебрегается расщеплением терма, вызванного спин-орбитальным взаимодействием.

Указание: Достаточно доказать, что $\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} = 0$, где $\hat{\vec{p}}$ действует *только* на \vec{A} . Это можно проверить непосредственно, записав

$$\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} = \hat{p}_x A_x + \hat{p}_y A_y + \hat{p}_z A_z = -i\hbar \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right)$$

и убедившись, что каждое из слагаемых в скобках равно нулю.

14. Стационарные состояния молекул

Молекулы являются квантовыми системами, состоящими из нескольких ядер и электронов. Строго говоря, спектр энергии молекулы должен следовать из стационарного уравнения Шредингера для волновой функции, зависящей от координат и спиновых переменных всех ядер и всех электронов. Вычисление спектра энергии молекулы и нахождение соответствующих волновых функций стационарных состояний — задача еще более сложная, чем аналогичная задача для атома. Во-первых, электроны движутся теперь в поле, которое уже нельзя считать сферически симметричным, поскольку имеется несколько ядер — источников поля. Кроме того, в молекулах возникают новые типы движения: колебания ядер и вращения молекулы как целого. Есть, однако, одна особенность, которая позволяет значительно упростить задачу, отделив вычисление уровней энергии электронов от вычисления уровней энергии, связанных с движением ядер. Дело в том, что электроны значительно легче ядер. Отношение массы электрона m_e к массе m_p самого легкого ядра — протона — примерно равно $m_e/m_p \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Для более тяжелых ядер это отношение еще меньше. Легкие электроны движутся в молекуле гораздо быстрее, чем тяжелые ядра, поэтому в нулевом приближении ядра можно считать неподвижными. Таким образом, в нулевом приближении задача состоит в том, чтобы найти уровни энергии электронов при фиксированном положении ядер. В следующих приближениях движение ядер учитывается по теории возмущений. Этот метод вычисления спектра энергии молекул был впервые разработан Максом Борном и Робертом Опенгеймером в 1927 г. и получил название **adiaбатического приближения**¹.

Прежде чем перейти к анализу стационарного уравнения Шредингера для молекул, полезно начать с простых оценок, основанных на физических соображениях. Эти оценки позволят нам в дальнейшем делать разумные приближения.

Сначала оценим порядок величины энергии электронов $E_{\text{эл}}$ в молекуле. Проще всего это сделать для кинетической энергии, опираясь на соотношение неопределенностей Гайзенберга. Если R_0 — линейный размер молекулы, то

$$E_{\text{эл}} \approx \frac{\hbar^2}{m_e R_0^2}, \quad (14.1)$$

где $m_e = 0,911 \cdot 10^{-30}$ кг — масса электрона. Взяв (для молекул среднего размера) $R_0 \approx 5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-10}$ м, получим $E_{\text{эл}} \approx 1$ эВ. Вклад энергии взаимодействия (кулоновского) имеет тот же порядок величины. Итак, характерная энергия электронов в молекуле составляет несколько электрон-вольт.

¹Как мы увидим дальше, метод адиабатического приближения успешно применяется и в квантовой теории кристаллов.

Перейдем к колебаниям ядер в молекуле. В квантовой теории энергия колебаний квантуется (см. раздел 6.3., где рассматривалась модель гармонического осциллятора). Поэтому мы ожидаем, что колебательные уровни молекулы будут выглядеть так: $E_{\text{кол}} = \hbar\omega(n + 1/2)$, где ω — частота колебаний, а квантовое число n принимает значения $0, 1, 2, \dots$. Частоту колебаний можно записать в виде $\omega = \sqrt{k/M}$, где M — масса ядра, а k — некоторая упругая постоянная. Для оценки k заметим, что если амплитуда колебаний становится соизмеримой с размером молекулы R_0 , то молекула диссоциирует, т.е. разделяется на отдельные атомы. При этом упругая энергия kR_0^2 становится порядка энергии электронов $E_{\text{эл}}$. Таким образом, $kR_0^2 \approx E_{\text{эл}}$ и, следовательно, $k \approx E_{\text{эл}}/R_0^2$. Используя это соотношение, находим, что разность энергий для двух соседних колебательных уровней примерно равна

$$E_{\text{кол}} \approx \hbar \left(\frac{E_{\text{эл}}}{MR_0^2} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{m_e}{M} \right)^{1/2} E_{\text{эл}}. \quad (14.2)$$

Для оценки энергии вращений молекулы $E_{\text{вращ}}$ вспомним, что в классической механике энергия вращения тела выражается через момент импульса тела L и его момент инерции I : $E_{\text{вращ}} = L^2/2I$. Как известно, в квантовой механике квадрат момента импульса квантуется и его собственные значения даются формулой $L^2 = \hbar^2 l(l + 1)$, где $l = 0, 1, 2, \dots$. Поэтому вращательные уровни энергии молекулы должны иметь вид $E_{\text{вращ}} = \hbar^2 l(l + 1)/2I$. Так как $I \approx MR_0^2$, то по порядку величины вращательная энергия молекулы составляет

$$E_{\text{вращ}} \approx \frac{\hbar^2}{MR_0^2} \approx \left(\frac{m_e}{M} \right) E_{\text{эл}}. \quad (14.3)$$

Как уже отмечалось, $m_e/M \ll 1$, поэтому из формул (14.2) и (14.3) следуют неравенства

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вращ}}. \quad (14.4)$$

Напомним, что волновая функция стационарного состояния осциллирует со временем с частотой $\Omega = E/\hbar$, где E — энергия состояния. Неравенства (14.4) можно трактовать в том смысле, что самым быстрым движением в молекуле является движение электронов. Колебания происходят медленнее, а вращения — наиболее медленный тип движения. Это полезно помнить при построении приближенных решений уравнения Шредингера.

14.1. Молекула водорода: электронные состояния

Наиболее простой тип молекул — двухатомные молекулы, например, H_2 , O_2 , N_2 , HCl и т.д. Они состоят из двух ядер и нескольких электронов. Для первого знакомства с квантовой теорией молекул естественно начать с молекулы водорода, где электронов всего два, а ядрами являются протоны.

Введем индексы A и B , которые относятся к двум ядрам, и индексы 1, 2 для двух электронов. Радиусы-векторы ядер и электронов будем обозначать, соответственно, символами \vec{R}_A , \vec{R}_B и \vec{r}_1 , \vec{r}_2 .

Если не учитывать слабых релятивистских магнитных и спин-орбитальных взаимодействий, то гамильтониан молекулы водорода, включающий операторы кинетической энергии всех частиц и операторы их кулоновского взаимодействия, можно

записать в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{эл}} + \hat{T}_{\text{яд}} + \frac{q_e^2}{R}, \quad (14.5)$$

где

$$\hat{H}_{\text{эл}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + q_e^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \right), \quad (14.6)$$

$$\hat{T}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2). \quad (14.7)$$

Здесь введены следующие обозначения: $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ — расстояние между ядрами, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ — расстояние между электронами, $r_{1A} = |\vec{r}_1 - \vec{R}_A|$ и $r_{1B} = |\vec{r}_1 - \vec{R}_B|$ — расстояния между первым электроном и ядрами; аналогичный смысл имеют r_{2A} и r_{2B} . Как и раньше, мы используем сокращенное обозначение $q_e^2 = e^2/4\pi\epsilon_0$. В операторе кинетической энергии ядер (14.7) M — масса протона.

Оператор (14.6) представляет собой гамильтониан двух электронов при фиксированных положениях ядер в точках с радиусами-векторами \vec{R}_A и \vec{R}_B . Первый шаг к нахождению спектра энергии молекулы в методе адиабатического приближения состоит в том, чтобы найти уровни энергии электронов при заданном расположении ядер, которое для краткости обозначим $\{\vec{R}\} = \{\vec{R}_A, \vec{R}_B\}$. Для этого нужно решить уравнение на собственные значения и собственные функции оператора $\hat{H}_{\text{эл}}$, т. е. уравнение

$$\hat{H}_{\text{эл}} \Phi_{\text{эл}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}) = \varepsilon(R) \Phi_{\text{эл}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}), \quad (14.8)$$

где $\Phi_{\text{эл}}$ — координатная часть волновой функции электронов, а $\varepsilon(R)$ — их энергия в стационарном состоянии. Ясно, что волновая функция $\Phi_{\text{эл}}$ и уровни энергии электронов зависят от координат ядер как от параметров. В силу изотропии пространства, $\varepsilon(R)$ будет зависеть лишь от *расстояния между ядрами* R . Отметим также, что полная волновая функция электронов $\psi_{\text{эл}}$ получается умножением $\Phi_{\text{эл}}$ на пока произвольную спиновую функцию $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$. Так как полная волновая функция электронов должна быть антисимметрична относительно их перестановки, то возможны два варианта:

$$\psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2; \{\vec{R}\}) = \Phi_{\text{эл}}^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}) \chi^{(a)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (14.9)$$

$$\psi_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2; \{\vec{R}\}) = \Phi_{\text{эл}}^{(a)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}) \chi^{(s)}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (14.10)$$

где индексы (s) и (a) обозначают, соответственно, симметричную и антисимметричную функцию. Напомним, что в состояниях типа (14.9) электроны движутся с “антипараллельными спинами” ($S = 0$), а в состояниях типа (14.10) — с “параллельными спинами” ($S = 1$).

К сожалению, найти точные решения уравнения (14.8) не удастся и уже на этом этапе мы вынуждены вводить приближения. Например, можно попытаться применить какой-нибудь вариант теории возмущений. Как известно, для успешного применения теории возмущений очень важно удачно выбрать нулевое приближение для волновой функции. Обычно этот выбор основан на разумных физических соображениях, которыми мы воспользуемся и в данном случае.

Если ядра находятся не слишком близко друг к другу, то в нулевом приближении волновую функцию электронов естественно построить из волновых функций изолированных атомов водорода. Эту идею впервые высказали В. Гайтлер и Ф. Лондон в 1927 г. и применили ее в задаче о молекуле водорода.

Для простоты ограничимся состоянием электронов с минимальной энергией. Тогда координатную волновую функцию $\Phi_{\text{эл}}$ нужно строить из водородных волновых функций электрона в $1s$ -состоянии [см. (13.41)]. Таким образом, в нулевом приближении для симметричной и антисимметричной координатных волновых функций электронов берутся выражения

$$\Phi_{\text{эл}}^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2(1+K^2)}} \{ \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_2) + \varphi_A(\vec{r}_2) \varphi_B(\vec{r}_1) \}, \quad (14.11)$$

$$\Phi_{\text{эл}}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{2(1-K^2)}} \{ \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_2) - \varphi_A(\vec{r}_2) \varphi_B(\vec{r}_1) \}, \quad (14.12)$$

где, например,

$$\varphi_A(\vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_{1A}/a} \quad (14.13)$$

— волновая функция электрона 1, движущегося в поле ядра A . Во избежании путаницы с индексами, боровский радиус электрона в атоме водорода обозначен $a = \hbar^2/m_e q_e^2$. Множители в формулах (14.11) и (14.12) обеспечивают нормировку волновых функций на единицу (см. упражнение 14.1.):

$$\int (\Phi_{\text{эл}}^{(s)})^2 dV_1 dV_2 = \int (\Phi_{\text{эл}}^{(a)})^2 dV_1 dV_2 = 1. \quad (14.14)$$

Величина K дается выражением

$$K = \int \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_1) dV_1 = \frac{1}{\pi a^3} \int \exp\left(-\frac{r_{1A} + r_{1B}}{a}\right) dV_1 \quad (14.15)$$

и называется **интегралом перекрытия волновых функций** электрона в двух атомах водорода. Интеграл перекрытия зависит, естественно, от расстояния между ядрами R и стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$. Если электрон находится в $1s$ -состоянии, то интеграл перекрытия можно точно вычислить (см., например, [2]). Мы приведем лишь окончательный результат; он представляет интерес, так как показывает характерную зависимость интегралов перекрытия атомных волновых функций от R :

$$K = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2}\right) e^{-R/a}. \quad (14.16)$$

Видно, что на расстояниях, значительно превышающих боровский радиус a , интеграл перекрытия убывает с R , в основном, по экспоненциальному закону.

Волновые функции типа (14.13) описывают электрон в изолированном атоме водорода (в стационарном $1s$ -состоянии), поэтому они являются собственными функциями гамильтониана атома. Например,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{q_e^2}{r_{1A}}\right) \varphi_A(\vec{r}_1) = \varepsilon_{1s} \varphi_A(\vec{r}_1), \quad (14.17)$$

где $\varepsilon_{1s} = -E_H$ — энергия основного состояния атома водорода¹. Аналогичным уравнениям удовлетворяют функции $\varphi_A(\vec{r}_2)$, $\varphi_B(\vec{r}_1)$, $\varphi_B(\vec{r}_2)$.

При удалении ядер друг от друга молекула H_2 превращается в два изолированных атома водорода. Таким образом, в пределе $R \rightarrow \infty$ энергия электронов равна $\varepsilon = 2\varepsilon_{1s} = -2E_H$. Это значение представляет собой нулевое приближение для вклада электронов в энергию основного состояния молекулы. Для вычисления энергии электронов в первом приближении нужно вычислить среднее значение гамильтониана (14.6) с волновой функцией нулевого приближения. В данном случае имеются две возможные координатные волновые функции (14.11) и (14.12), которые соответствуют разным спиновым состояниям электронов: состоянию с $S = 0$ и состоянию с $S = 1$. Таким образом, в первом приближении уровни энергии для этих состояний находятся по формулам

$$\varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R) = \int \Phi_{\text{эл}}^{(s)} \hat{H}_{\text{эл}} \Phi_{\text{эл}}^{(s)} dV_1 dV_2, \quad \varepsilon_{\uparrow\uparrow}(R) = \int \Phi_{\text{эл}}^{(a)} \hat{H}_{\text{эл}} \Phi_{\text{эл}}^{(a)} dV_1 dV_2. \quad (14.18)$$

Задача свелась к вычислению довольно сложных интегралов. Предлагаем читателю проверить (см. упражнение 14.2.), что уровни энергии (14.18) можно выразить через интеграл перекрытия (14.15) и две дополнительные величины Q и $Q_{\text{обм}}$:

$$\varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q + Q_{\text{обм}}}{1 + K^2}, \quad \varepsilon_{\uparrow\uparrow}(R) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q - Q_{\text{обм}}}{1 - K^2}. \quad (14.19)$$

Символом Q обозначен **интеграл кулоновского взаимодействия**

$$Q = - \int \varphi_A^2(\vec{r}_1) \frac{q_e^2}{r_{1B}} dV_1 - \int \varphi_B^2(\vec{r}_2) \frac{q_e^2}{r_{2A}} dV_2 + \int \varphi_A^2(\vec{r}_1) \frac{q_e^2}{r_{12}} \varphi_B^2(\vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (14.20)$$

Каждое слагаемое в этом выражении имеет простой физический смысл. Первый интеграл — средняя энергия кулоновского взаимодействия электрона 1 с ядром B , второй интеграл — средняя энергия кулоновского взаимодействия электрона 2 с ядром A . Наконец, последний интеграл определяет среднюю энергию кулоновского взаимодействия электронов друг с другом². Величина $Q_{\text{обм}}$ в формулах (14.19) учитывает квантовые эффекты в кулоновском взаимодействии, связанные с симметрией волновой функции двух электронов. Она называется **обменной энергией** и имеет вид

$$Q_{\text{обм}} = -K \int \varphi_A(\vec{r}_1) \frac{q_e^2}{r_{1B}} \varphi_B(\vec{r}_1) dV_1 - K \int \varphi_B(\vec{r}_2) \frac{q_e^2}{r_{2A}} \varphi_A(\vec{r}_2) dV_2 + \\ + \int \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_2) \frac{q_e^2}{r_{12}} \varphi_A(\vec{r}_2) \varphi_B(\vec{r}_1) dV_1 dV_2. \quad (14.21)$$

Величины Q и $Q_{\text{обм}}$ зависят от расстояния R между ядрами. Из приведенных выше формул легко заметить, что обе они стремятся к нулю при $R \rightarrow \infty$, как и должно быть.

¹Как и предыдущем параграфе, E_H — энергия ионизации атома водорода

²При вычислении средней энергии кулоновского взаимодействия оба электрона можно рассматривать как “размазанные” в пространстве заряды с объемными плотностями $\rho_1(\vec{r}_1) = -e\varphi_A^2(\vec{r}_1)$ и $\rho_2(\vec{r}_2) = -e\varphi_B^2(\vec{r}_2)$.

Вернемся теперь к выражению (14.5) для гамильтониана молекулы водорода. Если отбросить оператор кинетической энергии ядер $\hat{T}_{\text{яд}}$, т. е. рассматривать ядра как неподвижные классические частицы, находящиеся на расстоянии R друг от друга, то можно оценить энергию молекулы в состоянии с антипараллельными спинами электронов ($E_{\uparrow\downarrow}$) и энергию молекулы в состоянии с параллельными спинами электронов ($E_{\uparrow\uparrow}$), усреднив гамильтониан с электронными волновыми функциями $\Phi_{\text{эл}}^{(s)}$ и $\Phi_{\text{эл}}^{(a)}$. С учетом формул (14.18) и (14.19) получим

$$E_{\uparrow\downarrow}(R) = \varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R) + \frac{q_e^2}{R} = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q + Q_{\text{обм}}}{1 + K^2} + \frac{q_e^2}{R}, \quad (14.22)$$

$$E_{\uparrow\uparrow}(R) = \varepsilon_{\uparrow\uparrow}(R) + \frac{q_e^2}{R} = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q - Q_{\text{обм}}}{1 - K^2} + \frac{q_e^2}{R}. \quad (14.23)$$

Важное значение имеет зависимость этих значений энергии от расстояния между ядрами. Действительно, для образования устойчивой молекулы H_2 необходимо, чтобы энергия связанных атомов была *меньше*, чем сумма энергий двух изолированных атомов $2\varepsilon_{1s}$.

На Рис. 14.1. изображена зависимость $E_{\uparrow\downarrow}(R)$ и $E_{\uparrow\uparrow}(R)$ от R . Она получается при использовании выражения (14.16) для интеграла перекрытия водородных волновых функций K и результатов явного вычисления интегралов Q и $Q_{\text{обм}}$. Видно, что энергия состояния с параллельными спинами электронов при любом R лежит выше, чем сумма энергий изолированных атомов. При сближении атомов $E_{\uparrow\uparrow}(R)$ монотонно растет. Это соответствует *отталкиванию* между атомами. Таким образом, образование молекулы водорода в состоянии с параллельными спинами электронов невозможно.

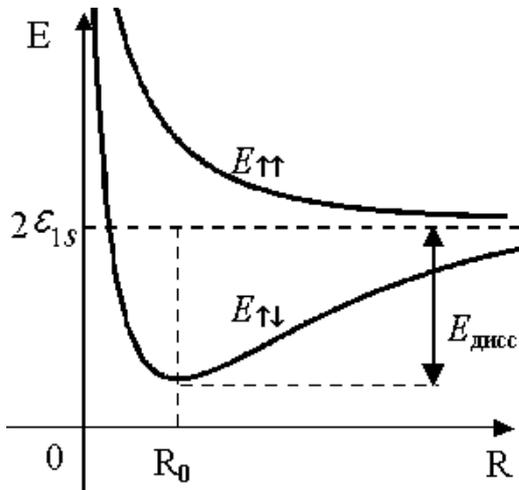


Рис. 14.1.

диссоциации молекулы $E_{\text{дисс}}$, т. е. минимальной энергии, необходимой для разделения молекулы на два атома водорода. Теоретическое значение для энергии диссоциации, полученное Гайтлером и Лондоном из формулы (14.22), составляет

$$E_{\text{дисс}} = 2\varepsilon_{1s} - E_{\uparrow\downarrow}(R_0) = 3,2 \text{ эВ}. \quad (14.24)$$

С другой стороны, энергия состояния с антипараллельными спинами электронов имеет минимум при расстоянии R_0 между ядрами, причем значение энергии в минимуме меньше, чем сумма энергий изолированных атомов. Это очень интересный результат, показывающий, что два атома водорода могут образовать стабильную молекулу H_2 в состоянии с антипараллельными спинами электронов. Изложенная выше теория дает для равновесного расстояния между ядрами значение $R_0 = 1,51a \approx 0,80 \text{ \AA}$. Кроме того, она предсказывает значение еще одной величины, представляющей большой интерес в химии, — **энергии**

Приведем также экспериментальные значения для равновесного расстояния между ядрами и энергии диссоциации молекулы водорода:

$$R_0 = 0,7395 \text{ \AA}, \quad E_{\text{дисс}} = 4,73 \text{ эВ}. \quad (14.25)$$

В общем-то согласие между теорией и экспериментом не очень хорошее, но его можно значительно улучшить, если воспользоваться вариационным методом, аналогичным тому, который был описан в разделе 13.1. в связи с задачей о вычислении энергии основного состояния атома гелия.

Важно другое. Во-первых, адиабатическое приближение правильно передает качественные особенности основного состояния молекулы водорода — в частности, то, что в основном состоянии полный спин электронов равен нулю¹.

Во-вторых, становится понятно, как возникает притяжение между электрически нейтральными атомами, приводящее к образованию молекулы. Решающую роль здесь играют два обстоятельства: квантовая корреляция в движении электронов, связанная со спинами, и перекрытие волновых функций электрона в двух атомах водорода. С этой точки зрения поучительно найти разность энергий (14.22) и (14.23). Простые преобразования дают

$$E_{\uparrow\downarrow}(R) - E_{\uparrow\uparrow}(R) = 2 \frac{Q_{\text{обм}} - KQ}{1 - K^4}. \quad (14.26)$$

Видно, что понижение энергии в состоянии с антипараллельными спинами электронов определяется обменной энергией $Q_{\text{обм}}$ и интегралом перекрытия K .

Мы рассмотрели лишь основное состояние электронов при фиксированном положении ядер. Строя координатную волновую функцию электронов нулевого приближения из водородных функций с большими n и применяя теорию возмущений, можно найти электронные уровни энергии, соответствующие возбужденным состояниям молекулы водорода. Мы не будем, однако, углубляться в эту проблему, которой занимается особая наука — *квантовая химия*.

14.2. Молекула водорода: поступательное движение молекулы, колебания и вращения

Некоторые качественные особенности колебаний и вращений молекул уже упоминались в начале этого параграфа. Покажем теперь на примере молекулы водорода, как можно найти колебательные и вращательные уровни энергии, исходя из уравнения Шредингера для координатной волновой функции молекулы $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$. Эта функция является решением стационарного уравнения Шредингера

$$\left(\hat{H}_{\text{эл}} + \hat{T}_{\text{яд}} + \frac{q_e^2}{R} \right) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = E\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.27)$$

где E — собственные значения полного гамильтониана молекулы, т. е. искомые уровни энергии. Точно решить это уравнение невозможно, поэтому попытаемся его упростить, строя приближенную волновую функцию и отбрасывая члены, которыми, в силу физических соображений, можно пренебречь. В конце концов, всё, что будет отброшено, можно затем учесть методами теории возмущений.

¹В химии связь между атомами, которая осуществляется электронами с “антипараллельными спинами”, называется **гомеополярной связью**.

Как мы выяснили в начале параграфа, разность уровней энергии электронов значительно больше энергии колебаний и вращений, поэтому будем считать, что электронные уровни и соответствующие электронные волновые функции практически не изменяются при движении ядер. Это означает, например, что для электронной части полной волновой функции можно взять функции, которые являются решениями уравнения (14.8). Для простоты предположим, что электроны находятся в основном (невозбужденном) состоянии с энергией $\varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R)$.

Будем искать решение уравнения (14.27) в виде произведения

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Phi_{\text{эл}}^{(s)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}) \Phi_{\text{яд}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.28)$$

где $\Phi_{\text{эл}}^{(s)}$ — волновая функция электронов (14.11), а $\Phi_{\text{яд}}$ — пока неизвестная волновая функция ядер, для которой мы надеемся получить замкнутое уравнение. Если подставить функцию (14.28) в (14.27), то, к сожалению, для $\Phi_{\text{яд}}$ получается довольно сложное уравнение, и вот по какой причине. Дело в том, что оператор $\hat{T}_{\text{яд}}$, содержащий производные по координатам ядер, действует не только на $\Phi_{\text{яд}}$, но и на волновую функцию электронов, так как она зависит от \vec{R}_A и \vec{R}_B как от параметров. Можно, однако, показать, что производные $\Phi_{\text{эл}}$ по координатам ядер дают малый вклад, если амплитуда колебаний мала по сравнению с линейным размером молекулы R_0 . В качестве R_0 можно взять равновесное расстояние между ядрами, показанное на Рис. 14.1. Строгое математическое доказательство довольно громоздкое¹. Вместо него мы приведем простые соображения, которые фактически и лежат в основе этого доказательства.

На языке квантовой механики малость амплитуды колебаний означает, что волновая функция $\Phi_{\text{яд}}$ отлична от нуля в окрестности равновесного положения ядер $R_0 - x_0 \leq |\vec{R}_A - \vec{R}_B| \leq R_0 + x_0$. Здесь x_0 — размер области “локализации” ядер, причем $x_0 \ll R_0$. В этой области $\Phi_{\text{яд}}$ меняется довольно резко и ее производные по координатам ядер имеют порядок $1/x_0$. С другой стороны, волновая функция электронов “размазана” по всему объему молекулы и меняется с расстоянием между ядрами более плавно. Грубо говоря, $\Phi_{\text{эл}}$ существенно изменяется тогда, когда расстояние между ядрами изменяется на величину порядка самого равновесного расстояния R_0 . Это означает, что производные волновой функции электронов по координатам ядер имеют порядок $1/R_0$. Таким образом, если $x_0 \ll R_0$, то в области, где волновая функция ядер заметно отличается от нуля, можно пренебречь производными электронной волновой функции и записать

$$\hat{T}_{\text{яд}}(\Phi_{\text{эл}}\Phi_{\text{яд}}) \approx \Phi_{\text{эл}}(\hat{T}_{\text{яд}}\Phi_{\text{яд}}). \quad (14.29)$$

Подчеркнем еще раз, что это приближение годится только для случаев, когда амплитуда колебаний мала, т.е. молекула *стабильна*. Вблизи порога диссоциации приведенные выше аргументы несправедливы, так что колебания ядер и движение электронов сильно связаны между собой.

Подстановка функции (14.28) в уравнение (14.27), с учетом приближения (14.29), дает

$$\Phi_{\text{эл}}^{(s)} \left(\hat{T}_{\text{яд}} + \varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R) + \frac{q_e^2}{R} \right) \Phi_{\text{яд}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E \Phi_{\text{эл}}^{(s)} \Phi_{\text{яд}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B).$$

¹Оно изложено, например, в учебнике [2].

Сокращая обе части этого уравнения на $\Phi_{\text{эл}}^{(s)}$, приходим к замкнутому уравнению для волновой функции ядер. Запишем его в такой форме:

$$\left(\hat{T}_{\text{яд}} + U(R)\right) \Phi_{\text{яд}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E \Phi_{\text{яд}}(\vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.30)$$

где введено обозначение

$$U(R) = \varepsilon_{\uparrow\downarrow}(R) + \frac{q_e^2}{R} \equiv E_{\uparrow\downarrow}(R). \quad (14.31)$$

Таким образом, $U(R)$ есть не что иное как энергия молекулы в основном состоянии без учета движения ядер; ее зависимость от R показана на Рис. 14.1. Уравнение (14.30) выглядит как стационарное уравнение Шредингера для ядер, причем $U(R)$ играет роль потенциальной энергии взаимодействия между ними. Мы видим, что движение электронов приводит к эффективному взаимодействию между ядрами, которое, собственно говоря, и скрепляет атомы в молекуле несмотря на кулоновское отталкивание ядер.

В принципе, уровни энергии, полученные в результате решения уравнения (14.30), должны включать вклады поступательного движения молекулы как целого, колебаний и вращений молекулы. Чтобы отделить эти типы движения, поступим следующим образом. Обозначим декартовы координаты ядер (т.е. проекции векторов \vec{R}_A и \vec{R}_B) как x_A, y_A, z_A и x_B, y_B, z_B . В декартовых координатах оператор кинетической энергии ядер (14.7) записывается в виде

$$\hat{T}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_B^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_B^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_B^2} \right). \quad (14.32)$$

Сделаем замену переменных, вводя вместо радиусов-векторов \vec{R}_A и \vec{R}_B два других вектора $\vec{r} = \{x, y, z\}$ и $\vec{R} = \{X, Y, Z\}$, определяющих положение ядер в пространстве:

$$\vec{r} = \frac{1}{2} (\vec{R}_A + \vec{R}_B), \quad \vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B. \quad (14.33)$$

Обратные соотношения, как легко проверить, имеют вид

$$\vec{R}_A = \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{R}, \quad \vec{R}_B = \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R}. \quad (14.34)$$

Точка C с радиусом-вектором \vec{r} лежит на середине прямой, соединяющей ядра (см. Рис. 14.2.). Она совпадает с центром масс молекулы. Вектор \vec{R} направлен вдоль прямой, соединяющей ядра (от ядра B к ядру A). Говорят, что замена переменных (14.34) в волновой функции означает переход в систему отсчета, связанную с центром масс.

Теперь волновую функцию ядер можно считать функцией \vec{r} и \vec{R} . Будем обозначать ее $\Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, \vec{R})$. Такое представление волновой функции имеет простой физический смысл: ее зависимость от \vec{r} описывает поступательное движение молекулы как целого, а зависимость от \vec{R} — колебания и вращения молекулы.

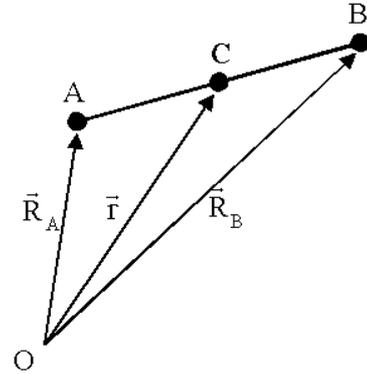


Рис. 14.2.

Используя соотношения (14.33), нетрудно записать оператор кинетической энергии ядер через производные по проекциям \vec{r} и \vec{R} (см. упражнение 14.3.):

$$\hat{T}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\text{мол}}} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \nabla_R^2, \quad (14.35)$$

где введены операторы Лапласа с производными по проекциям \vec{r} и \vec{R} :

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \nabla_R^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}. \quad (14.36)$$

Кроме того, мы обозначили массу молекулы водорода $M_{\text{мол}} = 2M$ и так называемую **приведенную массу** $M_{\text{пр}} = M/2$.

Интересно, что новое выражение (14.35) для $\hat{T}_{\text{яд}}$ снова выглядит как сумма операторов кинетической энергии двух “частиц”. Для поступательного движения роль массы играет полная масса молекулы, а для относительного движения ядер — приведенная масса. Строго говоря, полная масса молекулы включает и массу электронов. То, что она не вошла в оператор кинетической энергии поступательного движения, есть следствие адиабатического приближения, в котором состояние электронов описывается при фиксированном положении ядер. Впрочем, электроны — очень легкие частицы, поэтому с хорошей точностью можно считать, что масса молекулы есть сумма масс ядер.

Отметим, что переход к координатам центра масс \vec{r} и координатам относительного движения ядер \vec{R} возможен для любой двухатомной молекулы с массами ядер M_A и M_B . В общем случае радиус-вектор центра масс вводится так же, как и в классической механике: $\vec{r} = (M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B) / (M_A + M_B)$. Оператор кинетической энергии ядер имеет вид (14.35), где

$$M_{\text{мол}} = M_A + M_B, \quad M_{\text{пр}} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (14.37)$$

После перехода к переменным \vec{r} и \vec{R} уравнение Шредингера (14.30) для ядер запишется в форме

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{мол}}} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \nabla_R^2 + U(R) \right) \Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, \vec{R}) = E \Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (14.38)$$

Так как эффективная энергия взаимодействия ядер $U(R)$ зависит только от расстояния между ними ($R = |\vec{R}|$), то вместо относительных декартовых координат ядер X, Y, Z удобнее использовать сферические координаты R, ϑ, φ , которые вводятся с помощью обычных соотношений

$$X = R \sin \vartheta \cos \varphi, \quad Y = R \sin \vartheta \sin \varphi, \quad Z = R \cos \vartheta. \quad (14.39)$$

Углы ϑ и φ определяют ориентацию оси молекулы в пространстве, а переменная R — расстояние между ядрами.

Записывая теперь оператор Лапласа ∇_R^2 в сферической системе координат [см. (9.4)], можно преобразовать уравнение (14.38) для волновой функции ядер $\Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, R, \vartheta, \varphi)$ к виду

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{мол}}} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} R^2 \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\hat{K}^2}{2M_{\text{пр}} R^2} + U(R) \right) \Phi_{\text{яд}} = E \Phi_{\text{яд}}. \quad (14.40)$$

Оператор \hat{K}^2 дается выражением

$$\hat{K}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (14.41)$$

По форме он совпадает с квадратом момента импульса частицы (8.6). Это не случайно, поскольку \hat{K}^2 действительно является квадратом векторного оператора момента импульса $\hat{\vec{K}}$ относительного движения ядер в системе центра масс. Предлагаем читателю проверить (см. упражнение 14.4.), что оператор $\hat{\vec{K}}$ можно определить как

$$\hat{\vec{K}} = \vec{R} \times \hat{\vec{P}}, \quad (14.42)$$

где

$$\hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p}}_A - \hat{\vec{p}}_B = -i\hbar \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial X} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial Y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial Z} \right) \quad (14.43)$$

— оператор импульса относительного движения ядер.

Уравнение (14.40) можно решать методом разделения переменных. Прежде чем приступить к этому, сделаем еще одно упрощение. Напомним, что само уравнение (14.40) было получено в приближении малых колебаний, когда волновая функция ядер отлична от нуля только в малой окрестности около $R = R_0$. Поэтому в слагаемом, содержащем оператор \hat{K}^2 , можно положить $R = R_0$, пренебрегая малыми отклонениями ядер от положения равновесия. Тогда это слагаемое запишется в более простом и физически наглядном виде

$$\frac{\hat{K}^2}{2M_{\text{пр}} R^2} \approx \frac{\hat{K}^2}{2I}. \quad (14.44)$$

Величина

$$I = M_{\text{пр}} R_0^2 = \frac{1}{2} M R_0^2 \quad (14.45)$$

есть *равновесный момент инерции молекулы относительно центра масс*. Это легко проверить, обратившись к Рис. 14.2.

Используя приближение (14.44), будем искать решение уравнения (14.40) в виде произведения функций:

$$\Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, R, \vartheta, \varphi) = \Phi_{\text{пост}}(\vec{r}) \Phi_{\text{вращ}}(\vartheta, \varphi) \Phi_{\text{кол}}(R). \quad (14.46)$$

Подставляя это выражение в (14.40), находим, что уравнение удовлетворяется, если введенные нами функции удовлетворяют замкнутым уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{мол}}} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi_{\text{пост}}(\vec{r}) = E_{\text{пост}} \Phi_{\text{пост}}(\vec{r}), \quad (14.47)$$

$$\frac{1}{2I} \hat{K}^2 \Phi_{\text{вращ}}(\vartheta, \varphi) = E_{\text{вращ}} \Phi_{\text{вращ}}(\vartheta, \varphi), \quad (14.48)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} + U(R) \right) \Phi_{\text{кол}}(R) = E' \Phi_{\text{кол}}(R). \quad (14.49)$$

Постоянные $E_{\text{пост}}$, $E_{\text{вращ}}$, E' , входящие в эти уравнения, связаны с собственными значениями энергии E в исходном уравнении (14.40) соотношением

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} + E'. \quad (14.50)$$

Уравнения (14.47) и (14.48) особенно просты и фактически уже хорошо знакомы. Действительно, (14.47) совпадает с уравнением на собственные функции и собственные значения оператора кинетической энергии свободной частицы с массой $M_{\text{мол}}$. Поэтому сразу находим, что

$$\Phi_{\text{пост}}(\vec{r}) = A e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar}, \quad E_{\text{пост}} = \frac{p^2}{2M_{\text{мол}}}, \quad (14.51)$$

где \vec{p} — импульс поступательного движения молекулы как целого. Проекция импульса играют роль квантовых чисел, A — нормировочная постоянная.

Уравнение (14.48) с точностью до множителя $1/2I$ в левой части совпадает с уравнением на собственные функции и собственные значения квадрата момента импульса. Этим уравнением мы занимались в разделе 8.2., поэтому сразу выпишем собственные значения и нормированные на единицу собственные функции:

$$\Phi_{\text{вращ}}(\vartheta, \varphi) = Y_{K m_K}(\vartheta, \varphi), \quad E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2I}, \quad (14.52)$$

где $Y_{K m_K}(\vartheta, \varphi)$ — сферические функции. Квантовое число K называется **вращательным квантовым числом**. Оно принимает значения $K = 0, 1, 2, \dots$. При данном K квантовое число m_K принимает значения $m_K = -K, -K+1, \dots, K$, всего $2K+1$ значений. Это квантовое число определяет величину проекции вращательного момента молекулы на ось квантования.

Займемся теперь уравнением (14.49), которое описывает колебания ядер в молекуле водорода. Покажем, что в случае малых колебаний оно приводится к уравнению Шредингера для гармонического осциллятора. Первый оператор в левой части можно преобразовать во вторую производную по R , если вместо функции $\Phi_{\text{кол}}(R)$ перейти к новой функции $\chi(R)$ с помощью подстановки $\chi(R) = \Phi_{\text{кол}}(R)/R$. Этим приемом мы уже пользовались в разделе 9.1. [см. преобразование уравнения (9.9)]. В данном случае, поскольку функция $\Phi_{\text{кол}}(R)$ отлична от нуля лишь вблизи R_0 , множитель $1/R$ можно затем заменить на постоянную величину $1/R_0$, которая, в свою очередь, включается в нормировочную постоянную. Поэтому, чтобы не вводить лишних обозначений, будем считать, что сама $\Phi_{\text{кол}}(R)$ в случае малых колебаний ядер удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) \right) \Phi_{\text{кол}}(R) = E' \Phi_{\text{кол}}(R). \quad (14.53)$$

Напомним, что функция $U(R) = E_{\downarrow}(R)$ имеет минимум при $R = R_0$ и нас интересуют такие решения уравнения (14.53), которые отличны от нуля в малой окрестности R_0 . Тогда естественно разложить $U(R)$ около $R = R_0$ в ряд Тейлора по $R - R_0$. С точностью до членов, квадратичных по отклонению, имеем

$$U(R) = U(R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U(R)}{dR^2} \right)_{R=R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (14.54)$$

Перейдем в уравнении (14.53) от R к новой переменной $q = R - R_0$ и обозначим $\Phi_{\text{кол}}(R_0 + q) = \varphi_{\text{кол}}(q)$. Так как $d^2/dR^2 = d^2/dq^2$, то после простых преобразований, которые читателю полезно проделать самому, приходим к уравнению

$$\frac{d^2\varphi_{\text{кол}}(q)}{dq^2} + \frac{2M_{\text{пр}}}{\hbar^2} \left(E_{\text{кол}} - \frac{M_{\text{пр}}\omega^2 q^2}{2} \right) \varphi_{\text{кол}}(q) = 0, \quad (14.55)$$

где введены обозначения

$$E_{\text{кол}} = E' - U(R_0), \quad (14.56)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M_{\text{пр}}}}, \quad k = \left(\frac{d^2U(R)}{dR^2} \right)_{R=R_0}. \quad (14.57)$$

Уравнение (14.55) полностью совпадает с уравнением Шредингера для гармонического осциллятора [см. (6.31)]. В данном случае роль массы осциллятора играет приведенная масса ядер $M_{\text{пр}}$, а коэффициент жесткости k определяется второй производной функции $U(R)$ в точке минимума. Величина $E_{\text{кол}}$ представляет собой энергию колебаний молекулы. Она квантуется так же, как для любого квантового осциллятора. Собственные волновые функции $\varphi_{\text{кол}}(q)$ также хорошо известны и обсуждались в разделе 6.3. Поэтому сразу выпишем окончательные результаты, используя формулы из этого раздела:

$$\varphi_{\text{кол}}(q) = \left(\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi} x_0} \right)^{1/2} e^{-q^2/2x_0^2} H_v \left(\frac{q}{x_0} \right), \quad E_{\text{кол}} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (14.58)$$

где $H_v(\xi)$ — полиномы Эрмита (6.40). Квантовое число v принимает значения $v = 0, 1, 2, \dots$ и называется **колебательным квантовым числом**¹. Параметр $x_0 = \sqrt{\hbar/M_{\text{пр}}\omega}$ [ср. с (6.33)], имеющий размерность длины, характеризует размер области локализации ядер при колебаниях. Если $|q|$ значительно превышает x_0 , собственные функции $\varphi_{\text{кол}}(q)$ быстро стремятся к нулю.

Все наше рассмотрение было основано на предположении, что колебания малы, т. е. $x_0 \ll R_0$. Проверим, насколько хорошо выполняется это неравенство. Используя выражение для x_0 , находим, что

$$\frac{x_0}{R_0} = \frac{1}{R_0} \sqrt{\frac{\hbar}{M_{\text{пр}}\omega}} = \frac{\hbar}{R_0 \sqrt{M_{\text{пр}} \hbar\omega}}. \quad (14.59)$$

Подставим сюда экспериментальные значения для молекулы водорода $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$, $\hbar\omega = 0,54 \text{ эВ}$ и учтем, что приведенная масса для этой молекулы равна половине массы протона, т. е. $M_{\text{пр}} = 0,835 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Несложный расчет дает $x_0/R_0 = 0,167$. Хотя этот параметр действительно меньше единицы, все же амплитуда колебаний составляет почти одну пятую размера самой молекулы. Для более тяжелых молекул отношение x_0/R_0 меньше, так как увеличиваются равновесное расстояние между ядрами R_0 и приведенная масса $M_{\text{пр}}$. Правда, в тяжелых молекулах несколько

¹Следуя традициям квантовой теории молекул, для обозначения колебательного квантового числа мы используем букву v (начальную букву английского слова “vibration” — колебание), а не n , как в разделе 6.3.

уменьшается частота колебаний ω . В качестве примера приведем оценку отношения x_0/R_0 для молекулы кислорода O_2 , у которой $R_0 \approx 3,5 \text{ \AA}$, $M_{\text{пр}} = 26,55 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$, $\hbar\omega = 0,20 \text{ эВ}$. Из формулы (14.59) получаем $x_0/R_0 \approx 0,06$.

Вернемся теперь к тем приближениям, которые были сделаны выше, и кратко обсудим, к чему приведет уточнение модели. Во-первых, мы предположили, что колебания (пока они малы) и вращения ядер практически не влияют на волновую функцию электронов, которые все время находятся в основном состоянии. Если мы откажемся от этого предположения, то вместо формулы (14.28) для волновой функции молекулы нужно использовать точное выражение

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \sum_n \Phi_{\text{эл}; n}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \{\vec{R}\}) \Phi_{\text{яд}; n}(\vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.60)$$

где $\{\Phi_{\text{эл}; n}\}$ — весь набор собственных функций гамильтониана электронов (14.6), который находится в результате решения уравнения (14.8). Индекс n включает все квантовые числа, характеризующие стационарные состояния электронов (основное и возбужденные) при фиксированном положении ядер. Подстановка выражения (14.60) в уравнение Шредингера (14.27) приводит к *системе уравнений* для волновых функций ядер:

$$\left(\hat{T}_{\text{яд}} + U_n(R) - E\right) \Phi_{\text{яд}; n}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = \sum_{n'} \hat{\Lambda}_{nn'} \Phi_{\text{яд}; n'}(\vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.61)$$

где

$$U_n(R) = \varepsilon_n(R) + \frac{q_e^2}{R} \quad (14.62)$$

— эффективная энергия взаимодействия ядер при условии, что электроны находятся в состоянии $\Phi_{\text{эл}; n}$. Величина $\varepsilon_n(R)$ — энергия электронов в этом состоянии. В правой части (14.61) стоят некоторые операторы $\hat{\Lambda}_{nn'}$, действующие на волновые функции ядер. Нахождение явного вида этих операторов и вывод самой системы уравнений (14.61) оставляем читателю (см. упражнение 14.5.).

Заметим, что наше прежнее уравнение (14.30) — это одно из уравнений системы (14.61), где индекс n соответствует основному состоянию электронов, а правая часть отброшена. Будем рассматривать $\hat{\Lambda}_{nn'}$ как операторы малого возмущения. Тогда волновые функции ядер нулевого приближения находятся из системы независимых уравнений

$$\left(\hat{T}_{\text{яд}; n} + U_n(R)\right) \Phi_{\text{яд}; n, \nu}^{(0)}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = E_{n, \nu}^{(0)} \Phi_{\text{яд}; n, \nu}^{(0)}(\vec{R}_A, \vec{R}_B), \quad (14.63)$$

где ν — совокупность квантовых чисел, нумерующих состояния ядер, а $E_{n, \nu}^{(0)}$ — уровни энергии молекулы в нулевом приближении. Мы уже решали уравнение (14.63) для основного состояния электронов и нашли, что набор ν состоит из квантовых чисел K , m_K и v . Действуя аналогичным образом, можно найти уровни $E_{n, \nu}^{(0)}$, соответствующие возбужденным состояниям электронов, если, конечно, удастся вычислить $\varepsilon_n(R)$.

Как известно (см. раздел 10.2.), для применимости теории возмущений к системе уравнений (14.61) необходимо, чтобы матричные элементы оператора возмущения по волновым функциям нулевого приближения были малы по сравнению с

разностью между невозмущенными уровнями энергии $E_{n,\nu}^{(0)}$. Таким образом, должно выполняться неравенство

$$\left| \left\langle \Phi_{\text{яд}; n, \nu}^{(0)} \left| \hat{\Lambda}_{nn'} \right| \Phi_{\text{яд}; n', \nu'}^{(0)} \right\rangle \right| \ll \left| E_{n,\nu}^{(0)} - E_{n',\nu'}^{(0)} \right|. \quad (14.64)$$

Математический анализ этого неравенства довольно сложен¹, но результат, в общем-то, соответствует ожиданиям. Оказывается, что это неравенство эквивалентно такому:

$$\hbar\omega \ll |\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}|, \quad (14.65)$$

где ω — наибольшая из частот колебаний ядер в состояниях молекулы $|n, \nu\rangle$ и $|n', \nu'\rangle$. Нарушается неравенство (14.65) только вблизи порога диссоциации молекулы, когда разность электронных уровней энергии становится очень малой. Физически это понятно, так как в состояниях, когда молекула близка к разрушению, колебания ядер имеют большую амплитуду и сильно влияют на движение электронов. В устойчивых состояниях молекулы неплохие результаты для уровней энергии дает первое приближение теории возмущений

$$E_{n,\nu} = E_{n,\nu}^{(0)} + \left\langle \Phi_{\text{яд}; n, \nu}^{(0)} \left| \hat{\Lambda}_{nn} \right| \Phi_{\text{яд}; n, \nu}^{(0)} \right\rangle. \quad (14.66)$$

Сделаем несколько замечаний об описании колебаний молекулы в изложенном выше подходе. Формулы (14.58) для колебательных уровней энергии и волновых функций были найдены нами в так называемом “гармоническом приближении”, когда в разложении энергии взаимодействия ядер $U(R)$ оставляются только члены второго порядка по отклонению ядер от равновесного положения [см. (14.54)]. Кроме того, в уравнении (14.40) в члене с квадратом оператора вращения мы заменили переменную R на равновесное расстояние между ядрами R_0 . В результате колебания и вращения ядер стали независимыми. Более точное описание колебаний и вращений состоит в следующем. Волновая функция ядер ищется в виде

$$\Phi_{\text{яд}}(\vec{r}, R, \vartheta, \varphi) = \Phi_{\text{пост}}(\vec{r}) Y_{K m_K}(\vartheta, \varphi) \Phi_{\text{кол}}(R) \quad (14.67)$$

и при ее подстановке в уравнение (14.40) не делается никаких приближений. Легко проверить, что тогда для функции $\Phi_{\text{кол}}(R)$ получается уравнение

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{пр}}} \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} + U(R) + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2M_{\text{пр}} R^2} \right) \Phi_{\text{кол}}(R) = E \Phi_{\text{кол}}(R), \quad (14.68)$$

где K — вращательное квантовое число. Уровни энергии E_{vK} , которые находятся из этого уравнения, включают энергию электронов, кулоновскую энергию ядер при $R = R_0$, энергию колебаний и энергию вращений, т. е. E — полная энергия молекулы в системе центра масс. Итак, в общем случае энергия колебаний зависит от состояния вращения молекулы². Отметим, правда, что эта зависимость становится заметной лишь при очень больших K , поэтому с хорошей точностью ею можно пренебречь.

¹Он приводится в учебнике [2].

²Подобное явление известно и в классической механике. Частота колебаний во вращающемся теле зависит от угловой скорости вращения из-за так называемых “центробежных сил”.

Более важное обстоятельство — отличие функции $U(R)$ в реальной молекуле от потенциальной энергии гармонического осциллятора (см. Рис. 14.1.). Ясно, что выражение (14.58) для колебательных уровней справедливо только при малых v . Модельные расчеты и экспериментальные данные показывают, что с ростом v расстояние между колебательными уровнями становится меньше (уровни сгущаются). Ясно также, что состояний с $E_{\text{кол}}$, превышающей энергию диссоциации молекулы, вообще нет. При малых v поправки к уровням удается вычислить с помощью теории возмущений, учитывая члены более высокого порядка в разложении (14.54) и используя (14.55) в качестве уравнения нулевого приближения.

Наконец, кратко остановимся на одном интересном свойстве вращений молекулы водорода. Напомним, что ядро атома водорода — протон — имеет спин $S = 1/2$ и поэтому относится к фермионам. Таким образом, два ядра в молекуле водорода — *тождественные фермионы*. Это означает, что волновая функция ядер $\Psi(\vec{R}_A\sigma_A, \vec{R}_B\sigma_B)$, зависящая от координат и от спиновых переменных, должна быть антисимметрична относительно их перестановки. До сих пор мы рассматривали только координатную часть волновой функции ядер и “забыли” о спиновых состояниях. Без учета слабых релятивистских взаимодействий (спин-орбитального и т. д.) спиновое состояние ядер не меняется, поэтому для полной волновой функции ядер имеются две возможности:

$$\Psi_{\downarrow\downarrow}(\vec{R}_A\sigma_A, \vec{R}_B\sigma_B) = \Phi_{\text{яд}}^{(s)}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \chi^{(a)}(\sigma_A, \sigma_B), \quad (14.69)$$

$$\Psi_{\uparrow\uparrow}(\vec{R}_A\sigma_A, \vec{R}_B\sigma_B) = \Phi_{\text{яд}}^{(a)}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) \chi^{(s)}(\sigma_A, \sigma_B). \quad (14.70)$$

Как всегда, индексы (s) и (a) обозначают, соответственно, симметричную и антисимметричную функцию. Координатные волновые функции ядер в стационарных состояниях имеют вид (14.46). Те из них, которые симметричны относительно перестановки \vec{R}_A и \vec{R}_B , соответствуют состояниям (14.69) с антипараллельными спинами ядер ($S = 0$), а антисимметричные координатные функции — состояниям (14.70) с параллельными спинами ядер ($S = 1$). Нетрудно проверить, что волновые функции поступательного движения (14.51) и волновые функции колебаний (14.58) симметричны относительно перестановок координат ядер (рекомендуем читателю убедиться в этом самостоятельно). Остаются волновые функции вращений (14.52). Посмотрим, как они меняются при перестановке координат ядер.

Заметим, что перестановка координат ядер эквивалентна замене вектора вектора расстояния между ядрами $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ на обратный вектор $-\vec{R}$. В сферической системе координат замена \vec{R} на $-\vec{R}$ означает¹

$$R \rightarrow R, \quad \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (14.71)$$

Теперь нужно обратиться к теории сферических функций. Там доказывается, что

$$Y_{K m_K}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = (-1)^K Y_{K m_K}(\vartheta, \varphi). \quad (14.72)$$

Итак, мы приходим к заключению, что волновые функции вращений (14.52) симметричны относительно перестановки координат ядер при четных K и антисимметричны при нечетных K . Иначе говоря, в зависимости от того, в каком спиновом

¹Приводимые ниже преобразования, а также свойство четности сферических функций (14.72) уже обсуждались на стр. 83.

состоянии находятся ядра, молекула имеет *разные вращательные уровни энергии*:

$$\begin{aligned} E_{\text{вращ}} &= \hbar^2 K(K+1)/2I, & K = 1, 2, 3, \dots, & \text{если спин ядер } S = 1, \\ E_{\text{вращ}} &= \hbar^2 K(K+1)/2I, & K = 0, 2, 4, \dots, & \text{если спин ядер } S = 0. \end{aligned} \quad (14.73)$$

Эта особенность вращательных уровней молекулы водорода наблюдается экспериментально в оптических спектрах излучения и поглощения.

Зависимость вращательных уровней энергии от спинового состояния ядер возникает в любых двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами, например, в молекулах O_2 , N_2 и т. д. Интересно, что связь возможных значений K со значением спина ядер различна в молекулах с ядрами-фермионами и в молекулах с ядрами-бозонами, так в этих двух случаях полная волновая функция ядер имеет различную симметрию относительно их перестановки. Как мы видим, квантовый принцип неразличимости одинаковых частиц имеет неожиданные и красивые следствия в физике молекул. Отметим, кстати, что в двухатомных молекулах с *различными* ядрами (например, в молекуле поваренной соли HCl) никакой зависимости вращательных уровней энергии от спинового состояния ядер нет.

14.3. Энергетический спектр молекул

Подведем теперь итоги предыдущих разделов этого параграфа и качественно опишем структуру энергетического спектра молекул. Хотя была подробно рассмотрена лишь молекула водорода, мы надеемся, что приводимые ниже заключения о свойствах спектра более сложных молекул будут вполне естественными для читателя.

Начнем с двухатомных молекул. Если колебания молекулы малы, то в главном приближении энергия молекулы E в стационарном состоянии имеет вид суммы¹

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}, \quad (14.74)$$

где $E_{\text{эл}}$ — электронная энергия (включая энергию кулоновского взаимодействия ядер в равновесном положении), $E_{\text{кол}}$ — энергия колебаний ядер и $E_{\text{вращ}}$ — энергия вращений молекулы. Каждая из этих энергий принимает дискретный набор значений. Пусть n — набор квантовых чисел, определяющих состояние электронов в молекуле. Тогда уровни энергии молекулы можно записать как

$$E_{nvK} = E_n + \hbar \omega_n \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2I_n}. \quad (14.75)$$

Здесь E_n — уровни электронной энергии. Мы снабдили частоту колебаний ω_n и момент инерции молекулы относительно центра масс I_n индексом n , так как, вообще говоря, вид эффективной энергии взаимодействия ядер $U(R)$ и равновесное расстояние между ядрами R_0 зависит от состояния электронов.

Если обозначить через $\Delta E_{\text{эл}}$, $\Delta E_{\text{кол}}$ и $\Delta E_{\text{вращ}}$ разности между соседними уровнями для различных типов движения в молекуле, то, как уже отмечалось в начале параграфа, выполняются неравенства

$$\Delta E_{\text{эл}} \gg \Delta E_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{вращ}}, \quad (14.76)$$

¹Мы не включаем сюда энергию поступательного движения молекулы как целого.

т. е. наиболее густо расположены вращательные уровни, реже — колебательные уровни, и еще реже — электронные уровни. Разность энергий двух соседних электронных уровней в десятки раз (в тяжелых молекулах даже в сотни раз) превышает разность энергий колебательных уровней. В свою очередь, разность энергий колебательных уровней в сотни раз больше разности энергий вращательных уровней. Такая структура уровней энергии молекул проявляется, например, в том, что оптический спектр молекул имеет вид полос, в отличие от спектра атомов, который состоит из отдельных узких линий.

Если в молекуле ядра одинаковы, то возможные значения вращательного квантового числа K зависят от спинового состояния ядер (см. предыдущий раздел).

В сложных молекулах, состоящих из трех и более атомов, классификация стационарных состояний такая же (адиабатическое приближение здесь тоже применимо), но формула (14.75) для уровней энергии уже не годится даже при малых значениях колебательного квантового числа. Во-первых, в сложных молекулах возможно несколько (иногда довольно много) различных типов колебаний ядер. Если колебания малы, их можно рассматривать независимо друг от друга. Тогда каждый тип колебаний описывается моделью гармонического осциллятора со своей частотой ω_{ni} , где n , как и раньше, — набор квантовых чисел для состояния электронов, а индекс i нумерует типы колебаний ядер. Определение всех возможных типов колебаний молекул и вычисление соответствующих частот — задача весьма трудная. Для некоторых упрощенных моделей ее удается решить, но чаще значения частот извлекаются из анализа оптических спектров и других экспериментальных данных по физическим и химическим свойствам молекул. В приближении, когда различные типы колебаний рассматриваются как независимые, формула для колебательных уровней (при заданном состоянии электронов) очевидна:

$$E_{\text{кол}} = \sum_i \hbar \omega_{ni} (v_i + 1/2), \quad (14.77)$$

где каждое квантовое число v_i принимает значения $0, 1, 2, \dots$

Еще одна особенность многоатомных молекул состоит в том, что молекулы при равновесном расположении ядер могут иметь различную форму. Поэтому описание вращений значительно усложняется по сравнению с двухатомными молекулами, которые всегда линейны. Мы не будем здесь приводить выражений для вращательных уровней многоатомных молекул различных типов. Интересующийся читатель может найти их в подробных курсах квантовой механики (см., например, [2, 4]).

Упражнения

14.1. Проверить, что волновые функции электронов (14.11) и (14.12) ортогональны друг к другу и нормированы на единицу, если интеграл перекрытия K имеет вид (14.14).

14.2. Вывести выражения (14.19) для энергии электронов в первом приближении теории возмущений.

Указание: Используя формулы (14.11) и (14.12) при записи интегралов (14.18), учесть, что одноэлектронные волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера для изолированного атома водорода [см. (14.17)].

14.3. Получить выражение (14.35) для оператора кинетической энергии ядер.

Указание: Дадим пример преобразования производных в формуле (14.32):

$$\frac{\partial}{\partial x_A} = \frac{\partial x}{\partial x_A} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial x_A} \frac{\partial}{\partial X} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial X},$$

где было использованы соотношения $x = (x_A + x_B)/2$, $X = x_A - x_B$.

14.4. Проверить, что оператор (14.41) есть квадрат векторного оператора (14.42).

Указание: Достаточно проверить, что из формулы (14.42) получаются операторы декартовых проекций момента импульса:

$$\hat{K}_x = -i\hbar \left(Y \frac{\partial}{\partial Z} - Z \frac{\partial}{\partial Y} \right)$$

и аналогичные выражения для \hat{K}_y и \hat{K}_z . Тогда ясно, что формула (14.41) дает оператор $\hat{K}^2 = \hat{\vec{K}} \cdot \hat{\vec{K}}$, записанный в сферической системе координат.

14.5. Вывести систему уравнений (14.61) и найти явный вид операторов $\hat{\Lambda}_{nn'}$.

Указание: Пусть $\{\Phi_{эл;n}\}$ — ортонормированная система волновых функций электронов при фиксированных координатах ядер. Умножим слева обе части уравнения Шредингера (14.27) на $\Phi_{эл;n}^*$ и проинтегрируем по координатам электронов. Подставляя затем вместо Φ разложение (14.60) и учитывая, что электронные волновые функции ортонормированы и являются собственными функциями $\hat{H}_{эл}$, получим

$$(U_n(R) - E) \Phi_{эл;n} + \sum_{n'} \int \Phi_{эл;n}^* \hat{T}_{яд} (\Phi_{эл;n'} \Phi_{яд;n'}) dV_1 dV_2 = 0,$$

где dV_1 и dV_2 — элементы объема при интегрировании по координатам электронов. Для преобразования интеграла удобно воспользоваться тождеством

$$\hat{T}_{яд} \Phi_{эл;n'} = \Phi_{эл;n'} \hat{T}_{яд} + [\hat{T}_{яд}, \Phi_{эл;n'}].$$

Тогда приходим к системе уравнений (14.61), а для операторов $\hat{\Lambda}_{nn'}$ имеем компактное выражение

$$\hat{\Lambda}_{nn'} = - \int \Phi_{эл;n}^* [\hat{T}_{яд}, \Phi_{эл;n'}] dV_1 dV_2.$$

Коммутатор нетрудно записать через операторы дифференцирования по координатам ядер, если вспомнить явное выражение (14.32) для $\hat{T}_{яд}$.

15. Электронные состояния в кристаллах

Наиболее впечатляющие достижения квантовая механика имеет в физике твердого тела. К твердым телам относятся кристаллы и аморфные (стекловидные) вещества. В настоящее время квантовая теория кристаллов развита лучше, так как периодическое расположение атомов в кристаллической решетке значительно

облегчает исследование. Поскольку в большей части практических приложений квантовой механики используются кристаллы, то мы ограничимся ими. Аморфные тела, в которых атомы расположены неупорядоченно, рассматриваться не будут.

Основное внимание мы уделим электронным состояниям в кристалле, хотя многие интересные и важные свойства кристаллов определяются и другими типами движения, например, колебаниями кристаллической решетки.

15.1. Основные приближения

Кристалл содержит огромное число взаимодействующих частиц — электронов и ядер¹. Поэтому описание свойств кристалла с помощью волновой функции, зависящей от переменных всех частиц — задача безнадежная. Приходится использовать упрощенные модели, сохраняющие качественные черты изучаемого явления, и разного рода приближения. Мы кратко остановимся лишь на приближениях, которые применяются особенно часто.

Адиабатическое приближение. Как и в квантовой теории молекул, для исследования энергетического спектра кристаллов довольно хорошо работает адиабатическое приближение, основанное на том, что масса электронов значительно меньше массы ядер. Идея все та же: легкие электроны движутся значительно быстрее, чем тяжелые ядра, поэтому оператор кинетической энергии ядер можно рассматривать как малое возмущение. В нулевом приближении ядра считаются неподвижными и находятся стационарные состояния электронов при фиксированных положениях ядер. Как мы видели в предыдущем параграфе, энергия электронов вместе с энергией кулоновского взаимодействия ядер образуют эффективную энергию взаимодействия между ядрами. В кристалле минимуму этой энергии взаимодействия соответствует периодическое расположение ядер в узлах кристаллической решетки. Движение ядер (ионов, атомов) в кристалле сводится, в основном, к малым колебаниям около положений равновесия.

Приближение валентных электронов. Строго говоря, в кристалле из-за перекрытия электронных волновых функций соседних атомов все электроны “коллективизированы”, т. е. их волновая функция отлична от нуля во всем объеме кристалла. Однако, благодаря тому, что электронные состояния внутренних оболочек атомов заполнены и степень перекрытия волновых функций таких электронов очень мала, обычно считается, что “коллективизация” затрагивает только электроны одной или двух внешних оболочек — так называемые *валентные электроны*. Иначе говоря, валентные электроны движутся по кристаллу в некотором поле $U_{\text{ион}}(\vec{r})$, которое создают *ионы*, состоящие из ядер и электронов внутренних оболочек.

Приближение самосогласованного поля. Валентных электронов в кристалле очень много, поэтому в главном приближении считается, что каждый валентный электрон независимо движется в среднем (самосогласованном) поле, создаваемом ионами и другими валентными электронами. Фактически это приближение соответствует методу Хартри-Фока в теории сложных атомов (см. разделы 13.3. и 13.4.).

¹Основное взаимодействие частиц в кристаллах — кулоновское взаимодействие. Все остальные взаимодействия (спин-орбитальное, магнитное дипольное и т.д.) являются релятивистскими и относительно малы.

Суммируя сказанное выше, мы приходим к так называемому **приближению независимых электронов**, которое можно сформулировать так:

- В нулевом приближении электронные состояния кристалла строятся из одностичных состояний валентных электронов, движущихся в среднем самосогласованном кристаллическом поле, которое создается ионами решетки и самими валентными электронами. Отклонения истинного поля от среднего, а также другие взаимодействия учитываются методами теории возмущений.

Потенциальную энергию валентного электрона $U(\vec{r})$ можно, очевидно, записать в виде суммы

$$U(\vec{r}) = U_{\text{ион}}(\vec{r}) + U_{\text{эл}}(\vec{r}) \quad (15.1)$$

где первое слагаемое — уже упоминавшееся поле ионов, а второе — самосогласованное поле самих валентных электронов. Ясно, что вычисление обоих слагаемых представляет собой очень сложную задачу, тем более, что $U_{\text{эл}}(\vec{r})$ зависит, вообще говоря, от самих неизвестных волновых функций валентных электронов. Довольно часто для $U(\vec{r})$ берут модельные выражения, при построении которых используются экспериментальные данные.

15.2. Уравнение Шредингера для валентных электронов

Первая задача, которую нужно рассмотреть, заключается в нахождении энергетического спектра и волновых функций стационарных состояний одного валентного электрона, движущегося в самосогласованном поле (15.1). Это поле зависит от координат электрона x, y, z , а также (параметрически) зависит от координат всех ионов $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$, где N — число ионов в кристалле. В такой постановке задача оказывается весьма неопределенной, так как нужно знать явную зависимость U от координат ионов. Помогает то обстоятельство, что амплитуда колебаний ионов около положений равновесия мала по сравнению с расстояниями между самими положениями равновесия¹. Благодаря этому энергетический спектр валентных электронов мало отличается от спектра при *равновесных* положениях ядер в узлах кристаллической решетки.

Итак, в качестве главного приближения можно рассмотреть движение валентного электрона в поле ионов, ядра которых занимают равновесные положения. Обозначим для этого случая потенциальную энергию электрона в самосогласованное поле² через $U_0(\vec{r})$ и, следуя приближению независимых электронов, запишем стационарное уравнение Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \right) \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}), \quad (15.2)$$

где m_e — масса электрона, ε — искомые уровни энергии валентных электронов. Кажется, что задача не стала намного проще, так как функция $U_0(\vec{r})$ неизвестна. Заметим, однако, что эта функция обладает свойством, которое играет решающую

¹Интересно, что колебания ионов можно считать малыми практически до температуры плавления кристалла.

²Для краткости потенциальную энергию $U(\vec{r})$ будем обычно называть просто “самосогласованным полем”.

роль во всем дальнейшем анализе: она является *периодической функцией координат электрона*. Поясним, как следует понимать периодичность $U_0(\vec{r})$. Для этого понадобятся некоторые элементарные сведения из кристаллографии.

Кристаллические решетки могут иметь разнообразные геометрические формы. Для их описания вводится понятие элементарной ячейки. **Элементарная ячейка** — это группа атомов, периодическим повторением которой можно построить весь кристалл. По форме элементарной ячейки все кристаллы делятся на семь *кристаллографических систем* или *сингоний*. На Рис. 15.1. изображены элементарные ячейки кристаллов наиболее симметричной *кубической системы*.

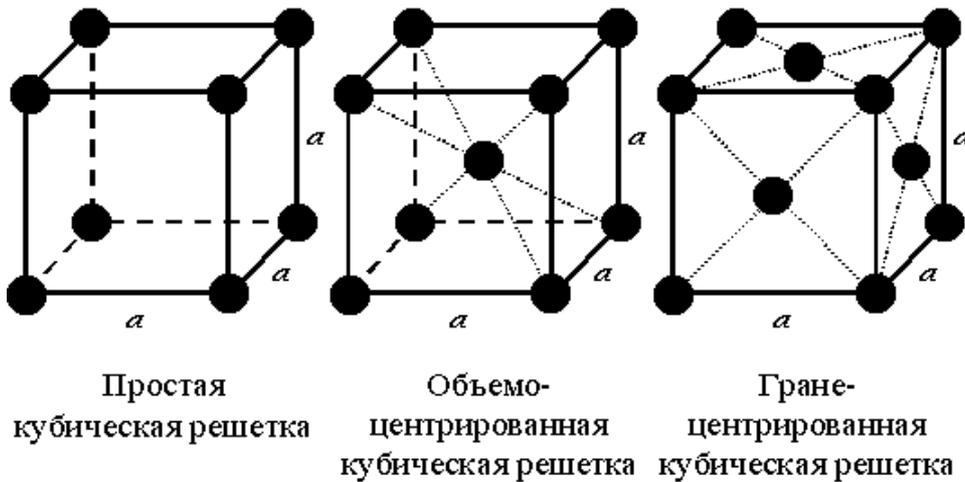


Рис. 15.1.

Величина a называется **периодом** кубической решетки. Для простоты показаны только “центры” атомов, т. е. атомные ядра. В настоящих кристаллах ионы скорее напоминают соприкасающиеся друг с другом шарики. Гранецентрированная решетка относится к “наиболее плотно упакованным” решеткам. Она характерна для большинства металлов.

Элементарную ячейку в кристалле можно выбрать несколькими способами, причем разные элементарные ячейки будут содержать разное число эквивалентно расположенных атомов. Элементарная ячейка, содержащая наименьшее число атомов (и наименьшая по объему), называется **примитивной ячейкой**. Для простой кубической решетки элементарная ячейка на Рис. 15.1. — примитивная, но для двух других кубических решеток это не так (см. упражнение 15.1.).

Для любой кристаллической системы примитивная ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на трех векторах \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , которые называются **векторами основных трансляций**. В общем случае эти векторы имеют разные длины и не перпендикулярны друг к другу. Равновесный радиус-вектор любого ядра в решетке может быть записан в виде

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (15.3)$$

где n_1, n_2, n_3 — положительные или отрицательные целые числа. Эта запись выражает тот факт, что весь кристалл можно построить из примитивных ячеек.

Вернемся к определению периодичности кристаллического самосогласованного поля $U_0(\vec{r})$ в уравнении Шредингера (15.2). Очевидно, что вектор сдвига из одной

точки кристалла в другую эквивалентную точку¹ можно записать в виде (15.3). Будем обозначать этот вектор как

$$\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3. \quad (15.4)$$

Периодичность кристаллического поля означает, что оно не меняется при любом таком сдвиге:

$$U_0(\vec{r} + \vec{n}) = U_0(\vec{r}). \quad (15.5)$$

Покажем, что это свойство поля накладывает существенные ограничения на форму решений уравнения Шредингера (15.2).

Так как любые две точки в кристалле с радиусами-векторами \vec{r} и $\vec{r} + \vec{n}$ физически эквивалентны, то в любом стационарном состоянии электрона плотности вероятности обнаружить его в этих точках должны быть одинаковы, т.е. $|\psi(\vec{r} + \vec{n})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$. Это не означает, однако, что сами волновые функции совпадают. Они могут отличаться комплексным множителем $C(\vec{n})$, который зависит от \vec{n} и имеет единичный модуль. Иначе говоря,

$$\psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\phi(\vec{n})} \psi(\vec{r}), \quad (15.6)$$

где $\phi(\vec{n})$ — действительная величина. Чтобы найти ее зависимость от \vec{n} , выполним последовательно два сдвига: первый — на вектор \vec{n} , а второй — на вектор \vec{n}' . Используя соотношение (15.6), получаем

$$\phi(\vec{n} + \vec{n}') = \phi(\vec{n}) + \phi(\vec{n}'). \quad (15.7)$$

Отсюда следует, что ϕ — линейная функция вектора \vec{n} . Общий вид такой функции $\phi(\vec{n}) = \vec{k} \cdot \vec{n}$, где \vec{k} — произвольный постоянный вектор. Таким образом, правило преобразования (15.6) принимает вид

$$\psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \psi(\vec{r}). \quad (15.8)$$

Оно показывает, что каждое решение стационарного уравнения Шредингера (15.2) для электрона в периодическом поле характеризуется некоторым вектором \vec{k} . Поэтому будем снабжать эти решения соответствующим индексом: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Проекция вектора \vec{k} играют роль квантовых чисел, нумерующих стационарные состояния электрона в кристалле.

Функцию $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ принято записывать в таком виде:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (15.9)$$

Смысл выделения множителя $\exp\{i\vec{k} \cdot \vec{r}\}$ состоит в том, что функция $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ обладает периодичностью решетки при любом \vec{k} . Для доказательства этого утверждения

¹Эквивалентными точками называются такие, из которых открывается одинаковый вид на весь бесконечный идеальный кристалл. Отметим, что эквивалентные точки не обязательно совпадают с равновесными положениями ионов.

подставим (15.9) в уравнение Шредингера (15.2) и после элементарных преобразований, которые оставим читателю (см. упражнение 15.2.), получим уравнение для $u_{\vec{k}}(\vec{r})$. Оно имеет вид¹

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{\nabla} + i\vec{k})^2 + U_0(\vec{r}) \right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (15.10)$$

Заменяя здесь $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ на $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n})$ и учитывая соотношение (15.5) для самосогласованного поля в кристалле, убеждаемся, что функция со сдвинутым аргументом удовлетворяет тому же самому уравнению. Это означает, что все решения уравнения (15.10) обладают периодичностью решетки кристалла.

Подведем итоги:

- Волновые функции стационарных состояний электрона в самосогласованном кристаллическом поле имеют вид

$$\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}), \quad (15.11)$$

где $u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) = u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r} + \vec{n})$ — периодические функции. Индекс α нумерует решения уравнения (15.10), соответствующие уровням энергии электрона $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k})$. Вектор \vec{k} называется **волновым вектором**, α — **номер энергетической зоны**².

Функции (15.11) называются **функциями Блоха** (или **блоховскими функциями**) в честь немецкого физика Ф. Блоха, который в 1929 г. впервые установил общий вид волновых функций частицы в произвольном периодическом поле.

15.3. Квазиимпульс электрона в кристалле. Обратная решетка

Функции Блоха (15.11) имеют вид плоских волн с амплитудой $u_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$, которая периодически изменяется в пространстве. Если сравнить эти функции с собственными функциями импульса частицы в пустом пространстве

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}, \quad (15.12)$$

то на первый взгляд кажется естественным отождествить вектор

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (15.13)$$

с импульсом электрона в состоянии $\psi_{\vec{k}\alpha}$. Легко, однако, показать, что эта интерпретация неправильная. В самом деле, с физической точки зрения было бы странно, что электрон, находясь в *силовом поле* $U_0(\vec{r})$, обладает в стационарном

¹Собственные значения гамильтониана электрона запишем в виде $\varepsilon(\vec{k})$, поскольку уровни энергии электрона зависят от проекций \vec{k} как от параметров.

²Смысл этого названия мы обсудим в разделе 15.4.

состоянии постоянным импульсом. Можно привести и чисто формальный аргумент: волновые функции Блоха (15.11) не являются собственными функциями оператора импульса $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$, так как

$$\hat{p}\psi_{\vec{k}\alpha} = \vec{p}\psi_{\vec{k}\alpha} - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} u_{\vec{k}\alpha}. \quad (15.14)$$

Из-за последнего слагаемого соотношение $\hat{p}\psi_{\vec{k}\alpha} = \vec{p}\psi_{\vec{k}\alpha}$ не выполняется. Все же можно сказать, что вектор (15.13) в некотором смысле характеризует “быстроту движения” электрона в кристалле. Действительно, вычислив среднее значение импульса электрона с волновой функцией Блоха, получим¹

$$\langle \hat{p} \rangle = \vec{p} - i\hbar \int_V u_{\vec{k}\alpha}^* \vec{\nabla} u_{\vec{k}\alpha} dV, \quad (15.15)$$

где было использовано равенство (15.14). Так как формула (15.13) напоминает соотношение для свободной частицы в вакууме, но \vec{p} не является “настоящим” импульсом электрона, то вектор $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ называют **квазиимпульсом**².

Обсудим теперь еще одно отличие квазиимпульса электрона в кристалле от импульса свободного электрона, играющее важную роль в физике твердого тела. Покажем, что квазиимпульс, определяемый формулой (15.13), *не является однозначным*. К нему можно прибавить *бесконечное* число векторов, не изменяя волновой функции электрона.

Неоднозначность квазиимпульса связана с неоднозначностью волнового вектора \vec{k} для электрона в кристалле, поэтому рассмотрим некоторые свойства этого вектора. Для простоты предположим сначала, что кристалл имеет простую кубическую решетку (см. Рис. 15.1.) с периодом a и представляет собой параллелепипед, ребра которого ориентированы вдоль ребер элементарной ячейки. Предположим также, что оси x, y, z системы координат направлены вдоль ребер кристалла. Таким образом, в данном случае векторы основных трансляций записываются в виде $\vec{a}_1 = a \vec{e}_x$, $\vec{a}_2 = a \vec{e}_y$, $\vec{a}_3 = a \vec{e}_z$, где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ — орты системы координат. Пусть $L_x = aN_x$ — длина ребра кристалла вдоль оси x , $L_y = aN_y$ — вдоль оси y и $L_z = aN_z$ — вдоль оси z . Тогда полное число ионов в кристалле есть $N = N_x N_y N_z$, а объем кристалла равен $V = L_x L_y L_z = a^3 N$.

Волновые функции (15.11) должны удовлетворять некоторым условиям на границе кристалла. Например, можно потребовать, чтобы $\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$ обращалась в нуль на границе кристалла. Заметим, однако, что такое условие нарушает периодичность функции вблизи границы. Строго говоря, для того, чтобы во всем объеме кристалла сохранялась периодичность его свойств, он должен быть бесконечно большим. Впрочем, ясно, что объемные физические свойства практически не зависят от того, что происходит непосредственно около границы, и эти свойства определяются именно тем, что вдали от границы кристаллическая решетка является периодической.

Чтобы избавиться от несущественных усложнений, которые вносит граница кристалла, удобно выбрать для волновых функций электрона специальные граничные условия. Это чисто технический прием, но он позволяет значительно упростить математику.

¹Предполагается, что функции Блоха нормированы на единицу в объеме кристалла V .

²На латыни “quasi...” означает “вроде...”, “похожий на...”.

Потребуем, чтобы функции Блоха совпадали на противоположных гранях кристалла. Эти условия на границах кристалла называются **циклическими граничными условиями** или **условиями Борна-Кáрманна** в честь физиков, которые первыми их придумали¹. Будем считать, что граням кристалла, параллельным плоскости yz , соответствуют значения $x = 0$, $x = L_x$, а остальным граням — значения $y = 0$, $y = L_y$ и $z = 0$, $z = L_z$. Тогда циклические граничные условия запишутся в виде

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}\alpha}(0, y, z) &= \psi_{\vec{k}\alpha}(L_x, y, z), \\ \psi_{\vec{k}\alpha}(x, 0, z) &= \psi_{\vec{k}\alpha}(x, L_y, z), \\ \psi_{\vec{k}\alpha}(x, y, 0) &= \psi_{\vec{k}\alpha}(x, y, L_z).\end{aligned}\tag{15.16}$$

Используя теперь явное выражение (15.11) для функций Блоха, а также учитывая, что функции $u_{\vec{k}\alpha}$ периодичны и поэтому автоматически совпадают на противоположных гранях кристалла, приходим к трем условиям

$$e^{ik_x L_x} = 1, \quad e^{ik_y L_y} = 1, \quad e^{ik_z L_z} = 1.\tag{15.17}$$

Отсюда находим возможные значения проекций волнового вектора электрона:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z,\tag{15.18}$$

где целые числа n_x, n_y, n_z независимо принимают значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Если вместо волнового вектора для характеристики состояния электрона используется квазиимпульс \vec{p} , то из формулы (15.13) легко найти возможные значения проекций квазиимпульса:

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z.\tag{15.19}$$

Эти выражения совпадают с выражениями (5.62) для значений проекций импульса частицы, движущейся в объеме $V = L_x L_y L_z$. Законный вопрос: что же нового в кристалле? Напомним, что из-за периодичности решетки кристалла волновые функции стационарных состояний электрона отличаются тем, что они, вообще говоря, *по разному преобразуются* при переходе из одной точки кристалла в другую *эквивалентную* точку, т. е. при замене \vec{r} на $\vec{r} + \vec{n}$, где \vec{n} имеет вид (15.4). Если волновые функции преобразуются одинаково, то они соответствуют *физически неразличимым состояниям*.

Рассмотрим два состояния электрона в кристалле с простой кубической решеткой. Предположим, что квантовые числа α в этих состояниях одинаковы, а волновые векторы равны \vec{k} и $\vec{k} + \vec{g}$, т. е. $\psi_1 = \psi_{\vec{k}\alpha}$ и $\psi_2 = \psi_{\vec{k}+\vec{g}\alpha}$. Вектор \vec{g} определяется выражением

$$\vec{g} = \frac{2\pi m_1}{a} \vec{e}_x + \frac{2\pi m_2}{a} \vec{e}_y + \frac{2\pi m_3}{a} \vec{e}_z,\tag{15.20}$$

¹Напомним, что мы уже применяли циклические условия в разделе 5.7., чтобы сделать спектр импульса частицы дискретным.

где m_1, m_2, m_3 — произвольные целые числа. Согласно (15.8), волновые функции этих состояний преобразуются при сдвиге на \vec{n} следующим образом:

$$\psi_1(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \psi_1(\vec{r}), \quad \psi_2(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{n}} \psi_2(\vec{r}). \quad (15.21)$$

Легко проверить, что для произвольного вектора \vec{g} вида (15.20) и произвольного вектора сдвига \vec{n} в простой кубической решетке имеем

$$\boxed{\vec{g} \cdot \vec{n} = 2\pi \times (\text{целое число})}. \quad (15.22)$$

Поэтому в формуле (15.21) множитель $\exp\{i\vec{g} \cdot \vec{n}\}$ равен единице. Мы приходим к несколько неожиданному выводу:

- При сдвиге из любой точки кристалла в эквивалентную точку волновые функции электрона $\psi_{\vec{k}\alpha}$ и $\psi_{\vec{k}+\vec{g},\alpha}$ преобразуются одинаковым образом и, следовательно, описывают физически неразличимые состояния.

Так как эти состояния никак различить нельзя, то фактически мы имеем дело с одним и тем же состоянием электрона и волновые функции $\psi_{\vec{k}\alpha}$ и $\psi_{\vec{k}+\vec{g},\alpha}$ должны совпадать¹. Итак,

$$\boxed{\psi_{\vec{k}+\vec{g},\alpha}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})}, \quad (15.23)$$

а это равенство и говорит о том, что волновой вектор электрона в кристалле и, следовательно, его квазиимпульс неоднозначны. Состояния с \vec{k} и $\vec{k} + \vec{g}$ (или с \vec{r} и $\vec{r} + \hbar\vec{g}$) *физически эквивалентны*.

Вектор вида (15.20) называется вектором **обратной решетки**. Следует отметить, правда, что это конкретное выражение справедливо только для простой кубической решетки. Однако вывод о неоднозначности волнового вектора и квазиимпульса справедлив и для решетки произвольного вида. Главное свойство вектора обратной решетки выражается формулой (15.22). Для произвольной кристаллической решетки векторы обратной решетки строятся с помощью векторов основных трансляций $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ (напомним, что они определяют примитивную ячейку кристалла). Элементарные векторы обратной решетки определяются равенствами

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2), \quad (15.24)$$

где $v = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ — объем примитивной ячейки. Тогда произвольный вектор обратной решетки записывается в виде

$$\vec{g} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad (15.25)$$

где m_1, m_2, m_3 — произвольные целые числа. Обратим внимание на сходство между этим выражением и формулой (15.3) для векторов кристаллической решетки. Оставляем читателю в качестве упражнения проверку того, что векторы обратной решетки (15.25) обладают свойством (15.22). Поскольку именно это свойство приводит к неоднозначности волнового вектора и квазиимпульса, соотношение (15.23) справедливо для всех кристаллов.

¹В принципе возможно, что при замене *всех* волновых векторов \vec{k} на $\vec{k} + \vec{g}$ *все* функции Блоха получают *одинаковый* комплексный множитель C с $|C| = 1$, но это не приведет ни к каким физическим последствиям (докажите это).

Приводит ли неоднозначность \vec{k} и \vec{p} к каким-нибудь неприятностям? Если да, то как от нее избавиться? Основная проблема возникает, если мы собираемся использовать функции Блоха в качестве базисного набора функций для разложения произвольной волновой функции $\psi(\vec{r})$ электрона в кристалле или для построения волновой функции всей системы электронов. Мы видели в предыдущих параграфах, что одноэлектронные функции стационарных состояний служат для этого хорошим “строительным материалом”, особенно с целью последующего применения теории возмущений. Если записать $\psi(\vec{r})$ в виде ряда

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha, \vec{k}} c_{\vec{k}\alpha} \psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}) \quad (15.26)$$

с некоторыми коэффициентами $c_{\vec{k}\alpha}$ и позволить вектору \vec{k} принимать *все* значения, которые следуют из формулы (15.18), то в силу равенства (15.23) каждое базисное состояние будет повторяться в этой сумме бесконечное число раз. Ясно, что это недопустимо. Избавиться от этого довольно легко. Нужно в пространстве волновых векторов выделить область, которая соответствует всем *различным* одноэлектронным состояниям, и использовать эти состояния в качестве базисных. Так и поступают. Области в \vec{k} -пространстве, соответствующие физически различным состояниям электрона, называются **зонами Бриллюэна**.

Поскольку соотношение (15.23) показывает, что функции Блоха периодичны в \vec{k} -пространстве, зону Бриллюэна можно выбрать многими способами. Довольно часто (но не всегда) выбирают так называемую **первую зону Бриллюэна**, у которой волновой вектор $\vec{k} = 0$ находится в центре зоны. Обычно, если не используются другие зоны, ее называют просто **зоной Бриллюэна**. На Рис. 15.2. изображена зона Бриллюэна для простой кубической решетки. Она представляет собой куб с ребром $2\pi/a$. Ее “объем” в \vec{k} -пространстве равен $(2\pi)^3/a^3$, т. е. $(2\pi)^3/v$, где $v = a^3$ — объем элементарной ячейки кристалла. Интересно, что если подсчитать число квантовых состояний электрона в зоне Бриллюэна, т. е. число физически различных \vec{k} , то их окажется ровно N — число элементарных ячеек в кристалле. Предлагаем читателю проверить это самому (см. упражнение 15.4.).

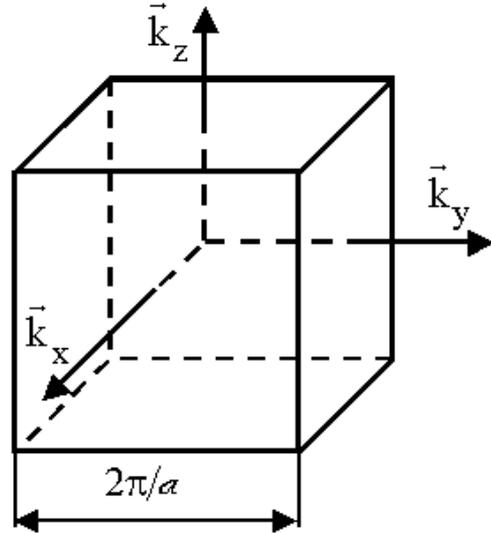


Рис. 15.2.

Подводя итог сказанному выше, вернемся к формуле (15.26) и отметим, что в этой формуле и вообще везде, где ведется суммирование по волновым векторам электронных состояний, суммирование должно быть ограничено первой зоной Бриллюэна в \vec{k} -пространстве.

Форма зон Бриллюэна зависит от симметрии кристаллической решетки. Явное построение зон Бриллюэна для всевозможных кристаллических решеток — задача физики твердого тела. Здесь мы ею заниматься не будем.

15.4. Энергетические зоны электронов

Обсудим теперь энергетический спектр $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ электрона, который должен находиться в результате решения уравнения (15.10). Конечно без дополнительной информации о кристаллическом поле $U_0(\vec{r})$ найти спектр невозможно, но некоторые общие заключения о нем можно сделать, опираясь на то, что было сказано в предыдущем разделе, и на качественные физические соображения.

Во-первых, напомним, что функции $u_{\vec{k},\alpha}$ и $u_{\vec{k}+\vec{g},\alpha}$ соответствуют одному и тому же квантовому состоянию электрона. Поэтому для спектра энергии в любом периодическом поле должно выполняться соотношение

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k} + \vec{g}) = \varepsilon_\alpha(\vec{k}). \quad (15.27)$$

Иначе говоря, энергия электрона, как и его волновая функция, является периодической функцией в \vec{k} -пространстве. Второе важное свойство уровней энергии, которое можно извлечь из уравнения (15.10), состоит в том, что значение энергии электрона не меняется, если заменить волновой вектор на противоположный, т. е.

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \varepsilon_\alpha(-\vec{k}). \quad (15.28)$$

Напомним, что это соотношение выполняется для электрона в пустом пространстве. В этом случае изменение \vec{k} на $-\vec{k}$ или, что то же самое, изменение импульса \vec{p} на $-\vec{p}$ означает просто, что электрон стал двигаться с той же энергией в противоположную сторону. Интересно, что в периодическом поле кристалла эта симметрия сохраняется. Мы не будем приводить математического доказательства соотношения (15.28), так как оно не совсем элементарно.

Этим почти исчерпываются точные выводы, относящиеся к спектру энергии электрона в кристалле (разумеется, в рамках приближения самосогласованного поля). Остановимся теперь на физическом смысле индекса α , который нумерует квантовые состояния электрона при заданном \vec{k} и был назван **номером энергетической зоны**. Как мы выяснили, при каждом α электрон может находиться в квантовых состояниях с различными волновыми векторами \vec{k} , лежащими в зоне Бриллюэна. Число таких состояний точно равно числу элементарных ячеек N в кристалле. Вряд ли это простое совпадение.

Чтобы “в нулевом приближении” понять смысл индекса α , рассмотрим достаточно простое кристаллическое вещество — металл литий, в атоме которого всего один валентный слабо связанный $2s$ -электрон, а два другие электрона заполняют первую оболочку (см. таблицу 13.2.). Представим себе, что N атомов лития сначала были удалены друг от друга, а затем сблизилась, образовав кристалл. Пока не будем обращать внимания на заполненную оболочку, т. е. будем считать, что два $1s$ -электрона вместе с ядром образуют ион, в поле которого движется валентный $2s$ -электрон. Выясним, что происходит с $2s$ -состояниями электронов при сближении атомов.

Пока атомы далеко друг от друга, уровень энергии ε_{2s} многократно вырожден, так как у всех N валентных электронов в атомах одна и та же энергия. Кратность вырождения этого уровня как раз равна N ; ему соответствуют N различных состояний, отличающихся номером атома, в котором находится электрон. При

сближении атомов на достаточно малое расстояние поле одного атома начинает действовать на $2s$ -электрон, находящийся в другом атоме. Кроме того, возникает “перекрывание” волновых функций валентных электронов разных атомов. Взаимодействие между атомами играет роль возмущения, под действием которого $2s$ -уровень, как и любой вырожденный уровень, расщепляется (см. раздел 10.3.) на N уровней, которым соответствуют N новых стационарных состояний электрона. Если атомные волновые функции перекрываются, то в новых стационарных состояниях электрон может оказаться у любого иона.

Теперь сопоставим эту качественную картину с описанием квантовых состояний электрона в предыдущих разделах. Ясно, что в данном случае индекс α уровней энергии $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ валентных электронов в кристалле лития соответствует индексу вырожденного атомного $2s$ -состояния, а новые N состояний описываются функциями Блоха $\psi_{\vec{k}\alpha}$ и различаются волновым вектором \vec{k} (или квазиимпульсом \vec{p}).

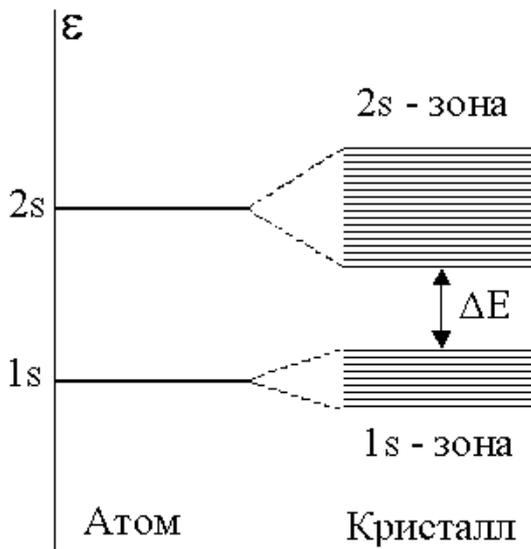


Рис. 15.3.

Таким образом, **энергетическая зона** — это интервал возможных значений энергии электрона в кристалле.

Две энергетические зоны на Рис. 15.3. отделены интервалом значений энергии, которые электрон в стационарном состоянии иметь не может. Величина ΔE называется **шириной запрещенной зоны**.

Итак, для кристалла лития номер зоны α указывает на атомный уровень электрона, при расщеплении которого возникает спектр $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$. В других кристаллах ситуация может быть не такой простой. Возьмем, например, кристалл бора (В). Незаполненная оболочка атома бора содержит один $2p$ -электрон (см. таблицу 13.2.). Уровень ε_{2p} вырожден даже в изолированном атоме, так как при $l = 1$ возможны три значения магнитного квантового числа $m = -1, 0, 1$. Поэтому в кристалле этот уровень порождает *три* энергетические зоны.

Различные энергетические зоны могут перекрываться, так что энергетический спектр электрона в кристалле может иметь довольно сложную структуру. Мы не будем, однако, углубляться в эти тонкости, которыми занимается специальная наука — физика твердого тела. Нашей целью было показать, как квантовая механика

На самом деле, то, что произошло с $2s$ -электронами лития, произойдет и с внутренними $1s$ -электронами. Разница будет в том, что волновые функции $1s$ -электронов при образовании кристалла перекрываются значительно меньше, чем волновые функции валентных $2s$ -электронов и расщепление уровня ε_{1s} в кристалле будет значительно меньше, чем расщепление уровня ε_{2s} .

Поскольку разность между возможными значениями проекций волнового вектора в макроскопическом кристалле очень мала [см. формулы (15.18)], вместо двух атомных уровней ε_{1s} и ε_{2s} в кристалле лития возникнут две практически непрерывные полосы энергии, показанные на Рис. 15.3. Их называют энергетическими зонами.

объясняет возникновение энергетических зон.

15.5. Приближения слабо и сильно связанных электронов

Для нахождения электронного энергетического спектра $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ нужно решить уравнение Шредингера (15.2) [или уравнение (15.10)], а для этого нужно иметь дополнительную информацию о кристаллическом поле $U_0(\vec{r})$. Напомним, что это поле создается не только ионами решетки, но и самими валентными электронами, поэтому $U_0(\vec{r})$ зависит, в принципе, от состояний валентных электронов. Последовательная самосогласованная схема нахождения $U_0(\vec{r})$ и спектра электронов довольно сложна и требует применения мощных численных методов. Для некоторых частных случаев удается использовать аналитические методы, основанные на теории возмущений. Мы кратко опишем два наиболее типичных подхода.

В большинстве металлов, состоящих из атомов с заполненными внутренними оболочками и не полностью заполненными внешними оболочками, волновые функции валентных s - и p -электронов соседних атомов сильно перекрываются, так что в металле эти электроны становятся “почти свободными”. Для таких электронов кристаллическое поле можно рассматривать как “слабое возмущение”. В нулевом приближении волновые функции валентных электронов представляют собой волновые функции свободных электронов в объеме кристалла V , т. е. плоские волны

$$\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (15.29)$$

Уровни энергии в нулевом приближении даются формулой

$$\varepsilon^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \equiv \frac{p^2}{2m}. \quad (15.30)$$

Затем для нахождения уровней $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ и волновых функций $\psi_{\vec{k}\alpha}$ уравнение Шредингера (15.2) решается методом теории возмущений; роль оператора возмущения играет кристаллическое поле $U_0(\vec{r})$. Для него обычно используют некоторые “разумные” модельные выражения. Следует заметить, что эта схема не так проста, как кажется на первый взгляд. Дело в том, что уровни нулевого приближения (15.30) *многократно вырождены*, так как одному и тому значению энергии соответствуют все волновые функции (15.29), у которых $|\vec{k}| = k$. Поэтому нужно применять теорию возмущений для многократно вырожденного уровня (см. раздел 10.3.).

Другой предельный случай, когда удается применить теорию возмущений, относится к электронам внутренних оболочек, волновые функции которых в кристалле слабо перекрываются. Можно считать, что такие электроны основное время проводят у какого-то иона, совершая редкие квантовые переходы от одного иона к другому¹. Предположим, что известна волновая функция $\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n)$ электрона в поле иона, расположенного в узле \vec{R}_n кристаллической решетки. Тогда в нулевом приближении волновая функция электрона ищется в виде суперпозиции

$$\psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_n). \quad (15.31)$$

¹У многих металлов имеются незаполненные d - и f -оболочки, электроны которых частично участвуют в проводимости.

Можно показать (см. упражнение 15.5.), что эти функции ортонормированы, если пренебречь перекрытием функций φ_α для состояний электрона в различных узлах решетки, т. е. считать, что

$$\int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_n) \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_{n'}) dV \approx 0, \quad \text{при } \vec{R}_n \neq \vec{R}_{n'}. \quad (15.32)$$

Действуя в духе теории возмущений, в первом приближении уровни энергии можно найти, усреднив гамильтониан электрона с волновыми функциями нулевого приближения, т. е.

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \left\langle \psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)} \left| \hat{H} \right| \psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)} \right\rangle. \quad (15.33)$$

Поправка к атомному уровню ε_α зависит от кристаллического поля $U_0(\vec{r})$ и интегралов перекрытия атомных волновых функций φ_α . Так как интеграл перекрытия быстро спадает с увеличением расстояния между ядрами, то достаточно учесть лишь перекрытие атомных волновых функций ближайших соседей в решетке. В качестве примера приведем выражение для электронного спектра в простой кубической решетке, полученного этим методом:

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \varepsilon_\alpha - A_\alpha (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (15.34)$$

где a — постоянная решетки. Величина A_α зависит от интеграла перекрытия атомных волновых функций (и, конечно, от кристаллического поля): чем больше перекрываются волновые функции, тем больше абсолютное значение A_α . Знак A_α зависит от типа атомного состояния для данной зоны, от периода решетки и от конкретной формы кристаллического поля U_0 . Если $A_\alpha > 0$, то минимальной энергией обладает электрон с $\vec{k} = 0$. Если же $A_\alpha < 0$, то минимум энергии лежит на краю зоны Бриллюэна. Отметим, что спектр (15.34) удовлетворяет необходимому условию симметрии (15.28).

15.6. Понятие эффективной массы

Зависимость спектра электронов $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ от волнового вектора в реальных кристаллах может быть очень сложной и ее удается найти теоретически только для простых зон или для более или менее грубых моделей. Существуют также экспериментальные методы определения детальной структуры электронных зон в кристаллах. Хотелось бы, однако, иметь достаточное простое приближение для $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$, которое хотя бы качественно было пригодно для оценок физических величин. Мы кратко опишем одно из таких приближений, которое часто встречается в физике металлов и полупроводников.

Чтобы понять суть дела, рассмотрим сначала модельный электронный спектр (15.34), предполагая, что $A_\alpha > 0$. Как уже отмечалось, в этом случае минимуму энергии в зоне соответствует состояние с $\vec{k} = 0$. Найдем приближенное выражение для спектра состояний с $ka \ll 1$, где $k = |\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ — волновое число. Вспоминая, что при малых x разложение косинуса в ряд Тейлора имеет вид $\cos x = 1 - x^2/2 + \dots$, получим

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \varepsilon_\alpha(\vec{k} = 0) + \frac{1}{2} A_\alpha k^2 a^2 - \dots \quad \text{при } ka \ll 1. \quad (15.35)$$

Запишем это выражение в таком виде:

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) \approx \varepsilon_\alpha(\vec{k} = 0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\alpha^*} \equiv \varepsilon_\alpha(\vec{k} = 0) + \frac{p^2}{2m_\alpha^*}, \quad (15.36)$$

где p — модуль квазиимпульса электрона $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ и введено обозначение

$$m_\alpha^* = \frac{\hbar^2}{A_\alpha a^2}. \quad (15.37)$$

Из формулы (15.36) видно, что энергия электрона $p^2/2m_\alpha^*$, связанная с его движением в кристалле, зависит от квазиимпульса точно так же, как кинетическая энергия свободного электрона зависит от его импульса. Правда, роль массы электрона в кристалле играет величина (15.37). Она называется **эффективной массой** электрона в зоне с номером α . Отметим, что, вообще говоря, эффективная масса m_α^* может сильно отличаться от массы электрона m_e . Кроме того, эффективная масса зависит от номера зоны. Поэтому к аналогии со свободным электроном нужно относиться с осторожностью.

Понятие эффективной массы можно обобщить на произвольный спектр $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$. Для определенности будем считать, что в рассматриваемой зоне минимуму энергии соответствует состояние с $\vec{k} = 0$. Например, это имеет место для s -зоны валентного электрона в щелочных металлах. Тогда, если $ka \ll 1$, функцию $\varepsilon_\alpha(\vec{k})$ можно разложить в ряд по малым значениям проекций волнового импульса k_i , где $i = x, y, z$. Поскольку в минимуме первые производные энергии по k_i равны нулю, с точностью до членов, квадратичных по проекциям волнового вектора, находим

$$\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \varepsilon_\alpha(\vec{k} = 0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_\alpha(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\vec{k}=0} k_i k_j. \quad (15.38)$$

Как видим, даже при малых \vec{k} зависимость энергии электрона от проекций волнового вектора более сложная, чем в разобранный нами модельном примере. Значения коэффициентов в сумме зависят от симметрии решетки. В наиболее симметричных решетках кубической системы (см. Рис. 15.1.) смешанные производные энергии по проекциям волнового вектора обращаются в нуль, а все производные $\partial^2 \varepsilon_\alpha / \partial k_i \partial k_i$ равны друг другу¹. В этом случае выражение (15.38) снова можно записать в виде (15.36), где эффективная масса теперь определяется формулой

$$\frac{1}{m_\alpha^*} = \frac{1}{3\hbar^2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_\alpha(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_i} \right)_{\vec{k}=0}. \quad (15.39)$$

В разделе 15.5. было высказано предположение, что в щелочных металлах электроны проводимости в s -зоне являются “почти свободными”. Это означает, что эффективная масса таких электронов должна быть близка к массе электрона m_e . Можно проверить правильность такого предположения, обратившись к экспериментальным значениям эффективной массы.

Таблица 15.1.

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
m^*/m_e	1,4	0,98	0,94	0,87	0,83

¹Это легко проверить, например, для модельного выражения (15.34).

В таблице 15.1. приведены данные для разных щелочных металлов. Видно, что во всех металлах, кроме лития, отношение m^*/m_e очень близко к единице. Это оправдывает использование приближения слабо связанных электронов для описания проводимости щелочных металлов.

Хотя сама по себе формула (15.36) справедлива лишь при $ka \ll 1$, довольно часто, чтобы понять качественные стороны изучаемого явления, ее используют для состояний вплоть до границы зоны Бриллюэна. Называют это **приближением параболической зоны**, а эффективную массу рассматривают как “подгоночный параметр”.

15.7. Электронные энергетические зоны в металлах, диэлектриках и полупроводниках

Классификация одноэлектронных состояний, изложенная в предыдущих разделах, позволяет построить из функций Блоха квантовое состояние всех электронов кристалла с учетом спина электронов и принципа Паули. Конечно, это будет приближенная схема, так как взаимодействие между электронами и их взаимодействие с ионами описывается только средним кристаллическим полем. Однако, как и в теории сложных атомов, приближение среднего поля является достаточно хорошим нулевым приближением. Отклонение “истинного” поля от среднего можно затем учесть методами теории возмущений.

Мы кратко рассмотрим лишь основное состояние системы электронов в кристалле, т. е. состояние при абсолютном нуле температур. В этом случае электроны заполняют в соответствии с принципом Паули одноэлектронные квантовые состояния $|\alpha, \vec{k}, m_s\rangle$ с минимально возможной энергией¹. Энергия, ниже которой все одноэлектронные состояния заполнены при $T = 0$, а выше которой все состояния свободны, называется **энергией Ферми**. Обычно она обозначается символом E_F .

Металлы. В металлах энергия Ферми лежит либо внутри некоторой зоны “разрешенных” значений энергии электрона, либо внутри “перекрывающихся” зон. Таким образом, в металлах нет “зазора” между значениями энергии заполненных и свободных одноэлектронных состояний. В этом случае сколь угодно малой энергии достаточно, чтобы перевести электроны из занятых состояний в свободные состояния. В частности, эту энергию можно сообщить электронам, приложив электрическое поле к кристаллу. В результате перехода части электронов в возбужденные состояния в кристалле пойдет электрический ток.

Металлами являются все кристаллы, содержащие нечетное число электронов на атом. Действительно, с учетом двух возможных спиновых состояний (с $m_s = \pm 1/2$) каждая зона содержит $2N$ одноэлектронных состояний, где N — полное число элементарных ячеек в кристалле. Поэтому заполненные зоны обязательно содержат *четное* число электронов. Остальные электроны могут заполнить лишь половину верхней зоны разрешенных состояний. В качестве иллюстрации рассмотрим простейший металл — литий (Li), атом которого содержит три электрона. При $T = 0$ в кристалле лития $2N$ электронов заполняют все квантовые состояния в $1s$ -зоне (см. Рис. 15.3.), а оставшиеся N электронов заполняют половину состояний в $2s$ -зоне.

Диэлектрики. В диэлектриках при $T = 0$ полностью заполнены электронами несколько зон, а свободные одноэлектронные состояния находятся в *пустой*

¹Как и раньше, $m_s = \pm 1/2$ — спиновое магнитное квантовое число. Оно определяет значение проекции спина электрона на ось квантования.

зоне проводимости, отделенной от заполненной **валентной зоны** интервалом запрещенных энергий ΔE , которая, как уже отмечалось, называется **шириной запрещенной зоны**. Поскольку для перевода электронов в свободные состояния нужна конечная энергия (ΔE на один электрон), кристаллы с такой структурой зон являются изоляторами при $T = 0$. При конечных температурах из-за теплового движения в кристалле некоторые электроны случайно могут получить необходимую энергию и оказаться в состояниях с энергией в зоне проводимости, поэтому при конечных температурах диэлектрики, хотя и плохо, но проводят электрический ток. Обычно к собственно диэлектрикам принято относить кристаллы, в которых ширина запрещенной зоны ΔE составляет несколько электрон-вольт. “Рекордсменом” является алмаз (C), у которого $\Delta E \approx 6$ эВ.

Полупроводники. При $T = 0$ энергетические зоны в полупроводниках заполнены точно так же, как в диэлектриках. Однако в полупроводниках ширина запрещенной зоны ΔE меньше, чем у диэлектриков. Например, для наиболее часто используемых в технике полупроводников $\Delta E = 1,15$ эВ (кремний – Si) и $\Delta E = 0,744$ эВ (германий – Ge). Заметная проводимость у полупроводников появляется при более низких температурах, чем у диэлектриков, так как электронам требуется меньше энергии, чтобы перевести их из состояний заполненной валентной зоны в свободные состояния зоны проводимости,

Завершая краткий экскурс в квантовую теорию кристаллов, сделаем несколько замечаний. Во-первых, даже в отношении электронов наш анализ относился лишь к простейшей ситуации, когда ионы занимают фиксированные положения в узлах идеально периодической решетки. В следующем приближении нужно найти электронные уровни энергии при смещенных положениях ионов и рассчитать эффективную энергию взаимодействия ионов, которая определяет частоту колебаний ионов около узлов решетки. Эта задача гораздо сложнее той, которой мы занимались, так как при смещении ионов из положений равновесия теряется периодичность решетки. Правда, поскольку в кристаллах смещения ионов, как правило, малы по сравнению с периодом решетки, можно применить теорию возмущений, используя функции Блоха в качестве волновых функций нулевого приближения. При учете кинетической энергии ядер появляется связь электронных возбуждений с колебаниями ионов в решетке, которая приводит к обмену энергии между валентными электронами и колебаниями ионов. Эти процессы очень важны, например, для установления теплового равновесия в кристалле. Однако их изучение выходит далеко за рамки вводного курса квантовой механики и составляет предмет специальной науки — физики твердого тела.

Упражнения

15.1. Построить векторы основных трансляций $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ для кубических решеток, изображенных на Рис. 15.1.

Указание: Векторы $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ соединяют ядро иона с тремя его ближайшими соседями.

15.2. Вывести уравнение (15.10) из уравнения Шредингера (15.2).

Указание: Сначала полезно проверить соотношение

$$\vec{\nabla} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) \right) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left(\vec{\nabla} + i\vec{k} \right) f(\vec{r}),$$

где $f(\vec{r})$ — произвольная функция.

15.3. Доказать свойство (15.23) функций Блоха для произвольной кристаллической решетки.

Указание: Для этого достаточно убедиться, что соотношение (15.22) выполняется, если вектор обратной решетки определяется формулой (15.25).

15.4. Используя формулы (15.18) для возможных значений проекций волнового вектора электрона в кубической решетке, подсчитать число различных квантовых состояний в зоне Бриллюэна (см. Рис.15.2.) и убедиться, что оно равно N — числу элементарных ячеек в кристалле.

15.5. Доказать, что волновые функции (15.31) сильно связанных электронов ортонормированы, если пренебречь перекрытием функций φ_α [см. (15.32)].

Указание: При вычислении скалярного произведения двух таких функций $\langle \psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)} | \psi_{\vec{k}'\alpha}^{(0)} \rangle$ нужно учесть, что каждая функция φ_α нормирована на единицу. Тогда $\langle \psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)} | \psi_{\vec{k}'\alpha}^{(0)} \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$.

15.6. Доказать, что волновые функции нулевого приближения (15.31) для сильно связанных электронов обладают свойством функций Блоха:

$$\psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)}(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \psi_{\vec{k}\alpha}^{(0)}(\vec{r}).$$

16. Общая схема квантовой механики

До сих пор, говоря о квантовом состоянии частицы или о квантовом состоянии системы частиц, мы считали, что оно описывается *волновой функцией*, зависящей от координат частиц и, если частицы обладают спином, то и от спиновых переменных. Изменение волновой функции со временем описывалось уравнением Шредингера. Физическим величинам соответствовали операторы, действующие на волновую функцию. Наблюдаемые значения физических величин вычислялись как средние значения операторов с волновой функцией системы. Вся эта схема, как мы видели, позволяет разобраться во многих свойствах атомов, молекул и кристаллов.

В этом параграфе мы попытаемся взглянуть на квантовую механику с несколько иной точки зрения. Прежде всего мы покажем, что понятие “*состояние квантовой системы*” является гораздо более общим, чем понятие “*волновая функция*”, и, на самом деле, одно и то же квантовое состояние можно описать множеством различных “*волновых функций*”. Кроме того, оказывается, что оператор физической величины совсем не обязательно определять правилом его действия на волновые функции.

Излагаемый ниже подход к квантовой механике был разработан английским физиком Полем Дираком в 1930 г. и до сих пор считается наиболее общим и красивым¹. Волновая механика Шредингера является частным случаем теории Дирака. Мы обсудим на элементарном уровне лишь основные идеи этой теории, которые наиболее часто используются в приложениях.

¹Вскоре, в 1932 г., теория Дирака, основанная в значительной степени на физических соображениях и блестящих интуитивных догадках, была сформулирована Д. фон Нейманом как строгая математическая схема.

16.1. Вектор состояния

Вернемся ненадолго к уже привычной волновой механике Шредингера и предположим, что квантовое состояние системы (одночастичной или многочастичной) описывается волновой функцией $\Psi(q, t)$, где q — набор координат частиц и спиновых переменных. Пусть $\{\psi_a(q)\}$ — некоторый полный ортонормированный набор **базисных волновых функций**, удовлетворяющих условию

$$\langle \psi_a | \psi_{a'} \rangle = \delta_{aa'}. \quad (16.1)$$

Договоримся, что при обсуждении общих вопросов $a = \{a_1, a_2, \dots, a_i, \dots\}$ есть сложный индекс, включающий все квантовые числа, полностью определяющие базисную волновую функцию. Символ Кронекера $\delta_{aa'}$ определяется как произведение

$$\delta_{aa'} = \prod_i \delta_{a_i a'_i}. \quad (16.2)$$

Некоторые a_i могут принимать непрерывный набор значений (скажем, проекции импульса частиц). Суммирование по таким непрерывным индексам означает интегрирование, а символ Кронекера $\delta_{a_i a'_i}$ заменяется на дельта-функцию $\delta(a_i - a'_i)$.

Полнота набора функций $\{\psi_a(q)\}$ означает, что любую волновую функцию рассматриваемой системы можно представить в виде разложения (суперпозиции)

$$\Psi(q, t) = \sum_a C(a, t) \psi_a(q), \quad (16.3)$$

где суммирование ведется по всем возможным значениям a . Комплексные коэффициенты $C(a, t)$ есть **амплитуды вероятности** обнаружить систему в момент времени t в базисных состояниях¹. Сами вероятности равны $|C(a, t)|^2$. Благодаря условию (16.1) амплитуды $C(a, t)$ равны скалярным произведениям волновой функции системы $\Psi(q, t)$ и базисных волновых функций:

$$C(a, t) = \langle \psi_a | \Psi(t) \rangle \equiv \int \psi_a^*(q) \Psi(q, t) dq, \quad (16.4)$$

а условие нормировки для волновой функции системы записывается через амплитуды $C(a, t)$ в виде

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle \equiv \int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = \sum_a |C(a, t)|^2 = 1. \quad (16.5)$$

В принципе, набор базисных функций $\{\psi_a(q)\}$ может быть никак не связан с физической задачей; важно лишь, чтобы он был полным и ортонормированным. Однако обычно эти функции являются собственными функциями некоторого полного набора одновременно измеримых физических величин², а индексы a_i — соответствующие собственные значения (или квантовые числа).

¹По существу, мы во многом повторяем итоги раздела 5.3., где речь шла о квантовых состояниях одной частицы.

²Их операторы коммутируют друг с другом.

Остается добавить, что изменение квантового состояния со временем описывается фундаментальным уравнением квантовой механики — уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi, \quad (16.6)$$

где $\hat{H}(t)$ — гамильтониан системы.

Перечисленные факты образуют, так сказать, “скелет” волновой механики Шредингера, которой мы до сих пор пользовались. Обратим теперь внимание на одно обстоятельство. Вместо базисного набора функций $\{\psi_a(q)\}$ можно выбрать другой полный набор ортонормированных функций $\{\psi_b(q)\}$, по которому с тем же успехом может быть разложена волновая функция системы $\Psi(q, t)$. Важно отметить, что амплитуды $C(a, t)$ и $C(b, t)$ *полностью описывают квантовое состояние* и их, в принципе, можно использовать вместо волновой функции $\Psi(q, t)$. Получается так, что при различных выборах базисных волновых функций мы получаем формально различные описания одного и того же квантового состояния, или, как принято говорить, получаем для него *различные представления*. Это наблюдение и лежит в основе общей схемы квантовой механики, предложенной Дираком. Идея Дирака состояла в том, чтобы сформулировать законы квантовой механики не для волновой функции, а непосредственно для *квантовых состояний*.

- Согласно Дираку, в каждый момент времени квантовое состояние системы математически описывается величиной $|\Psi(t)\rangle$, которая называется **вектором состояния**¹.

Далее постулируются свойства векторов состояния. Они являются, конечно, обобщением свойств волновых функций, которыми до сих пор описывались квантовые состояния.

- Векторы состояния можно складывать и умножать на комплексные числа, получая новые векторы состояния.

Это свойство отражает фундаментальный принцип квантовой механики — принцип суперпозиции состояний. На языке математики оно означает, что векторы состояния образуют *абстрактное векторное пространство бесконечного числа измерений*.

- Для любых векторов состояния $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$ определено их **скалярное произведение** $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$, которое является комплексным числом и обладает следующими свойствами:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle^* = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle, \quad (16.7)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle > 0, \quad (16.8)$$

$$\langle c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 | \Psi \rangle = c_1^* \langle \Psi_1 | \Psi \rangle + c_2^* \langle \Psi_2 | \Psi \rangle, \quad (16.9)$$

$$\langle \Psi | c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \rangle = c_1 \langle \Psi | \Psi_1 \rangle + c_2 \langle \Psi | \Psi_2 \rangle. \quad (16.10)$$

¹Термин “вектор состояния” подчеркивает, что для квантовых состояний можно определить алгебраические операции, аналогичные операциям с обычными векторами (см. ниже).

Обратим внимание на формальное сходство этих свойств со свойствами скалярного произведения функций (5.11) – (5.13). Это сходство не случайное, так как волновая функция $\Psi(q, t)$ — одно из возможных представлений вектора состояния. Абстрактное векторное пространство бесконечного числа измерений, в котором определено скалярное произведение со свойствами (16.7) – (16.10), называется в математике **гильбертовым пространством** в честь немецкого математика Давида Гильберта, построившего строгую теорию таких пространств еще до создания квантовой механики. Многие теоремы этой теории оказались весьма полезны для решения задач квантовой механики и обоснования ее соотношений.

Из принципа суперпозиции следует, что квантовое состояние фактически определяется лишь “направлением” вектора $|\Psi\rangle$ в гильбертовом пространстве, а не его “длиной” $\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}$. Иногда говорят, что правильнее сопоставлять квантовым состояниям не векторы, а “лучи” в гильбертовом пространстве, но мы не будем вдаваться в такие тонкости. Обычно векторы состояний нормируются на единицу условием $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. В некоторых случаях это сделать невозможно. Как мы видели в разделе 5.6., собственные функции операторов с непрерывным спектром значений приходится нормировать на дельта-функцию. Поэтому в гильбертовом пространстве квантовых состояний допускается существование векторов с бесконечной длиной.

- В гильбертовом пространстве любой системы имеется хотя бы один *полный ортонормированный набор базисных векторов состояний* $\{|a\rangle\}$, характеризуемых индексом $a = \{a_1, a_2, \dots\}$, где a_i принимают дискретные или непрерывные значения¹. Полнота набора $\{|a\rangle\}$ означает, что любой вектор состояния системы $|\Psi\rangle$ можно представить в виде суперпозиции

$$|\Psi\rangle = \sum_a C(a) |a\rangle, \quad (16.11)$$

где $C(a)$ — комплексные числа. Как и раньше, договоримся, что знак суммирования по непрерывному индексу означает интегрирование.

- Коэффициент $C(a)$ в разложении (16.11) квантового состояния системы по базисным есть амплитуда вероятности того, что при измерении система будет обнаружена в базисном состоянии $|a\rangle$. Сама вероятность такого результата измерения равна $|C(a)|^2$.

Существование полного ортонормированного базиса в пространстве квантовых состояний — вполне естественное предположение. Мы видели, что в пространстве волновых функций полные наборы образуют собственные функции операторов физических величин.

Напомним, что ранее оператор действовал на волновую функцию системы; в результате получалась новая волновая функция. Поскольку в схеме Дирака квантовое состояние описывается вектором состояния, то теперь смысл оператора несколько меняется.

- Любой квантовомеханический оператор \hat{A} действует на векторы состояния в гильбертовом пространстве. Если $|\Psi\rangle$ — возможный вектор состояния системы, то $|\tilde{\Psi}\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle$ — также возможный вектор состояния.

¹По дискретным индексам a_i базисные векторы можно нормировать на единицу, а по непрерывным — на дельта-функцию.

Очень многие правила работы с операторами сохраняют тот же самый вид, что и в волновой механике Шредингера. Например, важное правило вычисления среднего значения физической величины A в состоянии $|\Psi(t)\rangle$ выглядит точно так же:

$$\langle A \rangle^t = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle. \quad (16.12)$$

Более подробно операторы в схеме Дирака будут рассмотрены в разделе 16.2.

Читатель заметил, наверное, что приведенные выше постулаты вроде бы “заимствованы” из волновой механики Шредингера, где основными математическими объектами были волновые функции, обладавшие аналогичными свойствами. Возникает естественный вопрос: что нового дает введение абстрактного вектора состояния? Не лучше ли придерживаться более наглядного понятия волновой функции? В пользу того, что обобщенная схема квантовой механики, предложенная Дираком, является далеко не тривиальной, можно привести много аргументов. Мы остановимся лишь на некоторых из них.

Так как предполагается, что набор базисных векторов состояния $\{|a\rangle\}$ является ортонормированным, т. е. выполняется соотношение

$$\langle a | a' \rangle = \delta_{aa'} \quad (16.13)$$

(с оговоркой, что для непрерывных индексов $\delta_{aa'}$ — дельта-функция), то из формулы (16.11) находим $C(a) = \langle a | \Psi \rangle$. Поэтому разложение произвольного вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ принимает вид

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a | \Psi(t) \rangle. \quad (16.14)$$

Сначала покажем, как отсюда вернуться к волновой функции Шредингера. Чтобы понять идею, рассмотрим одномерное движение частицы без спина вдоль оси x . Введем, кроме базиса $\{|a\rangle\}$, другие базисные состояния $|x\rangle$. Смысл состояния $|x\rangle$ очень прост: в нем частица локализована в точке x . В данном случае x — непрерывный индекс, поэтому векторы состояния $|x\rangle$ нормированы на дельта-функцию:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x'). \quad (16.15)$$

Согласно Дираку, вектор состояния частицы $|\Psi(t)\rangle$ можно записать как

$$|\Psi(t)\rangle = \int |x\rangle \langle x | \Psi(t) \rangle dx. \quad (16.16)$$

С другой стороны, умножая (скалярно) равенство (16.14) на вектор состояния $|x\rangle$, находим, что

$$\langle x | \Psi(t) \rangle = \sum_a \langle x | a \rangle \langle a | \Psi(t) \rangle. \quad (16.17)$$

Посмотрим, что получилось. Скалярное произведение $\langle x | \Psi(t) \rangle$, которое появилось в формулах (16.16) и (16.17), есть функция x и t . Она полностью характеризует квантовое состояние частицы и имеет смысл амплитуды вероятности обнаружить частицу в точке с координатой x . Но ведь точно такую же роль играет волновая функция $\Psi(x, t)$! Поэтому естественно отождествить скалярное произведение

$\Psi(x, t) = \langle x | \Psi(t) \rangle$ с волновой функцией. Правильность этого подтверждает формула (16.17). Действительно, если ввести волновые функции базисных состояний $|a\rangle$ по тому же правилу, т. е. записать $\psi_a(x) = \langle x | a \rangle$, то формула (16.17) примет вид обычного разложения волновой функции частицы по полному набору функций $\psi_a(x)$ [ср. с (5.21)].

Из приведенного примера можно сделать важный вывод. Волновая функция Шредингера есть всего лишь одно из возможных представлений квантового состояния, когда в качестве базисных состояний выбраны собственные состояния операторов координат частиц (в нашем примере — состояния $|x\rangle$). При этом волновая функция Шредингера играет роль коэффициентов в разложении вектора состояния по базисным векторам. На самом деле квантовое состояние можно описать множеством различных “волновых функций”, выбирая различные базисные состояния, по которым ведется разложение вектора состояния системы. Сформулируем обобщение на произвольный случай:

- Если $\{|a\rangle\}$ — полный ортонормированный набор базисных векторов состояния, то скалярные произведения $\Psi(a, t) \equiv \langle a | \Psi(t) \rangle$ полностью описывают квантовое состояние системы. Набор этих коэффициентов называется **волновой функцией системы в a -представлении**.

Итак, вводя понятие “вектор состояния”, мы заранее предусматриваем возможность различных представлений квантового состояния с помощью “волновых функций”. Волновая механика Шредингера соответствует лишь одному специальному представлению, которое называется **координатным представлением**.

По математической структуре схема квантовой механики, предложенная Дираком, напоминает обычную векторную алгебру. Действительно, мы рассматриваем трехмерный вектор \vec{A} как самостоятельный объект, хотя в любой декартовой системе координат он характеризуется набором трех чисел (проекций) A_x, A_y, A_z и может быть разложен по базисным векторам — ортам $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$. В различных системах координат проекции и орты различны, но объект — вектор — один и тот же. С этой точки зрения любая “волновая функция” системы $\langle a | \Psi(t) \rangle$ — набор “проекций” вектора состояния на выбранные базисные векторы состояния $|a\rangle$.

Предположим, что известна волновая функция системы $\langle a | \Psi \rangle$ в некотором a -представлении. Полезно иметь правило, по которому можно было бы найти волновую функцию $\langle b | \Psi \rangle$ в любом другом b -представлении, т. е. при выборе в качестве полного базисного набора векторов $\{|b\rangle\}$, где $b = \{b_1, b_2, \dots\}$ — квантовые числа новых базисных состояний. Наиболее просто эта задача решается с помощью так называемого **оператора проектирования на базисное состояние**, который определяется формальным выражением

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a|. \quad (16.18)$$

То, что это оператор, легко проверить, приписав справа любой вектор состояния $|\Psi\rangle$. Действительно, мы получим

$$\hat{P}_a |\Psi\rangle = |a\rangle\langle a | \Psi \rangle. \quad (16.19)$$

Справа стоит базисный вектор состояния $|a\rangle$, умноженный на число, т. е. вектор из гильбертова пространства.

С помощью оператора проектирования разложение (16.14) вектора состояния записывается в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a \hat{P}_a |\Psi(t)\rangle. \quad (16.20)$$

Заметим теперь, что эта формула эквивалентна утверждению, что сумма всех операторов проектирования есть единичный оператор $\hat{1}$, если набор базисных состояний является *полным*. Итак:

- Для любого полного набора базисных состояний выполняется соотношение

$$\boxed{\sum_a \hat{P}_a \equiv \sum_a |a\rangle\langle a| = \hat{1}.} \quad (16.21)$$

Оператор проектирования — очень полезная конструкция. Он часто применяется для упрощения и “автоматизации” преобразований самых разных выражений.

Вернемся к вопросу о связи между волновыми функциями в двух различных a - и b -представлениях. Волновая функция $\langle a|\Psi\rangle$ в a -представлении определяется формулой (16.14), а волновая функция $\langle b|\Psi\rangle$ в b -представлении — аналогичной формулой

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_b |b\rangle \langle b|\Psi(t)\rangle. \quad (16.22)$$

Запишем теперь очевидную цепочку равенств

$$\langle b|\Psi\rangle = \langle b|\hat{1}|\Psi\rangle = \sum_a \langle b|a\rangle \langle a|\Psi\rangle,$$

где мы заменили единичный оператор выражением (16.21). Мы приходим к простому правилу преобразования волновой функции при переходе от одного представления к другому:

- Если $\{|a\rangle\}$ и $\{|b\rangle\}$ — два полных ортонормированных набора базисных состояний, то волновые функции системы в a - и b -представлениях связаны друг с другом соотношением

$$\boxed{\langle b|\Psi(t)\rangle = \sum_a \langle b|a\rangle \langle a|\Psi(t)\rangle.} \quad (16.23)$$

Ясно, что обратное преобразование имеет вид (нужно просто сделать замену $a \leftrightarrow b$)

$$\boxed{\langle a|\Psi(t)\rangle = \sum_b \langle a|b\rangle \langle b|\Psi(t)\rangle.} \quad (16.24)$$

Итак, для преобразования любой волновой функции из одного представления в другое нужно знать лишь скалярные произведения новых и старых базисных векторов. Совокупность скалярных произведений $\langle b|a\rangle$ называется **матрицей преобразования от a -представления к b -представлению**. В силу свойства (16.7)

скалярного произведения, элементы матрицы обратного преобразования $\langle a|b\rangle$ выражаются через элементы матрицы прямого преобразования:

$$\boxed{\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*} \quad (16.25)$$

Матрице преобразования $\langle b|a\rangle$ можно приписать и другой смысл. Ее элементы есть не что иное как волновые функции *старых* базисных состояний $|a\rangle$ в *новом* b -представлении, а элементы матрицы обратного преобразования $\langle a|b\rangle$ — волновые функции *новых* базисных состояний в *старом* a -представлении. Заметим также, что матрица $\langle b|a\rangle$ определяет связь между новыми и старыми базисными состояниями. Действительно, применяя формулу (16.14) к новым базисным состояниям $|b\rangle$, получаем

$$\boxed{|b\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a|b\rangle} \quad (16.26)$$

Это соотношение весьма поучительно. Оно показывает, что при переходе от одного представления к другому *новые базисные состояния всегда являются суперпозицией старых*. В связи с этим возникает вопрос, важный для конкретного построения базисных наборов состояний. Предположим, что мы уже имеем некоторый полный набор ортонормированных векторов состояния $\{|a\rangle\}$ и хотим построить новый базис $\{|b\rangle\}$. Возьмем в качестве новых базисных векторов линейные комбинации

$$|b\rangle = \sum_a C_{ba} |a\rangle \quad (16.27)$$

с некоторыми коэффициентами C_{ba} . Каким условиям должны удовлетворять эти коэффициенты, чтобы новый набор базисных векторов состояния также был полным и ортонормированным? Можно показать, что необходимыми и достаточными условиями являются соотношения (см. упражнение 16.1.)

$$\sum_a C_{ba}^* C_{b'a} = \delta_{bb'}, \quad \sum_b C_{ba}^* C_{ba'} = \delta_{aa'}. \quad (16.28)$$

Формулы (16.23), (16.24) и (16.26) демонстрируют полезность понятия вектора состояния и удобство “скобочных” обозначений, также придуманных Дираком, для перехода от одного представления к другому. Это уже немало, но дело не только в удобстве схемы Дирака при выполнении математических манипуляций. Имеется глубокая *физическая* причина для построения квантовой механики без использования с самого начала волновой функции. По мере развития квантовой механики выяснилось, что существуют квантовые состояния, которые невозможно описать волновой функцией, зависящей от координат частиц, а для некоторых систем *вообще невозможно* разумным образом определить такую волновую функцию¹. Например, невозможно ввести понятие “волновой функции фотона” — кванта электромагнитного излучения. Между тем, для фотона можно ввести ортонормированные базисные векторы состояний $|\vec{p}, \alpha\rangle$, где \vec{p} — импульс фотона², а квантовое число α определяет **состояние поляризации** фотона — аналог

¹Особенно много таких примеров встречается в релятивистской квантовой теории.

²В качестве характеристики состояния фотона вместо импульса \vec{p} часто используется волновой вектор $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$.

спинового состояния. Фотон, как и электрон, обладает собственным моментом импульса. Он не называется спином, так как его свойства несколько отличаются от свойств спина “массивных” частиц. Собственный момент фотона может быть направлен либо вдоль направления его движения (т.е. вдоль вектора импульса \vec{p}), либо в противоположную сторону. Проекция момента фотона $S_{\vec{p}}$ на направление \vec{p} принимает значения $S_{\vec{p}} = \hbar\alpha$, где $\alpha = \pm 1$. Говорят, что в состоянии с $\alpha = 1$ фотон является *правополяризованным*, а в состоянии с $\alpha = -1$ — *левополяризованным*. Когерентное электромагнитное излучение с циркулярной поляризацией, знакомое читателю из курса оптики, состоит из фотонов с определенной поляризацией. Линейно поляризованное излучение состоит из фотонов, находящихся в квантовом состоянии $|\vec{p}, l\rangle$, которое является суперпозицией состояний с разными поляризациями, например,

$$|\vec{p}, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\vec{p}, +1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\vec{p}, -1\rangle. \quad (16.29)$$

Как видим, можно описывать состояния фотона и составлять их суперпозицию, не прибегая к понятию волновой функции.

16.2. Различные представления операторов

Обсудим теперь вопрос о том, как работать с операторами в квантовой механике, построенной на основе понятия векторов состояния. Пока мы имеем лишь постулат, что оператор, действуя на любой вектор состояния, переводит его в другой вектор состояния. Опираясь только на этот постулат можно дать важное определение *линейного оператора*¹.

- Оператор \hat{A} называется **линейным**, если он обладает свойством

$$\hat{A}\left(\sum_i c_i |\Psi_i\rangle\right) = \sum_i c_i \hat{A}|\Psi_i\rangle, \quad (16.30)$$

где $|\Psi_i\rangle$ — любые векторы состояния системы, c_i — произвольные комплексные числа.

Нетрудно также, действуя по аналогии с алгеброй операторов в волновой механике Шредингера, ввести общее определение **эрмитово сопряженного оператора** и **самосопряженного** (или **эрмитового**) оператора. В схеме Дирака оператор \hat{A}^\dagger называется эрмитово сопряженным оператору \hat{A} , если для любых векторов состояния выполняется равенство

$$\langle \Psi_1 | \hat{A}^\dagger | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{A} | \Psi_1 \rangle^*. \quad (16.31)$$

Если $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$, то оператор \hat{A} называется самосопряженным или эрмитовым.

Более сложным является, на первый взгляд, вопрос: как определить само *действие* интересующего нас оператора на векторы состояния? Не станем же мы перечислять результаты его действия на *все* возможные векторы состояний системы. Выход из положения такой:

¹Как известно, все операторы наблюдаемых физических величин — линейные операторы, поэтому нас прежде всего интересует этот класс операторов.

- 1) Нужно определить, как оператор действует на волновую функцию $\langle a|\Psi\rangle$ хотя бы в одном из возможных представлений.
- 2) Нужно сформулировать правило, позволяющее определить действие оператора на волновую функцию $\langle b|\Psi\rangle$ в любом другом представлении.

Решив эти две задачи, мы сможем, например, исходить из координатного представления, где уже было построено много различных операторов, а затем найти явный вид этих операторов в том представлении, которое нас интересует. Или, если оператор встречается первый раз, можно построить его сначала в наиболее удобном для этого представлении, а затем распространить его действие на все другие представления.

Итак, пусть \hat{A} — некоторый линейный оператор. Найдем, как он действует на волновую функцию $\langle a|\Psi\rangle$ в a -представлении. Если

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle, \quad (16.32)$$

то нужно найти связь между $\langle a|\Psi\rangle$ и волновой функцией возникшего состояния $\langle a|\tilde{\Psi}\rangle$. Здесь опять помогают скобочные обозначения Дирака. Умножая скалярно обе части равенства (16.32) на базисный вектор $|a\rangle$, получим

$$\langle a|\tilde{\Psi}\rangle = \langle a|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle a|\hat{A}\hat{1}|\Psi\rangle = \sum_{a'} \langle a|\hat{A}|a'\rangle \langle a'|\Psi\rangle,$$

где мы снова воспользовались выражением (16.21) для единичного оператора. Комплексные числа $\langle a|\hat{A}|a'\rangle$ называются **матричными элементами оператора в a -представлении**. Набор матричных элементов образует **матрицу оператора** в данном представлении. Итак, мы приходим к заключению:

- В любом a -представлении действие оператора \hat{A} на волновые функции в этом представлении $\Psi(a) \equiv \langle a|\Psi\rangle$ полностью определяется его матричными элементами $A_{aa'} \equiv \langle a|\hat{A}|a'\rangle$:

$$\boxed{\tilde{\Psi}(a) = \sum_{a'} A_{aa'} \Psi(a'), \quad \text{если} \quad |\tilde{\Psi}\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle.} \quad (16.33)$$

Иначе говоря, достаточно знать, как оператор действует на базисные векторы состояний $|a\rangle$, чтобы определить его действие на произвольную волновую функцию в этом представлении.

Все свойства операторов можно записать на языке матричных элементов. Например, матрица эрмитово сопряженного оператора \hat{A}^\dagger , согласно соотношению (16.31), выражается через матрицу самого оператора \hat{A} такой формулой:

$$(\hat{A}^\dagger)_{aa'} = A_{a'a}^*. \quad (16.34)$$

Если оператор \hat{A} эрмитов, то его матричные элементы в любом представлении удовлетворяют соотношению

$$\boxed{A_{aa'} = A_{a'a}^*} \quad \text{для эрмитового оператора.} \quad (16.35)$$

В математике матрицы с таким свойством называют эрмитовыми.

Если базисных состояний $|a\rangle$ немного, то $A_{aa'}$ — обычная матрица, знакомая читателю из курса алгебры. Проиллюстрируем это на следующем простом примере. Предположим, что оператор \hat{A} изменяет только спиновое состояние электрона¹. Введем базисные спиновые состояния

$$|\uparrow\rangle \equiv |1\rangle, \quad |\downarrow\rangle \equiv |2\rangle. \quad (16.36)$$

В первом состоянии проекция спина электрона на ось квантования z равна $S_z = \hbar/2$, а во втором $S_z = -\hbar/2$. Базисные векторы состояния ортогональны друг к другу и можно считать, что они нормированы на единицу. Произвольное спиновое состояние электрона описывается вектором $|\chi\rangle$, который имеет вид суперпозиции

$$|\chi\rangle = c_1 |\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\rangle \equiv c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle. \quad (16.37)$$

Для того, чтобы вектор состояния был нормирован на единицу, комплексные коэффициенты c_1 и c_2 должны удовлетворять условию (проверьте!)

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (16.38)$$

Собственно говоря, коэффициенты

$$c_1 = \langle 1|\chi\rangle, \quad c_2 = \langle 2|\chi\rangle \quad (16.39)$$

и играют роль спиновой “волновой функции” электрона в представлении с базисными состояниями (16.36), причем $|c_1|^2$ есть вероятность того, что $S_z = \hbar/2$, а $|c_2|^2$ — вероятность того, что $S_z = -\hbar/2$.

Любой спиновый оператор электрона \hat{A} в базисе (16.36) представляется матрицей

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}. \quad (16.40)$$

Если $|\tilde{\chi}\rangle = \hat{A}|\chi\rangle$, то спиновая “волновая функция” (коэффициенты \tilde{c}_1 и \tilde{c}_2) для состояния $|\tilde{\chi}\rangle$, согласно общей формуле (16.33), находятся по формулам

$$\tilde{c}_i = \sum_{j=1}^2 A_{ij} c_j. \quad (16.41)$$

Удобно записать спиновую волновую функцию в виде столбца (спинора)

$$\chi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (16.42)$$

Тогда правая часть формулы (16.41) выглядит как произведение матрицы A_{ij} на столбец c_j . Как видим, мы пришли к описанию спиновых состояний и спиновых операторов электрона, которое уже было сформулировано в параграфе 11 на основе других соображений. Теперь мы исходили из общей схемы Дирака.

¹Это могут быть, например, операторы проекций спина $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$.

В рассмотренном примере базисных состояний было всего два, поэтому в математическом отношении теория спина электрона оказалась очень проста. К сожалению, в большинстве случаев базис $\{|a\rangle\}$ содержит бесконечное число векторов состояния. В частности, даже для одной частицы естественный базис $|\vec{p}S_z\rangle$ бесконечен, так как проекции импульса \vec{p} могут принимать бесконечный набор значений. Матричные элементы операторов $\langle \vec{p}S_z | \hat{A} | \vec{p}'S'_z \rangle$ в этом базисе образуют матрицы с бесконечным числом столбцов и строк. Наглядно изобразить их, конечно, невозможно.

Для полноты нужно сформулировать правило, по которому, зная матрицу оператора $A_{aa'}$ в a -представлении, можно найти матрицу этого оператора $A_{bb'}$ в любом другом b -представлении. Решить эту задачу в общем виде совсем несложно. Запишем

$$\langle b | \hat{A} | b' \rangle = \langle b | \hat{1} \hat{A} \hat{1} | b' \rangle = \sum_{a, a'} \langle b | a \rangle \langle a | \hat{A} | a' \rangle \langle a' | b' \rangle,$$

где для двух единичных операторов было использовано выражение (16.21). Итак, правило преобразования матрицы оператора гласит:

- Матрицы одного и того же оператора \hat{A} в двух различных представлениях связаны соотношением

$$A_{bb'} = \sum_{a, a'} \langle b | a \rangle \langle b' | a' \rangle^* A_{aa'}. \quad (16.43)$$

При записи правой части мы заменили $\langle a' | b' \rangle$ на $\langle b' | a' \rangle^*$, что можно сделать в силу равенства (16.25). Подчеркнем, что матрицы *всех* операторов при переходе от одного представления к другому преобразуются совершенно одинаково.

Как уже знает читатель, в квантовой механике важную роль играют собственные волновые функции операторов физических величин. В частности, набор собственных функций любой такой величины является полным и, следовательно, по этим функциям можно разложить любую волновую функцию системы. В схеме Дирака естественно ввести понятие собственных векторов операторов.

- Вектор состояния $|A\rangle$ называется **собственным вектором** оператора \hat{A} , если выполняется соотношение

$$\hat{A}|A\rangle = A|A\rangle. \quad (16.44)$$

Комплексное число A называется **собственным значением оператора**.

Уравнение (16.44) на собственные значения и собственные векторы оператора можно преобразовать в уравнение для волновой функции $\psi_A(a) \equiv \langle a | A \rangle$ в любом a -представлении (см. упражнение 16.4.).

Предположим, что уравнение (16.44) решено, т.е. найдены все собственные значения A_n данного оператора \hat{A} и соответствующие собственные векторы $|n\rangle$. Если \hat{A} соответствует наблюдаемой физической величине, то набор $\{|n\rangle\}$ является полным¹. Поэтому его можно взять в качестве базисного набора состояний (предварительно проведя процедуру ортогонализации и нормирования) и построить соответствующее представление для волновых функций и операторов.

¹Обсуждение вопроса о полноте набора собственных состояний физических величин см. в разделе 5.4.

- Представление, в котором базисные векторы состояний $|n\rangle$ являются собственными векторами оператора \hat{A} , называется **собственным представлением** этого оператора.

Особая роль собственного представления состоит в следующем очевидном факте:

- В собственном представлении оператора \hat{A} его матрица $A_{nn'} \equiv \langle n|\hat{A}|n'\rangle$ диагональна:

$$A_{nn'} = A_n \delta_{nn'}, \quad (16.45)$$

где A_n — собственные значения оператора.

Благодаря этому свойству матричные элементы оператора в любом другом a -представлении можно выразить через его собственные значения. Вспоминая формулу (16.43), находим, что

$$A_{aa'} = \sum_n \langle a|n\rangle \langle a'|n\rangle^* A_n. \quad (16.46)$$

В заключении остановимся еще на одном моменте. Напомним читателю, что *наблюдаемыми значениями* физических величин, т. е. значениями, которые реально могут быть измерены в эксперименте, являются *средние значения*, которые в схеме Дирака даются формулой

$$\langle A \rangle^t = \langle \Psi(t)|\hat{A}|\Psi(t)\rangle. \quad (16.47)$$

Они могут быть вычислены в любом a -представлении с помощью волновой функции системы $\Psi(a, t) = \langle a|\Psi(t)\rangle$. Действительно, используя опять соотношение (16.21), пишем

$$\langle A \rangle^t = \sum_{a', a} \langle \Psi(t)|a\rangle \langle a|\hat{A}|a'\rangle \langle a'|\Psi(t)\rangle$$

или, что то же самое,

$$\langle A \rangle^t = \sum_{a, a'} \Psi^*(a, t) A_{aa'} \Psi(a', t). \quad (16.48)$$

Читатель согласится, наверное, что на уровне общих соотношений изложенная выше схема квантовой механики довольно проста и красива. Для лучшего усвоения смысла основных понятий рекомендуем читателю самостоятельно разобрать несколько примеров, которые приведены в упражнениях к этому параграфу. Следует, однако, отметить, что построение базисных векторов состояния, вычисление матричных элементов операторов и волновых функций для конкретной квантовой системы может оказаться сложной задачей. Тем не менее, теория Дирака служит надежной основой для многочисленных приложений квантовой механики и пока находится “вне конкуренции”. В разное время были предложены и другие схемы, но они оказались более удобными лишь для решения частных проблем.

16.3. Координатное, импульсное и энергетическое представления

Для иллюстрации формальных конструкций из предыдущих разделов рассмотрим три представления, которые весьма часто используются в конкретных задачах.

Координатное представление. Начнем с координатного представления, которое соответствует волновой механике Шредингера. Однако теперь мы взглянем на него с точки зрения общей схемы Дирака. Для простоты ограничимся случаем одной бесспиновой частицы¹.

В координатном представлении базисными квантовыми состояниями частицы являются состояния $|\vec{r}\rangle \equiv |x, y, z\rangle$, где совокупность координат играет роль индекса “ a ” базисного состояния. В состоянии $|\vec{r}\rangle$ частица локализована в точке с радиусом-вектором \vec{r} . Спектр координат непрерывный, поэтому базисные векторы состояния нормированы на дельта-функцию:

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z'). \quad (16.49)$$

Условие полноты набора базисных векторов состояния $|\vec{r}\rangle$, согласно (16.21), символически записывается в виде

$$\int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| d^3\vec{r} = \hat{1}, \quad (16.50)$$

где для элемента объема введено обозначение $d^3\vec{r} = dx dy dz$. Разложение произвольного вектора состояния частицы по базисным дается формулой

$$|\Psi(t)\rangle = \int |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \Psi(t)\rangle d^3\vec{r}. \quad (16.51)$$

Скалярные произведения (они же — амплитуды вероятности)

$$\Psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \Psi(t)\rangle \quad (16.52)$$

играют роль волновой функции в координатном представлении. Это — хорошо знакомая волновая функция Шредингера. Таким образом, произвольный вектор состояния частицы выражается через $\Psi(\vec{r}, t)$:

$$|\Psi(t)\rangle = \int \Psi(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle d^3\vec{r}. \quad (16.53)$$

Благодаря этому соотношению и условию нормировки (16.49) все действия с векторами состояния в координатном представлении сводятся к действиям с волновыми функциями. В качестве простого упражнения проверим, что волновая функция нормирована на единицу, если вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ удовлетворяет условию $\langle \Psi(t) | \Psi(t)\rangle = 1$. Из (16.52) следует, что

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = \int \langle \Psi(t) | \vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \Psi(t)\rangle d^3\vec{r} = \langle \Psi(t) | \hat{1} | \Psi(t)\rangle = 1,$$

¹Некоторые приводимые ниже соотношения являются обобщением на трехмерный случай формул для одномерного движения, кратко рассмотренного в разделе 16.1.

где мы использовали свойство скалярного произведения векторов состояния $\langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle^* = \langle \Psi(t) | \vec{r} \rangle$ и условие полноты базиса (16.50). Покажем теперь, что скалярное произведение двух векторов состояния $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$ в координатном представлении выражается через скалярное произведение волновых функций $\Psi_1(\vec{r})$ и $\Psi_2(\vec{r})$, которым мы неоднократно пользовались. Действительно, снова используя условие полноты (16.50), находим, что

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{1} | \Psi_2 \rangle = \int \langle \Psi_1 | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \Psi_2 \rangle d^3\vec{r} = \int \Psi_1^*(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Посмотрим теперь, как выглядит в координатном представлении основное правило действия операторов (16.33). Поскольку в данном случае $\langle a | \tilde{\Psi} \rangle$ это волновая частицы $\tilde{\Psi}(\vec{r}, t)$, а суммирование по индексу базисных состояний — интегрирование по \vec{r} , операторы в координатном представлении должны действовать на волновую функцию следующим образом:

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \int \langle \vec{r} | \hat{A} | \vec{r}' \rangle \Psi(\vec{r}', t) d^3\vec{r}'. \quad (16.54)$$

Здесь, как и в (16.33), $\tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = (\hat{A}\Psi)(\vec{r}, t)$ — волновая функция состояния $\hat{A}|\Psi(t)\rangle$, а $\langle \vec{r} | \hat{A} | \vec{r}' \rangle$ — матричные элементы оператора в координатном представлении. На первый взгляд, формула (16.54) совершенно не похожа на правила, по которым операторы действовали на волновую функцию в волновой механике Шредингера. Например, для основных операторов \hat{r} и \hat{p} , из которых строился гамильтониан, оператор момента импульса и т. д., мы имели довольно простые соотношения

$$(\hat{r}\Psi)(\vec{r}, t) = \vec{r}\Psi(\vec{r}, t), \quad (\hat{p}\Psi)(\vec{r}, t) = -i\hbar \vec{\nabla}\Psi(\vec{r}, t), \quad (16.55)$$

т.е. действие операторов координат $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ сводилось к умножению волновой функции на сами координаты, а действие операторов проекций импульса — к дифференцированию волновой функции по координатам. Вместо этого, в формуле (16.54) производится *интегрирование* волновой функции с матричными элементами оператора¹. Покажем, однако, что формула (16.54) дает старые привычные правила для \hat{r} и \hat{p} .

Напомним, что координатное представление является собственным представлением для операторов $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, т. е.

$$\hat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle. \quad (16.56)$$

Поэтому матрица оператора \hat{r} оказывается, как и должно быть, диагональной:

$$\boxed{\langle \vec{r} | \hat{r} | \vec{r}' \rangle = \vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}').} \quad (16.57)$$

Подставляя это выражение в (16.54) и вспоминая основное свойство дельта-функции, приходим к первому равенству (16.55).

¹В математике говорят, что формула (16.54) определяет *интегральное преобразование* волновой функции.

Покажем теперь, что для оператора импульса мы также получаем старое правило, если определим матричные элементы этого оператора формулой

$$\boxed{\langle \vec{r} | \hat{p} | \vec{r}' \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}'),} \quad (16.58)$$

где $\vec{\nabla} = \{\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z\}$ означает дифференцирование по проекциям \vec{r} . В формулу (16.58) входят производные дельта-функции, которые пока не встречались. Так как сама дельта-функция относится к обобщенным функциям (см. раздел 5.6.), то и ее производные естественно определить как обобщенные функции, т. е. через интегралы с обычными гладкими функциями. Мы ограничимся определением производной дельта-функции $\delta'(x - x_0)$ от одного аргумента x . Обобщение на случай нескольких переменных оставим читателю. По определению,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x - x_0) f(x) dx = -f'(x_0).$$

Легко заметить, что это правило соответствует хорошо известному приему “интегрирования по частям”. Аналогично определяются производные дельта-функции $\delta^{(n)}(x - x_0)$ высших порядков.

Согласно общему правилу (16.54) действия оператора на волновую функцию в координатном представлении, имеем

$$\begin{aligned} (\hat{p}\Psi)(\vec{r}, t) &= \int \langle \vec{r} | \hat{p} | \vec{r}' \rangle \Psi(\vec{r}', t) d^3\vec{r}' = \\ &= -i\hbar \vec{\nabla} \left(\int \delta(\vec{r} - \vec{r}') \Psi(\vec{r}', t) d^3\vec{r}' \right) = -i\hbar \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

Таким образом, в координатном представлении общая схема квантовой механики, предложенная Дираком, эквивалентна волновой механике Шредингера.

Импульсное представление. В импульсном представлении в качестве базисных состояний берутся собственные состояния оператора импульса частицы. Обозначим эти состояния $|\vec{p}\rangle \equiv |p_x, p_y, p_z\rangle$. Для определенности будем считать, что спектр импульса непрерывный¹.

Волновую функцию частицы $\Phi(\vec{p}, t) = \langle \vec{p} | \Psi(t) \rangle$ в импульсном представлении² можно выразить через $\Psi(\vec{r}, t)$ с помощью соотношения (16.23), где следует положить $b = \vec{p}$ и $a = \vec{r}$:

$$\Phi(\vec{p}, t) = \int \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \Psi(\vec{r}, t) d^3\vec{r}. \quad (16.59)$$

Интегрирование по каждой из переменных x, y, z ведется от $-\infty$ до $+\infty$, так как мы предположили, что частица движется в неограниченной области. Остается найти матрицу преобразования $\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle$ от координатного представления к импульсному. Проще, однако, найти сначала матрицу $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$, а потом воспользоваться

¹Это означает, что частица движется в неограниченной области пространства (см. раздел 5.7.).

²Чтобы не спутать ее с волновой функцией Ψ в координатном представлении, мы обозначаем эту функцию буквой Φ .

соотношением (16.25). В самом деле, $\langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle = \psi_{\vec{p}}(\vec{r}')$ есть не что иное как волновая функция свободной частицы с импульсом \vec{p} в координатном представлении. Для нее мы имеем явное выражение (5.47). Поэтому

$$\langle \vec{p} | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}'/\hbar}. \quad (16.60)$$

Вспоминая (16.59), находим связь между волновыми функциями частицы в координатном и импульсном представлениях:

$$\Phi(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}'/\hbar} \Psi(\vec{r}', t) d^3\vec{r}'. \quad (16.61)$$

Если $\Psi(\vec{r}', t)$ нормирована на единицу, то нетрудно проверить (см. упражнение 16.7.), что $\Phi(\vec{p}, t)$ также нормирована на единицу, т. е.

$$\int |\Phi(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} = 1, \quad (16.62)$$

где $d^3\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ и интегрирование по каждой проекции импульса ведется от $-\infty$ до $+\infty$. Преобразование волновой функции, обратное к (16.61), имеет вид (проверьте!)

$$\Psi(\vec{r}', t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}'/\hbar} \Phi(\vec{p}, t) d^3\vec{p}. \quad (16.63)$$

Согласно общей теории, волновая функция $\tilde{\Phi}(\vec{p}, t)$ состояния $\hat{A}|\Psi(t)\rangle$ находится по формуле

$$\tilde{\Phi}(\vec{p}, t) = \int \langle \vec{p} | \hat{A} | \vec{p}' \rangle \Phi(\vec{p}', t) d^3\vec{p}'. \quad (16.64)$$

Найдем матричные элементы наиболее важных операторов: \hat{r} и \hat{p} . Проще начать с оператора \hat{p} , так как для него импульсное представление является собственным и, следовательно,

$$\hat{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle. \quad (16.65)$$

Отсюда находим, что

$$\langle \vec{p} | \hat{p} | \vec{p}' \rangle = \vec{p} \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (16.66)$$

Как и следовало ожидать, матрица оператора импульса в этом представлении диагональна. Подставляя выражение (16.66) в формулу (16.64), приходим к заключению, что действие оператора импульса на волновую функцию в своем собственном представлении сводится к умножению, т. е. можно пользоваться правилом

$$\hat{p}\Phi(\vec{p}, t) = \vec{p}\Phi(\vec{p}, t). \quad (16.67)$$

Все это очень похоже на свойства оператора \hat{r} в координатном представлении.

Найдем теперь матричные элементы \hat{r} в импульсном представлении. Сделать это можно многими способами, но мы, чтобы еще раз проиллюстрировать применение схемы Дирака, будем исходить из общей формулы (16.46). Так как собственными значениями оператора \hat{r} являются векторы \vec{r} , а в случае непрерывного спектра суммирование заменяется интегрированием, то

$$\langle \vec{p} | \hat{r} | \vec{p}' \rangle = \int \vec{r} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^* \langle \vec{r} | \vec{p}' \rangle d^3 \vec{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \vec{r} e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3 \vec{r}.$$

Интеграл в последнем выражении можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \vec{r} e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3 \vec{r} = i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3 \vec{r} \right),$$

где векторный оператор

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}} = \left\{ \frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right\} \quad (16.68)$$

играет роль **оператора градиента в пространстве импульсов**. Заметим теперь, что, согласно формуле (5.40),

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-i(\vec{p}-\vec{p}')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3 \vec{r} = \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (16.69)$$

Таким образом, матрица оператора \hat{r} в импульсном представлении принимает вид¹

$$\langle \vec{p} | \hat{r} | \vec{p}' \rangle = i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (16.70)$$

Обратим внимание на сходство этого выражения с (16.58). Если мы теперь применим формулу (16.64) к $\hat{A} = \hat{r}$, то окажется, что в импульсном представлении оператор радиуса-вектора частицы действует на волновую функцию по правилу (проверьте!)

$$\hat{r} \Phi(\vec{p}, t) = i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}} \Phi(\vec{p}, t). \quad (16.71)$$

Зная, как действуют операторы \hat{r} и \hat{p} в импульсном представлении, можно построить, в принципе, всю квантовую механику одной частицы, используя вместо волновой функции $\Psi(\vec{r}, t)$, зависящей от координат, волновую функцию $\Phi(\vec{p}, t)$, которая зависит от импульса частицы. Импульсное представление бывает удобнее координатного в некоторых задачах, но все-таки оно используется реже.

Энергетическое представление. В этом представлении базисными квантовыми состояниями являются *стационарные состояния системы*, т. е. собственные состояния гамильтониана \hat{H} . Как уже многократно отмечалось, в стационарном состоянии точно определена не только энергия системы, но и все динамические переменные, операторы которых коммутируют с гамильтонианом. Полное число динамических переменных (включая гамильтониан), имеющих точно определенные значения в стационарном состоянии, совпадает с числом степеней системы.

¹Определение производной дельта-функции приводится на стр. 221.

Например, у частицы, движущейся в центральном поле, гамильтониан коммутирует с оператором квадрата момента импульса \hat{L}^2 , с оператором его проекции \hat{L}_z на произвольно выбранную ось квантования z и с оператором проекции спина \hat{S}_z . Кроме того, все эти операторы коммутируют друг с другом. Таким образом, стационарные состояния частицы в центральном поле $|n\rangle \equiv |n_0 l m m_s\rangle$ нумеруются сложным индексом n , включающим четыре квантовые числа, которые определяют значения всех перечисленных динамических переменных¹. Для системы, состоящей из N частиц, обладающих спином, количество квантовых чисел в индексе n равно $4N$. Некоторые из этих квантовых чисел могут принимать непрерывный набор значений.

Иногда в качестве базисных состояний бывает удобнее использовать не собственные состояния гамильтониана и коммутирующих с ним динамических переменных, а их ортонормированные линейные комбинации. В качестве примера напомним, что в разделе 11.4. для электрона в водородоподобном атоме вводились стационарные состояния, которые характеризовались не l, m, m_s , а квантовыми числами l, j, m_j , где j определяет значение квадрата полного момента частицы, а m_j — значение его проекции на ось квантования.

Роль “волновой функции” в энергетическом представлении играет набор амплитуд вероятности $\langle n|\Psi(t)\rangle$ обнаружить систему в любом из базисных стационарных состояний, а разложение произвольного вектора состояния $|\Psi(t)\rangle$ имеет вид

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\Psi(t)\rangle. \quad (16.72)$$

При решении конкретных задач энергетическое представление используется только для достаточно простых систем, так как для построения базисных состояний $|n\rangle$ нужно *точно* решить стационарное уравнение Шредингера.

16.4. Представление чисел заполнения для осциллятора

Модель гармонического осциллятора очень часто встречается в приложениях квантовой механики. Например, в разделе 14.2. мы выяснили, что этой моделью описываются колебания молекул. Важную роль играет модель квантового осциллятора и в физике твердого тела, поскольку колебания атомов кристаллической решетки около положений равновесия также удается описать на языке связанных друг с другом квантовых осцилляторов. Ввиду практической ценности модели желательнее иметь наиболее простое и удобное представление для квантовых состояний осциллятора и относящихся к нему операторов. В этом разделе мы построим такое представление; по причинам, которые станут ясны чуть позже, его обычно называют **представлением чисел заполнения**, хотя стоит сразу же сказать, что оно совпадает с энергетическим представлением.

Чтобы избежать удаленных ссылок на формулы из раздела 6.3., приведем еще раз наиболее важные факты и соотношения. Гамильтониан квантового гармонического осциллятора имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}, \quad (16.73)$$

¹Мы обозначили главное квантовое число буквой n_0 , чтобы не спутать его со всем сложным индексом n .

где m — масса осциллятора¹, ω — частота колебаний осциллятора. Операторы координаты \hat{x} и импульса \hat{p}_x удовлетворяют коммутационному соотношению

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (16.74)$$

В волновой механике Шредингера (т. е. в координатном представлении) задача на собственные функции и собственные значения гамильтониана осциллятора точно решается (см. раздел 6.3.). В результате находится спектр энергии осциллятора

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (16.75)$$

и координатные волновые функции соответствующих стационарных состояний

$$\psi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi} x_0} \right)^{1/2} e^{-x^2/2x_0^2} H_n \left(\frac{x}{x_0} \right), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (16.76)$$

где $H_n(\xi)$ — полиномы Эрмита (6.40). Явный вид этих полиномов нам не понадобится, но в дальнейшем важную роль будут играть соотношения

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \quad (16.77)$$

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi), \quad (16.78)$$

проверку которых оставляем читателю (см. упражнение 16.8.).

Функции (16.76) образуют полный ортонормированный набор функций на бесконечном интервале $-\infty < x < +\infty$, поэтому в координатном представлении произвольная волновая функция осциллятора $\Psi(x, t)$ может быть записана в виде ряда

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(t) \psi_n(x), \quad (16.79)$$

где набор комплексных коэффициентов $C_n(t)$ (амплитуд вероятности) описывает квантовое состояние осциллятора.

В принципе, любую задачу, относящуюся к квантовому осциллятору, можно решать в координатном представлении, используя волновые функции, зависящие от x и t . Но, к сожалению, при вычислении средних значений и других величин все время приходится обращаться к явному выражению (16.76) для собственных функций гамильтониана. Этого можно избежать, если описывать квантовые состояния осциллятора несколько иначе.

Воспользуемся общей схемой Дирака и будем рассматривать стационарные состояния $|n\rangle$ как базисные. Тогда произвольный вектор состояния осциллятора запишется в виде (16.72). Пока, конечно, мы не получили никаких преимуществ: разложение (16.72) полностью эквивалентно формуле (16.79), поскольку $\Psi(x, t) =$

¹Значение массы осциллятора зависит от свойств системы, к которой применяется эта модель. В частности, для двухатомной молекулы m — приведенная масса ядер.

$\langle x|\Psi(t)\rangle$ и $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$. Идея, реализацию которой мы дальше рассмотрим, состоит в том, чтобы вместо операторов \hat{x} и \hat{p}_x ввести новые основные операторы, действующие непосредственно на базисные векторы состояния $|n\rangle$ и обладающие простыми свойствами.

В качестве первого шага рассмотрим действие операторов \hat{x} и \hat{p}_x на волновые функции стационарных состояний осциллятора (16.76). Начнем с оператора координаты. Используя свойство (16.77) полиномов Эрмита, легко проверить (см. упражнение 16.9.), что

$$\hat{x}\psi_n \equiv x\psi_n = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right). \quad (16.80)$$

На языке векторов состояния это означает, что

$$\hat{x}|n\rangle = x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle + \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \right). \quad (16.81)$$

В самом деле, вычисляя матричные элементы $\langle n'|\hat{x}|n\rangle$ с помощью формул (16.80) и (16.81), мы получим одинаковые результаты.

Посмотрим теперь, что дает действие оператора $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ на волновую функцию $\psi_n(x)$. Здесь помогает свойство (16.78) полиномов Эрмита. После простых преобразований (см. упражнение 16.9.) получаем

$$\hat{p}_x\psi_n = -\frac{i\hbar}{x_0} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} \right), \quad (16.82)$$

или, переходя к векторам состояния,

$$\hat{p}_x|n\rangle = -\frac{i\hbar}{x_0} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} |n-1\rangle - \sqrt{\frac{n+1}{2}} |n+1\rangle \right). \quad (16.83)$$

Мы подошли к ключевому моменту. Введем операторы

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{x_0} + \frac{ix_0}{\hbar} \hat{p}_x \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{x_0} - \frac{ix_0}{\hbar} \hat{p}_x \right). \quad (16.84)$$

Они обладают некоторыми важными свойствами. Во-первых, с помощью (16.81) и (16.83) находим действие этих операторов на базисные состояния $|n\rangle$:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (16.85)$$

Таким образом, оператор \hat{a}^\dagger переводит стационарное состояние осциллятора с номером n в состояние с номером на единицу бóльшим (с дополнительными множителем $\sqrt{n+1}$), а оператор \hat{a} переводит $|n\rangle$ в стационарное состояние с номером на единицу меньшим. Как видно из формулы (16.75), n есть *число квантов возбуждения* $\hbar\omega$ в состоянии $|n\rangle$, отсчитанное от основного уровня энергии. По этой

причине оператор \hat{a}^\dagger называется **оператором рождения кванта возбуждения**, а оператор \hat{a} — **оператором уничтожения кванта возбуждения**¹.

Используя (16.74) и (16.85), легко убедиться, что \hat{a} и \hat{a}^\dagger удовлетворяют коммутационному соотношению

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \equiv \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1.} \quad (16.86)$$

Как обычно, для упрощения формул пишем 1 вместо единичного оператора $\hat{1}$.

Важную роль в теории осциллятора играет **оператор числа квантов возбуждения**²

$$\boxed{\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}.} \quad (16.87)$$

Действуя этим оператором на состояние $|n\rangle$ и учитывая формулы (16.85), получаем

$$\boxed{\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle.} \quad (16.88)$$

Отсюда видно, что стационарные состояния осциллятора являются собственными состояниями оператора числа квантов, а собственные значения равны числу квантов возбуждения $n = 0, 1, 2, \dots$. По исторической традиции значения квантового числа n называются **числами заполнения**. Поэтому представление с базисными векторами состояния $|n\rangle$ называется **представлением чисел заполнения**.

Все операторы, относящиеся к осциллятору, можно выразить через операторы рождения и уничтожения. В частности, из формул (16.84) легко находятся выражения для операторов координаты и импульса (выкладки оставляем читателю):

$$\boxed{\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2}x_0} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger).} \quad (16.89)$$

Подставляя эти выражения в (16.73) и производя упрощения (см. упражнение 16.11.), получаем гамильтониан осциллятора в таком виде:

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) \equiv \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right).} \quad (16.90)$$

С учетом соотношения (16.88) убеждаемся, что $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, где уровни энергии даются формулой (16.75).

Операторы рождения и уничтожения очень удобны для вычисления всякого рода средних значений. В качестве иллюстрации найдем средние квадратичные отклонения (квантовые неопределенности) координаты и импульса в стационарном состоянии $|n\rangle$. Из общей формулы (4.21) следует, что

$$(\Delta x)^2 = \langle n|\hat{x}^2|n\rangle - (\langle n|\hat{x}|n\rangle)^2, \quad (\Delta p_x)^2 = \langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle - (\langle n|\hat{p}_x|n\rangle)^2.$$

¹Для краткости \hat{a}^\dagger называют просто **оператором рождения**, а \hat{a} — **оператором уничтожения**.

²Часто его называют просто **оператором числа квантов**.

Средние значения $\langle n|\hat{x}|n\rangle$ и $\langle n|\hat{p}_x|n\rangle$ равны нулю; это легко заметить, например, из формул (16.89), так как диагональные матричные элементы $\langle n|\hat{a}|n\rangle$ и $\langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle$ равны нулю. Вычислим теперь среднее значение $\langle n|\hat{x}^2|n\rangle$, которое можно представить в виде

$$\langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{x_0^2}{2} \langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})|n\rangle,$$

где использовано выражение $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$. Учитывая, что диагональные матричные элементы операторов \hat{a}^2 и $(\hat{a}^\dagger)^2$ равны нулю, и записывая $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + 1$, получаем

$$\langle n|\hat{x}^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(1 + 2n).$$

Вычисление $\langle n|\hat{p}_x^2|n\rangle$ выполняется точно так же. Мы оставим его читателю в качестве упражнения и выпишем окончательные формулы для квантовых неопределенностей:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}(1 + 2n)}, \quad \Delta p_x = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}(1 + 2n)}. \quad (16.91)$$

Отметим, что произведение неопределенностей

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + 2n} \quad (16.92)$$

удовлетворяет фундаментальному неравенству Гайзенберга [см. (4.27)] и имеет минимальное значение при $n = 0$, т. е. в основном состоянии осциллятора.

Подведем итоги.

- Базисными состояниями квантового осциллятора в представлении чисел заполнения являются стационарные состояния $|n\rangle$.
- Все динамические переменные для осциллятора могут быть выражены через оператор уничтожения кванта возбуждения \hat{a} и эрмитово сопряженный ему оператор рождения \hat{a}^\dagger . Эти операторы удовлетворяют коммутационному соотношению (16.86) и действуют на базисные состояния по правилам (16.85).
- В представлении чисел заполнения отличны от нуля следующие матричные элементы операторов рождения и уничтожения:

$$\langle n-1|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}, \quad \langle n+1|\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}. \quad (16.93)$$

- В представлении чисел заполнения матрица гамильтониана осциллятора диагональна, т. е.

$$H_{nn'} = E_n \delta_{nn'},$$

где E_n — уровни энергии осциллятора (16.75).

В принципе, приведенных сведений достаточно для решения любой задачи, относящейся к квантовому осциллятору. При этом не нужно даже знать явного выражения для волновых функций $\psi_n(x)$, которые соответствуют координатному представлению.

Упражнения

16.1. Доказать, что соотношения (16.28) являются необходимыми и достаточными условиями того, чтобы набор векторов состояния (16.27) был полным и ортонормированным.

Указание: С помощью (16.27) скалярное произведение $\langle b|b' \rangle$ записывается в виде

$$\langle b|b' \rangle = \sum_{a'} C_{b'a'} \langle b|a' \rangle = \sum_{a,a'} C_{ba}^* C_{b'a'} \langle a|a' \rangle = \sum_a C_{ba}^* C_{b'a}.$$

Таким образом, для выполнения равенства $\langle b|b' \rangle = \delta_{bb'}$ необходимо и достаточно, чтобы выполнялось первое соотношение (16.28). Второе соотношение получается из требования, чтобы набор $\{|b\rangle\}$ был *полным*. По предположению, исходный набор $\{|a\rangle\}$ является полным, т. е. любой вектор состояния можно разложить по этим векторам. Значит, для полноты нового набора необходимо и достаточно, чтобы любой $|a\rangle$ мог быть разложен по векторам $|b\rangle$. Записав

$$|a\rangle = \sum_b |b\rangle \langle b|a\rangle,$$

а затем, вычислив с помощью этого равенства скалярное произведение $\langle a'|a\rangle$ и приравняв его $\delta_{aa'}$, можно получить второе соотношение (16.28).

16.2. Используя определение (16.31) эрмитово сопряженного оператора, доказать, что среднее значение самосопряженного (эрмитового) оператора в любом квантовом состоянии является действительным числом.

16.3. Доказать, что матрица оператора $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ в любом представлении есть произведение матриц операторов \hat{A} и \hat{B} :

$$C_{aa'} = \sum_{a''} A_{aa''} B_{a''a'}.$$

Обобщить это соотношение на операторы вида $\hat{C} = \hat{A}_1 \hat{A}_2 \cdots \hat{A}_k$.

Указание: Матричный элемент $C_{aa'}$ можно записать в виде

$$C_{aa'} = \langle a|\hat{A}\hat{B}|a'\rangle = \langle a|\hat{A} \hat{1} \hat{B}|a'\rangle.$$

Остается воспользоваться формулой (16.21) для единичного оператора.

16.4. Показать, что уравнение (16.44) в произвольном a -представлении эквивалентно следующему матричному уравнению для волновой функции $\psi_A(a) = \langle a|A\rangle$:

$$\sum_{a'} (A_{aa'} - A \delta_{aa'}) \psi_A(a') = 0. \quad (16.94)$$

Указание: Умножить скалярно обе части (16.44) на базисный вектор $|a\rangle$, а затем разложить вектор состояния \hat{A} по базисным векторам.

16.5. В волновой механике Шредингера гамильтониан частицы во внешнем потенциальном поле имеет вид $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + U(\vec{r})$. Проверить, что матричные элементы гамильтониана в координатном представлении даются выражением

$$\langle \vec{r}|\hat{H}|\vec{r}'\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}'),$$

где ∇^2 — оператор дифференцирования по проекциям вектора \vec{r} . Определение производных дельта-функции приводится на стр. 221.

16.6. Рассматривается частица со спином s . В качестве базисных состояний частицы выбраны состояния $|q\rangle \equiv |\vec{r}, m_s\rangle$, где спиновое магнитное квантовое число ($m_s = -s, -s+1, \dots, s$) определяет значение проекции спина частицы $S_z = \hbar m_s$ на ось квантования z .

а) Записать условие нормировки для векторов состояния $|q\rangle$ и условие полноты базиса;

б) Найти матричные элементы $\langle q|\hat{r}|q'\rangle$ оператора радиуса-вектора и матричные элементы $\langle q|\hat{p}|q'\rangle$ оператора импульса в q -представлении;

в) Найти матричные элементы $\langle q|\hat{S}_z|q'\rangle$ оператора \hat{S}_z в этом представлении;

г) Для случая $s = 1/2$ найти также матричные элементы $\langle q|\hat{S}_x|q'\rangle$ и $\langle q|\hat{S}_y|q'\rangle$.

16.7. Проверить условие нормировки (16.62) для волновой функции частицы в импульсном представлении.

Указание: Если записать $\Phi^*(\vec{p}, t)$ в виде интеграла, выполнив комплексное сопряжение в (16.61), то левая часть (16.62) приводится к виду

$$\int |\Phi(\vec{p}, t)|^2 d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar} \Psi^*(\vec{r}', t) \Psi(\vec{r}, t).$$

Выражение выглядит довольно сложным, но если первым вычислить интеграл по \vec{p} , то возникает дельта-функция $\delta(\vec{r}-\vec{r}')$ [см. (16.69)], которая затем “снимает” интеграл по \vec{r}' .

16.8. Используя формулу (6.40) для полиномов Эрмита, проверить равенства (16.77) и (16.78).

16.9. Вывести соотношения (16.80) и (16.82).

Указание: Удобно записать $x = x_0\xi$ и $\hat{p}_x = (-i\hbar/x_0)\partial/\partial\xi$. Обозначим через A_n нормировочную постоянную в выражении (16.76) для ψ_n . Тогда, согласно свойству (16.77) полиномов Эрмита,

$$\xi\psi_n = \left(A_n n H_{n-1} + \frac{1}{2} A_n H_{n+1} \right) e^{-\xi^2/2} = \frac{A_n}{A_{n-1}} n \psi_{n-1} + \frac{1}{2} \frac{A_n}{A_{n+1}} \psi_{n+1}.$$

Отношения нормировочных постоянных легко находятся:

$$A_n/A_{n-1} = 1/\sqrt{2n}, \quad A_n/A_{n+1} = \sqrt{2(n+1)}.$$

С учетом приведенных формул сразу получается (16.80). Для вывода (16.82) нужно воспользоваться свойством (16.77) полиномов Эрмита.

16.10. Поверить, что оператор \hat{a}^\dagger [см. (16.84)] является эрмитово сопряженным оператору \hat{a} .

Указание: Учесть, что операторы \hat{x} и \hat{p}_x эрмитовы.

16.11. С помощью выражений (16.89) преобразовать гамильтониан осциллятора (16.73) к виду (16.90).

Указание: Прямая подстановка выражений (16.89) в (16.73) с учетом того, что $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$, дает

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{4} \{(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) - (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)\}.$$

Раскрывая круглые скобки и следя за порядком расположения операторов, получаем

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}).$$

Поскольку из (16.86) следует, что $\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}$, приходим к выражению (16.90).

17. Вторичное квантование

Интересно, что представление чисел заполнения можно ввести не только для осциллятора, но и для произвольной квантовой системы, состоящей из одинаковых частиц¹. По историческим причинам переход к представлению чисел заполнения получил название **вторичного квантования**. В целях экономии места мы не будем останавливаться на происхождении этого термина. Интересующийся читатель может найти эти сведения, например, в книгах [2, 4].

Для систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц, представление чисел заполнения оказалось настолько удобнее координатного представления, что фактически полностью вытеснило последнее и в настоящее время применяется для решения большинства конкретных физических задач.

17.1. Представление чисел заполнения для бозонов

Сначала мы введем представление чисел заполнения для систем, состоящих из одинаковых бозонов, т. е. частиц с целым спином, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна. Так как нам потребуются некоторые сведения из раздела 12.3., то рекомендуем читателю предварительно еще раз прочесть этот раздел.

Будем исходить из разложения (12.29) произвольной волновой функции системы бозонов по симметризованным произведениям одночастичных волновых функций (12.25). Мы уже отмечали, что квантовое состояние системы, которое описывается базисной волновой функцией $\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}(q_1, \dots, q_N)$, полностью определяется набором **чисел заполнения** $\{n_l\}$. Каждое число n_l может принимать значения $0, 1, 2, \dots, N$; оно показывает, сколько частиц находится в одночастичном состоянии $|l\rangle$.

Расположим значения индекса l в некотором порядке и введем базисные векторы состояния системы

$$|\{n_l\}\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_l, \dots\rangle, \quad (17.1)$$

где $\{n_l\}$ — все возможные наборы чисел заполнения, удовлетворяющие условию (12.23). Как работать с таким базисом? Пока мы знаем только, что “проекциями” состояний (17.1) в координатном q -представлении являются волновые функции (12.25):

$$\Phi_{\{n_l\}}^{(s)}(q_1, \dots, q_N) = \langle q_1, \dots, q_N | \{n_l\} \rangle. \quad (17.2)$$

Кроме того, согласно (12.24), этот базис является ортонормированным:

$$\langle \{n_l\} | \{n'_l\} \rangle = \delta_{\{n_l\}, \{n'_l\}}. \quad (17.3)$$

¹Впрочем, к аналогии с осциллятором следует относиться осторожно. В частности, для квантовой системы, состоящей из одинаковых частиц, представление чисел заполнения не имеет никакого отношения к энергетическому представлению.

Символ Кронекера имеет тот же смысл, что и в (12.24): величина $\delta_{\{n_l\},\{n'_l\}}$ равна единице, если наборы чисел заполнения совпадают, и равна нулю, если $n_l \neq n'_l$ хотя бы для одного l .

К сожалению, волновые функции (17.2) зависят от огромного числа переменных, если число частиц N в системе велико. Поэтому желательно избежать их использования при вычислении средних значений физических величин, матричных элементов операторов и т. д. Все это несколько напоминает ситуацию с осциллятором. Напомним, что там оказались очень удобными операторы рождения и уничтожения, которые действовали непосредственно на базисные состояния и меняли число квантов возбуждения. Удивительно, но факт: тот же прием срабатывает и для системы из одинаковых частиц, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна.

Итак, попытаемся действовать по аналогии с осциллятором. Введем **операторы уничтожения и рождения частиц в одночастичных состояниях** $|l\rangle$. Обозначим их \hat{a}_l и \hat{a}_l^\dagger . Договоримся, что эти операторы действуют на базисные состояния (17.1) по правилам [ср. (16.85)]

$$\begin{aligned}\hat{a}_l |\dots, n_l, \dots\rangle &= \sqrt{n_l} |\dots, n_l - 1, \dots\rangle, \\ \hat{a}_l^\dagger |\dots, n_l, \dots\rangle &= \sqrt{n_l + 1} |\dots, n_l + 1, \dots\rangle.\end{aligned}\tag{17.4}$$

Точками обозначены числа заполнения остальных одночастичных состояний $|l'\rangle$ с $l' \neq l$. Они не меняются при действии операторов \hat{a}_l и \hat{a}_l^\dagger на вектор состояния системы.

Соотношения (17.4) полностью определяют операторы рождения и уничтожения. В самом деле, с их помощью легко вычислить матричные элементы в представлении чисел заполнения $\langle\{n'_l\}|\hat{a}_l|\{n_l\}\rangle$ и $\langle\{n'_l\}|\hat{a}_l^\dagger|\{n_l\}\rangle$, а затем, если нужно, — в любом другом представлении, следуя правилам, изложенным в разделе 16.2. В теории многочастичных квантовых систем важную роль играют операторы

$$\hat{n}_l = \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l.\tag{17.5}$$

Они эрмитовы (проверьте!) и, согласно (17.4), действуют на базисные векторы состояния следующим образом:

$$\hat{n}_l |\dots, n_l, \dots\rangle = n_l |\dots, n_l, \dots\rangle.\tag{17.6}$$

Операторы \hat{n}_l называются **операторами числа частиц** в состояниях $|l\rangle$ или **операторами чисел заполнения**.

Докажем, что операторы рождения и уничтожения \hat{a}_l^\dagger и \hat{a}_l удовлетворяют коммутационному соотношению

$$[\hat{a}_l, \hat{a}_l^\dagger] = 1,\tag{17.7}$$

которое аналогично соотношению (16.86) для осциллятора. Так как любой вектор состояния системы, состоящей из одинаковых бозонов, можно записать в виде суперпозиции базисных состояний (17.1), т. е.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\{n_l\}} C(\{n_l\}, t) |\dots, n_l, \dots\rangle,\tag{17.8}$$

то достаточно доказать, что для любого базисного состояния

$$(\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l) |\dots, n_l, \dots\rangle = |\dots, n_l, \dots\rangle.$$

Это равенство легко проверить, используя правила (17.4).

Операторы рождения и уничтожения, относящиеся к *разным* одночастичным состояниям, коммутируют друг с другом:

$$[\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}^\dagger] = [\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}] = [\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}^\dagger] = 0, \quad (l \neq l'). \quad (17.9)$$

Доказательство этих почти очевидных соотношений мы оставляем читателю (см. упражнение 17.1.). Объединяя формулы (17.7) и (17.9), запишем основные коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения в виде

$$\boxed{[\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}] = [\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}^\dagger] = 0, \quad [\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}^\dagger] = \delta_{ll'},} \quad (17.10)$$

где l и l' — произвольные индексы одночастичных состояний. В квантовой механике операторы рождения и уничтожения, удовлетворяющие коммутационным соотношениям (17.10), принято называть **бозе-операторами**. Такие операторы встречаются не только в теории систем, состоящих из “обычных” частиц с целым спином. Например, операторы рождения и уничтожения для квантового осциллятора (см. раздел 16.4.) также являются бозе-операторами. Другой физически интересный пример относится к квантовой оптике, т. е. к фотонной теории электромагнитного излучения. Для описания квантовых состояний электромагнитного поля также удастся построить представление чисел заполнения и определить операторы рождения и уничтожения фотонов в состояниях $|\vec{p}, \alpha\rangle$, где \vec{p} — импульс фотона, а α характеризует поляризацию фотона (см. стр. 214). Соответствующие операторы рождения фотонов $\hat{a}_{\vec{p}\alpha}^\dagger$ и $\hat{a}_{\vec{p}\alpha}$ также являются бозе-операторами.

Отметим, что сами по себе операторы рождения и уничтожения не соответствуют каким-либо наблюдаемым величинам. Зачем же они нужны? Дело в том, что *оператор любой физической величины для системы из одинаковых бозонов можно выразить через операторы рождения и уничтожения*.

Наиболее важные операторы динамических переменных для многочастичной системы имеют вид

$$\hat{\mathcal{A}}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \hat{A}^{(1)}(q_i), \quad \hat{\mathcal{A}}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{A}^{(2)}(q_i, q_j), \quad (17.11)$$

где $\hat{A}^{(1)}(q_i)$ — оператор, действующий на координаты i -ой частицы, $\hat{A}^{(2)}(q_i, q_j)$ — оператор, действующий на координаты частиц с номерами i и j . Динамическая переменная, оператор которой $\hat{\mathcal{A}}^{(1)}$ есть сумма операторов для отдельных частиц, называется **аддитивной динамической переменной**; динамические переменные с операторами $\hat{\mathcal{A}}^{(2)}$ обычно называются **динамическими переменными бинарного типа**. В некоторых задачах квантовой механики встречаются операторы более сложной конструкции, но мы не будем здесь ими заниматься.

В качестве иллюстрации приведем простые примеры динамических переменных вида (17.11). Аддитивной динамической переменной является кинетическая энергия частиц системы $\hat{T} = \sum_i \hat{p}_i^2/2m$, а примером динамической переменной бинарного типа может служить энергия взаимодействия $\hat{U} = (1/2) \sum_{i \neq j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$. Рекомендуем читателю самому вспомнить, какие из других ранее встречавшихся динамических переменных относятся к аддитивным переменным и к переменным бинарного типа.

Обычно операторы динамических переменных $\hat{A}^{(1)}$ и $\hat{A}^{(2)}$ легче всего построить в координатном представлении. Чтобы найти их матричные элементы в представлении чисел заполнения, нужно вычислить интегралы

$$\begin{aligned} \langle \{n'_i\} | \hat{A}^{(1)} | \{n_i\} \rangle &= \sum_i \int \Phi_{\{n'_i\}}^{(s)*} \hat{A}^{(1)}(q_i) \Phi_{\{n_i\}}^{(s)} dq_1 \cdots dq_N, \\ \langle \{n'_i\} | \hat{A}^{(2)} | \{n_i\} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi_{\{n'_i\}}^{(s)*} \hat{A}^{(2)}(q_i, q_j) \Phi_{\{n_i\}}^{(s)} dq_1 \cdots dq_N \end{aligned} \quad (17.12)$$

с симметризованными базисными волновыми функциями (12.25). На первый взгляд задача кажется безнадежной из-за огромного числа переменных при больших значениях числа частиц N . Впрочем, есть и упрощающие обстоятельства. Так как частицы одинаковы, то вид операторов $\hat{A}^{(1)}(q_i)$ и $\hat{A}^{(2)}(q_i, q_j)$ одинаков для любых номеров частиц. Далее, многочастичные базисные волновые функции $\Phi_{\{n_i\}}^{(s)}$ есть произведения одночастичных ортонормированных волновых функций $\varphi_l(q)$. Поэтому из формул (17.12) удастся получить более или менее простые выражения для матричных элементов. Мы не будем приводить соответствующие выкладки¹. Оказывается, что матричные элементы (17.12) *любых* аддитивных операторов $\hat{A}^{(1)}$ и *любых* операторов бинарного типа $\hat{A}^{(2)}$ совпадают с матричными элементами следующих операторов, записанных через операторы рождения и уничтожения:

$$\hat{A}^{(1)} = \sum_{l, l'} \langle l' | \hat{A}^{(1)} | l \rangle \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l, \quad (17.13)$$

$$\hat{A}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{l, m, l', m'} \langle l' m' | \hat{A}^{(2)} | l m \rangle \hat{a}_{m'}^\dagger \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_m. \quad (17.14)$$

Здесь $\langle l' | \hat{A}^{(1)} | l \rangle$ и $\langle l' m' | \hat{A}^{(2)} | l m \rangle$ — матричные элементы операторов $\hat{A}^{(1)}$ и $\hat{A}^{(2)}$ по *одночастичным* волновым функциям $\varphi_l(q)$:

$$\langle l' | \hat{A}^{(1)} | l \rangle = \int \varphi_{l'}^*(q) \hat{A}^{(1)}(q) \varphi_l(q) dq, \quad (17.15)$$

$$\langle l' m' | \hat{A}^{(2)} | l m \rangle = \int \varphi_{l'}^*(q_1) \varphi_{m'}^*(q_2) \hat{A}^{(2)}(q_1, q_2) \varphi_l(q_1) \varphi_m(q_2) dq_1 dq_2. \quad (17.16)$$

Ясно, что матричные элементы (17.15) и (17.16) вычислить намного проще, чем матричные элементы (17.12) с многочастичными волновыми функциями.

Главное достоинство формул (17.13) и (17.14) состоит в том, что вычисление средних значений и матричных элементов операторов физических величин сводится теперь к вычислению средних значений и матричных элементов операторов, построенных из операторов рождения и уничтожения, которые довольно просто действуют на базисные векторы состояния системы $|n_1, n_2, \dots, n_l, \dots\rangle$ и удовлетворяют простым коммутационным соотношениям (17.10).

¹Интересующийся читатель может обратиться к учебникам по квантовой механике (см., например, [4]).

Для иллюстрации того, насколько представление чисел заполнения для многочастичных систем удобнее, чем координатное представление, рассмотрим идеальный квантовый газ, состоящий из N одинаковых бозонов. Эту модель принято называть **бозе-газом**.

В идеальном квантовом газе частицы не взаимодействуют друг с другом, поэтому гамильтониан системы совпадает с оператором кинетической энергии:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}. \quad (17.17)$$

Сам гамильтониан, конечно, очень прост, но в координатном представлении квантовое состояние системы описывается симметризованной волновой функцией $\Psi^{(s)}(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$, зависящей от огромного числа переменных. Найдем гамильтониан (17.17) в представлении чисел заполнения, где квантовое состояние газа определяется набором амплитуд вероятности $C(\{n_l\}, t)$ в разложении (17.8), а все динамические переменные выражаются через операторы рождения и уничтожения.

Прежде всего нужно выбрать одночастичные состояния $|l\rangle$, с помощью которых строится представление чисел заполнения. В принципе, эти состояния можно выбрать как угодно, лишь бы они образовывали полный набор состояний для одной частицы. Желательно, однако, выбрать состояния $|l\rangle$ так, чтобы гамильтониан выглядел попроще. Заметим, что гамильтониан идеального квантового газа (17.17) относится к аддитивным динамическим переменным типа $\hat{A}^{(1)}$ [см. (17.11)], причем роль одночастичного оператора $\hat{A}^{(1)}$ играет оператор кинетической энергии $\hat{p}^2/2m$. Поэтому гамильтониан (17.17) выражается через операторы рождения и уничтожения формулой (17.13). Естественно выбрать одночастичные состояния $|l\rangle$ так, чтобы матрица $\langle l'|\hat{p}^2|l\rangle$ была диагональной. Легко сообразить, что подходящими одночастичными состояниями, образующими полный и ортонормированный набор, являются состояния $|l\rangle = |\vec{p}, m_s\rangle$, где \vec{p} — импульс частицы, а m_s — магнитное квантовое число, которое определяет проекцию спина частицы (если он не равен нулю) на ось квантования z . Таким образом, основными операторами, с помощью которых можно записать гамильтониан и все интересующие нас операторы динамических переменных, являются операторы рождения $\hat{a}_{\vec{p}, m_s}^\dagger$ и операторы уничтожения $\hat{a}_{\vec{p}, m_s}$ частиц в квантовых состояниях $|\vec{p}, m_s\rangle$.

Здесь, правда, нужно сделать одно замечание. Как мы видели в разделе 5.7., спектр значений импульса частицы может быть непрерывным (если область движения не ограничена) и дискретным (если частица движется в конечном объеме V). Наши предыдущие рассуждения относились к случаю, когда базисные одночастичные состояния $|l\rangle$ нумеруются *дискретным* индексом l . Действительно, всюду мы писали суммы по l , а это можно делать только тогда, когда этот индекс дискретный. В принципе, можно было бы обобщить всю схему на случай непрерывного набора базисных одночастичных состояний, но это не обязательно. Более того, само предположение о том, что объем, занимаемый газом (или любой другой системой частиц), бесконечен, физически абсурдно, поскольку средняя плотность частиц в бесконечном объеме равна нулю! Обычно поступают так. Объем системы V считается большим, но конечным. Тогда спектр импульса частицы является дискретным и дается формулами (5.62). В конце вычислений, если необходимо, можно перейти от суммирования по возможным проекциям импульса к интегрированию согласно правилу (5.63).

Итак, будем считать, что спектр импульса частицы \vec{p} дискретный, т. е. рассматриваемый нами бозе-газ находится в конечном объеме V . В этом случае векторы одночастичных состояний $|\vec{p}, m_s\rangle$ нормированы на единицу:

$$\langle \vec{p}', m'_s | \vec{p}, m_s \rangle = \delta_{\vec{p}, \vec{p}'} \delta_{m_s, m'_s}, \quad (17.18)$$

где для краткости мы записали

$$\delta_{\vec{p}, \vec{p}'} = \delta_{p_x, p'_x} \delta_{p_y, p'_y} \delta_{p_z, p'_z}. \quad (17.19)$$

Поскольку $|\vec{p}, m_s\rangle$ являются собственными состояниями импульса, матричные элементы оператора \hat{p}^2 легко вычисляются:

$$\langle \vec{p}', m'_s | \hat{p}^2 | \vec{p}, m_s \rangle = p^2 \delta_{\vec{p}, \vec{p}'} \delta_{m_s, m'_s}.$$

Таким образом, гамильтониан бозе-газа (17.17) в представлении чисел заполнения (при выборе $|\vec{p}, m_s\rangle$ в качестве одночастичных состояний) принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{\vec{p}, m_s} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\vec{p}, m_s}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}, m_s}. \quad (17.20)$$

Эту формулу можно записать в более наглядном виде, если вспомнить определение операторов чисел заполнения [ср. (17.5)]:

$$\hat{n}_{\vec{p}, m_s} = \hat{a}_{\vec{p}, m_s}^\dagger \hat{a}_{\vec{p}, m_s}. \quad (17.21)$$

Тогда мы приходим к выражению

$$\hat{H} = \sum_{\vec{p}, m_s} \varepsilon(\vec{p}) \hat{n}_{\vec{p}, m_s}, \quad \varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}. \quad (17.22)$$

Модель идеального квантового газа служит нулевым приближением при исследовании многих реальных физических систем, в которых взаимодействие между частицами по тем или иным причинам можно считать слабым. Поэтому имеет смысл хотя бы кратко остановиться на некоторых простых, но важных следствиях из выражения (17.22).

Прежде всего легко проверяется, что базисные квантовые состояния системы в представлении чисел заполнения

$$|\{n_{\vec{p}, m_s}\}\rangle = |\dots, n_{\vec{p}, m_s}, \dots\rangle \quad (17.23)$$

являются собственными состояниями гамильтониана (17.22). Для этого достаточно подействовать гамильтонианом на любое базисное состояние и вспомнить правило действия операторов чисел заполнения (17.6). Собственные значения образуют спектр энергии бозе-газа:

$$E = \sum_{\vec{p}, m_s} \varepsilon(\vec{p}) n_{\vec{p}, m_s}, \quad (17.24)$$

где числа заполнения должны удовлетворять дополнительному условию

$$\sum_{\vec{p}, m_s} n_{\vec{p}, m_s} = N, \quad (17.25)$$

а каждое из $n_{\vec{p}, m_s}$ может принимать любое целое значение от нуля до N . Итак, стационарные состояния бозе-газа отличаются друг от друга тем, что частицы по-разному распределены по одночастичным состояниям $|\vec{p}, m_s\rangle$, причем энергия всей системы в стационарном состоянии равна сумме энергий свободно движущихся частиц. Это вполне согласуется с нашими интуитивными представлениями об “идеальном газе”.

Отметим одно важное обстоятельство. В основном состоянии бозе-газа *все N частиц* имеют минимальную энергию $\varepsilon(\vec{p}) = 0$, которая соответствует нулевому значению импульса. Как мы увидим в следующем разделе, для идеального квантового газа из одинаковых фермионов это не так.

Произвольное квантовое состояние бозе-газа описывается вектором состояния

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\{n_{\vec{p}, m_s}\}} C(\{n_{\vec{p}, m_s}\}; t) |\{n_{\vec{p}, m_s}\}\rangle, \quad (17.26)$$

где суммирование ведется по всем наборам чисел заполнения, удовлетворяющим условию (17.25). Величины $w(\{n_{\vec{p}, m_s}\}; t) = |C(\{n_{\vec{p}, m_s}\}; t)|^2$ есть вероятности различных наборов чисел заполнения в состоянии $|\Psi(t)\rangle$.

Найдем, как меняются со временем *средние числа заполнения* одночастичных состояний

$$\bar{n}_{\vec{p}, m_s}(t) \equiv \langle \hat{n}_{\vec{p}, m_s} \rangle^t = \langle \Psi(t) | \hat{n}_{\vec{p}, m_s} | \Psi(t) \rangle. \quad (17.27)$$

Используя формулы (4.31) и (4.32), получаем уравнение¹

$$\frac{d\bar{n}_{\vec{p}, m_s}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_{\vec{p}, m_s}, \hat{H}] \rangle^t. \quad (17.28)$$

В принципе, это уравнение справедливо для системы с любым гамильтонианом. В случае *идеального квантового газа*, когда гамильтониан имеет вид (17.22), правая часть уравнения (17.28) равна нулю, так как операторы чисел заполнения коммутируют друг с другом (см. упражнение 17.2.). Таким образом, если частицы не взаимодействуют друг с другом, то средние числа заполнения одночастичных состояний не зависят от времени и равны их значениям в некоторый начальный момент времени.

Напомним, однако, фундаментальный физический принцип, который гласит, что в любой многочастичной системе со временем устанавливается *равновесное макроскопическое состояние* или, как часто говорят, — *тепловое равновесие*. В тепловом равновесии должно существовать некоторое распределение частиц $\bar{n}_{\vec{p}, m_s}$ по одночастичным квантовым состояниям, которое не зависит от начального распределения и определяется лишь внешними условиями (например, температурой газа). Может ли уравнение (17.28) описать процесс установления теплового равновесия? Оказывается, что может, но для этого в гамильтониане нужно учесть оператор взаимодействия².

¹При использовании формулы (4.32) нужно учесть, что операторы чисел заполнения $\hat{n}_{\vec{p}, m_s}$ не зависят от времени.

²Если взаимодействие частиц с номерами i и j описывается энергией взаимодействия $U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, то оператор взаимодействия всех частиц относится к динамическим переменным бинарного типа [см. (17.14)].

Изучением неравновесных процессов в квантовых системах и их равновесных макроскопических свойств занимаются специальные разделы квантовой теории: *квантовая кинетика* и *квантовая статистическая механика*. По понятным причинам мы не можем здесь углубляться в эти интересные, но довольно сложные науки. Отметим только, что представление чисел заполнения играет в них исключительно важную роль. В частности, уравнение (17.28) служит прообразом так называемых *квантовых кинетических уравнений*, описывающих неравновесные процессы в кристаллах, плазме и других макроскопических системах, где необходимо учитывать квантовые эффекты.

17.2. Представление чисел заполнения для фермионов

Если система состоит из N одинаковых *фермионов*, т. е. частиц с полуцелым спином, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака, то в изложенную выше схему нужно внести изменения.

Прежде всего напомним, что в координатном представлении любая волновая функция системы фермионов должна быть антисимметрична относительно перестановки любой пары частиц. Поэтому нужно исходить из разложения (12.36) волновой функции по антисимметризованным произведениям одночастичных волновых функций (12.32). Как и в случае бозонов, квантовое состояние системы фермионов, которое описывается базисной волновой функцией $\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}(q_1, \dots, q_N)$, полностью определяется набором чисел заполнения $\{n_l\}$ одночастичных состояний $|l\rangle$. Однако теперь каждое n_l может принимать *только два значения*: 0 или 1. Иначе говоря, состояние $|l\rangle$ может быть либо свободным, либо занятым лишь одной частицей.

Представление чисел заполнения для фермионов строится примерно так же, как и в предыдущем разделе. Расположим значения индекса одночастичных состояний l в некотором порядке и введем базисные векторы состояния системы (17.1), где $\{n_l\}$ — наборы чисел заполнения, удовлетворяющие дополнительному условию (12.23). Отметим еще раз, что для фермионов $\{n_l\}$ — последовательность нулей и единиц. В координатном q -представлении базисные состояния системы описываются антисимметричными волновыми функциями (12.32), т. е.

$$\Phi_{\{n_l\}}^{(a)}(q_1, \dots, q_N) = \langle q_1, \dots, q_N | \{n_l\} \rangle. \quad (17.29)$$

Любой вектор состояния системы фермионов $|\Psi(t)\rangle$ может быть представлен в виде разложения по базисным векторам, которое формально совпадает с формулой (17.8) для бозонов, но в данном случае аргументом амплитуды $C(\{n_l\}, t)$ является последовательность нулей и единиц.

Теперь требуется определить операторы рождения \hat{a}_l^\dagger и уничтожения \hat{a}_l частиц так, чтобы операторы динамических переменных типа (17.11) выражались через операторы рождения и уничтожения формулами (17.13) и (17.14). Легко заметить, что для фермионов прежние правила действия (17.4) операторов \hat{a}_l^\dagger и \hat{a}_l не годятся. Рассмотрим, например, второе правило. Если $n_l = 1$, т. е. одночастичное состояние $|l\rangle$ “заполнено”, то в результате действия оператора \hat{a}_l^\dagger получается состояние системы, в котором $n_l = 2$. Это, однако, противоречит принципу Паули, согласно которому два тождественных фермиона не могут находиться в одном и том же одночастичном состоянии. Таким образом, пытаясь распространить правила (17.4)

на системы фермионов, мы получаем не существующие в природе состояния или, как обычно говорят, *нефизические состояния*.

Для того, чтобы правильно определить действие операторов рождения и уничтожения для систем фермионов, нужно рассмотреть матричные элементы операторов динамических переменных вида (17.12), но с антисимметричными волновыми функциями (12.32), а потом “угадать” правила действия операторов рождения и уничтожения. Это впервые удалось двум физикам — П. Йордану и Е. Вигнеру в 1928 г. Мы не будем приводить соответствующие математические детали, а сразу выпишем правила действия операторов рождения и уничтожения на базисные векторы состояния системы фермионов:

$$\begin{aligned}\hat{a}_l |\dots, n_l, \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} \sqrt{n_l} |\dots, 1 - n_l, \dots\rangle, \\ \hat{a}_l^\dagger |\dots, n_l, \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} \sqrt{1 - n_l} |\dots, 1 - n_l, \dots\rangle.\end{aligned}\quad (17.30)$$

Здесь $\nu_l = \sum_{k=1}^{l-1} n_k$ — число заполненных одночастичных состояний, предшествующих состоянию $|l\rangle$. Как видим, правила оказались более сложными, чем для бозонов. Впрочем, для практических вычислений сами эти правила используются очень редко. Обычно достаточно знать основные свойства операторов рождения и уничтожения, которые мы теперь рассмотрим.

Покажем, что оператор числа частиц в состоянии $|l\rangle$, как и в случае бозонов, имеет вид (17.5). С этой целью найдем, как действует оператор \hat{n}_l на базисные векторы состояния системы. Используя формулы (17.30), пишем

$$\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l |\dots, n_l, \dots\rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{n_l} \hat{a}_l^\dagger |\dots, 1 - n_l, \dots\rangle = n_l |\dots, n_l, \dots\rangle.$$

Итак, мы приходим к соотношению

$$\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l |\dots, n_l, \dots\rangle = n_l |\dots, n_l, \dots\rangle, \quad (17.31)$$

которое показывает, что $\hat{n}_l = \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l$ действительно играет роль оператора числа частиц в состоянии $|l\rangle$.

Проверим теперь, что при действии операторами \hat{a}_l и \hat{a}_l^\dagger на базисные состояния системы не возникает нефизических состояний с числами заполнения, превышающими единицу. Опять используя формулы (17.30), находим

$$\begin{aligned}\hat{a}_l |\dots, 0, \dots\rangle &= 0, & \hat{a}_l |\dots, 1, \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} |\dots, 0, \dots\rangle, \\ \hat{a}_l^\dagger |\dots, 0, \dots\rangle &= (-1)^{\nu_l} |\dots, 1, \dots\rangle, & \hat{a}_l^\dagger |\dots, 1, \dots\rangle &= 0.\end{aligned}\quad (17.32)$$

Особо отметим последнее равенство. Благодаря ему нефизические состояния системы с $n_l > 1$ не появляются в теории. Кроме того, из равенств (17.32) следует, что

$$(\hat{a}_l)^2 \equiv \hat{a}_l \hat{a}_l = 0, \quad (\hat{a}_l^\dagger)^2 \equiv \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l^\dagger = 0. \quad (17.33)$$

Эти свойства операторов рождения и уничтожения фермионов несколько необычны; до сих пор не встречались операторы, квадрат которых был бы равен нулю.

Как и в случае бозонов, очень важны коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения. Посмотрим, что дает действие оператора $\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger$ на базисные векторы состояния системы. Применяя правила (17.30), пишем

$$\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger | \dots, n_l, \dots \rangle = (-1)^{\nu_l} \sqrt{1 - n_l} \hat{a}_l | \dots, 1 - n_l, \dots \rangle = (1 - n_l) | \dots, n_l, \dots \rangle.$$

Итак,

$$\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger | \dots, n_l, \dots \rangle = (1 - n_l) | \dots, n_l, \dots \rangle. \quad (17.34)$$

Сравнивая это равенство с (17.31), видим, что коммутатор $\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l$ не равен единичному оператору $\hat{1}$, как это было в случае бозонов. Заметим, однако, что можно получить единичный оператор, если вместо коммутатора построить другую конструкцию из операторов рождения и уничтожения. Введем для любых двух операторов \hat{A} и \hat{B} так называемый **антикоммутатор** $\{\hat{A}, \hat{B}\}$, который определяется формулой

$$\boxed{\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}} \quad \text{антикоммутатор.} \quad (17.35)$$

Из (17.31) и (17.34) следует, что

$$\left(\hat{a}_l \hat{a}_l^\dagger + \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_l \right) | \dots, n_l, \dots \rangle = | \dots, n_l, \dots \rangle.$$

Поскольку это равенство справедливо для любого базисного вектора состояния, имеем

$$\{\hat{a}_l, \hat{a}_l^\dagger\} = 1. \quad (17.36)$$

Нетрудно доказать, что операторы рождения и уничтожения фермионов, относящиеся к *разным* одночастичным состояниям $|l\rangle$ и $|l'\rangle$, *антикоммутируют* друг с другом, т. е.

$$\{\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}^\dagger\} = \{\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}\} = \{\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}\} = 0, \quad \text{если } l \neq l'. \quad (17.37)$$

Идея доказательства всех этих равенств одна и та же, поэтому мы ограничимся равенством $\{\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}^\dagger\} = 0$. Доказательство остальных равенств оставляем читателю в качестве упражнения.

Так как любой вектор состояния системы записывается в виде суперпозиции (17.8), то достаточно проверить, что при действии операторов $\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l'}^\dagger$ и $\hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l^\dagger$ на любой базисный вектор состояния $| \dots, n_l, \dots, n_{l'}, \dots \rangle$ результаты различаются лишь знаком. Предположим сначала, что $l < l'$. Тогда, следуя правилам (17.30), находим

$$\begin{aligned} \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l'}^\dagger | \dots, n_l, \dots, n_{l'}, \dots \rangle &= \\ &= (-1)^{\nu_{l'} + \nu_l} \sqrt{1 - n_l} \sqrt{1 - n_{l'}} | \dots, 1 - n_l, \dots, 1 - n_{l'}, \dots \rangle. \end{aligned}$$

Изменив порядок операторов в произведении, получим соотношение

$$\begin{aligned} \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l^\dagger | \dots, n_l, \dots, n_{l'}, \dots \rangle &= \\ &= (-1)^{\nu_{l'} + \nu_l + 1} \sqrt{1 - n_l} \sqrt{1 - n_{l'}} | \dots, 1 - n_l, \dots, 1 - n_{l'}, \dots \rangle. \end{aligned}$$

Во втором случае появляется дополнительный множитель (-1) . Каково его происхождение? Дело в том, что оператор \hat{a}_l^\dagger изменяет число заполнения n_l . Если в исходном базисном состоянии системы $n_l = 0$, то после действия \hat{a}_l^\dagger получается состояние с $n_l = 1$. Так как мы предположили, что $l < l'$, то в состоянии системы, на которое действует $\hat{a}_{l'}^\dagger$, число *заполненных* одночастичных состояний, предшествующих $|l'\rangle$, возросло на единицу. Это и приводит к появлению дополнительного множителя (-1) в результате. Если $l > l'$, рассуждения проводятся совершенно аналогично, поэтому мы не будем их повторять¹.

Итак, операторы рождения и уничтожения фермионов удовлетворяют “антикоммутиационным” соотношениям

$$\boxed{\{\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}\} = \{\hat{a}_l^\dagger, \hat{a}_{l'}^\dagger\} = 0, \quad \{\hat{a}_l, \hat{a}_{l'}^\dagger\} = \delta_{ll'}. \quad (17.38)}$$

Они заменяют коммутационные соотношения (17.10) для бозонов. В квантовой механике операторы рождения и уничтожения, удовлетворяющие соотношениям (17.38), принято называть **ферми-операторами**. С помощью ферми-операторов описывается, например, система электронов в кристаллах. В качестве одночастичных состояний $|l\rangle$ обычно выбираются стационарные состояния электрона в периодическом поле решетки $|\alpha, \vec{k}, m_s\rangle$, где α — номер энергетической зоны, \vec{k} — волновой вектор одноэлектронного состояния², m_s — магнитное спиновое число. Эти состояния подробно обсуждались в параграфе 15.

Важным обстоятельством является то, что операторы динамических переменных для системы фермионов выражаются через операторы рождения и уничтожения *точно такими же формулами, что и в случае бозонов*. В частности, для аддитивных динамических переменных и переменных бинарного типа [см. (17.11)] получаются выражения (17.13) и (17.14), где теперь \hat{a}_l и \hat{a}_l^\dagger — ферми-операторы. Таким образом, тип статистики частиц в рассматриваемой системе автоматически учитывается алгебраическими свойствами соответствующих операторов рождения и уничтожения, а многие формулы имеют совершенно одинаковый вид как для бозонов, так и для фермионов. Это значительно упрощает исследование свойств многочастичных квантовых систем с помощью представления чисел заполнения.

Упражнения

17.1. Доказать коммутационные соотношения (17.9).

Указание: Достаточно проверить, что любой из коммутаторов (17.9) при действии на любой базисный вектор состояния $|\{n_l\}\rangle$ дает нуль.

17.2. Доказать, что операторы чисел заполнения \hat{n}_l для бозонов коммутируют друг с другом.

Указание: Достаточно проверить, что коммутатор $[\hat{n}_l, \hat{n}_{l'}]$ при действии на любой базисный вектор состояния $|\{n_l\}\rangle$ дает нуль. Для этого проще всего воспользо-

¹Случай, когда в исходном базисном состоянии системы $n_l = 1$, можно не рассматривать, так как оба оператора $\hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l'}^\dagger$ и $\hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l^\dagger$ при действии на такое базисное состояние дают нуль.

²Можно, конечно, характеризовать состояние электрона не волновым вектором \vec{k} , а квазиимпульсом $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

зоваться соотношением (17.7).

17.3. Проверить антикоммутиационные соотношения (17.38) для ферми-операторов.

Указание: Пример доказательства одного из этих соотношений приведен в тексте. Остальные доказываются аналогичным способом.

17.4. Проверить, что для бозе- и ферми-операторов

$$[\hat{a}_l, \hat{n}_{l'}] = \delta_{ll'} \hat{a}_l, \quad [\hat{a}_l^\dagger, \hat{n}_{l'}] = -\delta_{ll'} \hat{a}_l^\dagger. \quad (17.39)$$

Указание: Вывод коммутационных соотношений для любых операторов в представлении чисел заполнения легко проводится с помощью основных равенств (17.10) и (17.38). В качестве примера дадим вывод первого из соотношений (17.39). Запишем

$$[\hat{a}_l, \hat{n}_{l'}] = \hat{a}_l \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_{l'} - \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l.$$

Идея дальнейших преобразований в подобных задачах состоит в том, чтобы расположить операторы рождения *слева* от операторов уничтожения во всех слагаемых с учетом коммутационных (для бозе-операторов) или “антикоммутиационных” (для ферми-операторов) соотношений. В данном примере сначала используем равенство $\hat{a}_l \hat{a}_{l'}^\dagger = \pm \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l + \delta_{ll'}$, где верхний знак относится к бозонам, а нижний — к фермионам. С его помощью находим, что

$$[\hat{a}_l, \hat{n}_{l'}] = \delta_{ll'} \hat{a}_l \pm \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_{l'} - \hat{a}_{l'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l.$$

Два последних слагаемых отличаются друг от друга лишь порядком, в котором следуют операторы уничтожения. Учитывая, что $\hat{a}_l \hat{a}_{l'} = \pm \hat{a}_{l'} \hat{a}_l$, видим, что эти два слагаемых точно сокращаются. Отсюда сразу следует первое равенство (17.39). Второе равенство проверяется аналогично.

18. Квантовая динамика

18.1. Матричная форма уравнения Шредингера

От квантовых состояний и операторов перейдем теперь к общему описанию *квантовой динамики*, т. е. к описанию изменения вектора состояния со временем. Исходной точкой служит, конечно, уравнение Шредингера, но, в общем случае, оно записывается не для волновой функции, а для вектора состояния:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle.} \quad (18.1)$$

Так как $|\Psi(t)\rangle$ — вектор в бесконечномерном гильбертовом пространстве, решить уравнение Шредингера в векторном виде невозможно даже для очень простых систем. Какой же прок в таком уравнении? Дело в том, что уравнение (18.1) легко преобразовать в систему обычных дифференциальных уравнений в *любом* представлении¹.

¹В частности, в координатном q -представлении из (18.1) получается хорошо знакомое уравнение Шредингера для волновой функции $\Psi(q, t)$ (см. упражнение 18.1.).

Пусть $\{|a\rangle\} \equiv \{|a_1, a_2, \dots, a_i, \dots\rangle\}$ — некоторый полный ортонормированный базис квантовых состояний системы. Тогда вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ может быть записан в виде суперпозиции

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_a C_a(t) |a\rangle, \quad (18.2)$$

где набор коэффициентов $C_a(t)$ — “волновая функция” в этом представлении, или, что то же самое, — набор амплитуд вероятности обнаружить систему в базисных состояниях. Получим из (18.1) систему дифференциальных уравнений для амплитуд $C_a(t)$. С этой целью подставим разложение (18.2) в уравнение (18.1), а затем умножим скалярно обе его части на базисный вектор $|a\rangle$. В результате получим

$$\boxed{i\hbar \frac{dC_a(t)}{dt} = \sum_{a'} H_{aa'}(t) C_{a'}(t)}, \quad (18.3)$$

где

$$H_{aa'}(t) = \langle a | \hat{H}(t) | a' \rangle \quad (18.4)$$

— матрица гамильтониана системы (или, как часто говорят, **гамильтонова матрица**) в выбранном a -представлении. Гамильтонова матрица обладает важным свойством

$$H_{aa'}^*(t) = H_{a'a}(t). \quad (18.5)$$

Оно является следствием того, что гамильтониан любой физической системы — эрмитовый оператор [см. (16.35)].

Итак, исходное уравнение Шредингера (18.1) для абстрактного вектора состояния эквивалентно системе *линейных дифференциальных уравнений* для амплитуд вероятности $C_a(t)$ в любом a -представлении. Система уравнений (18.3) обычно называется **уравнением Шредингера в матричной форме**. Следует, правда, отметить, что формальная простота уравнений (18.3) обманчива. Во-первых, число базисных состояний для интересующей нас квантовой системы может быть очень велико (или даже бесконечно). Более того, некоторые индексы a_i базисных состояний могут быть непрерывны. Тогда сумма в правой части (18.3) превращается в интеграл и приходится иметь дело с так называемыми *интегро-дифференциальными* уравнениями. Теория таких уравнений весьма сложна и их удается решить в исключительно редких случаях. Наконец, нужно знать матричные элементы гамильтониана системы $H_{aa'}(t)$. Вычисление этих матричных элементов само по себе может быть очень сложной задачей.

И все же система уравнений (18.3) является эффективным средством изучения квантовой динамики. Во многих задачах физический интерес представляют лишь переходы между *небольшим числом* базисных состояний, т. е. амплитуды вероятности для других состояний очень малы. Это бывает связано, например, с малостью соответствующих матричных элементов гамильтониана и с начальными условиями в рассматриваемой ситуации. В таких случаях система уравнений (18.3) сильно упрощается, поскольку нам нужны всего несколько уравнений для амплитуд состояний, между которыми происходят квантовые переходы. Конечно, построение простых, но реалистичных моделей, включающих небольшое число базисных состояний, требует физической интуиции и некоторого опыта.

18.2. Квантовая динамика системы с двумя базисными состояниями

Простейшей системой, для которой матричное уравнение Шредингера удается точно решить, является система с двумя базисными состояниями. Сначала мы приведем это решение, а потом дадим примеры физических систем, которые достаточно хорошо описываются этой моделью.

Предположим, что гамильтониан системы \hat{H} не зависит от времени, т.е. отсутствуют внешние переменные поля. Обозначим базисные состояния символами $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Будем считать, что они ортогональны друг к другу и нормированы на единицу:

$$\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1, \quad \langle 1|2\rangle = 0. \quad (18.6)$$

Если при построении модели сначала были выбраны независимые, но не ортогональные состояния $|1'\rangle$ и $|2'\rangle$, то, составляя их суперпозицию, всегда можно перейти к взаимно ортогональным состояниям $|1\rangle$ и $|2\rangle$ (см. упражнение 18.2.).

Вектор состояния системы в любой момент времени t можно записать как суперпозицию

$$|\Psi(t)\rangle = C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle, \quad (18.7)$$

поэтому динамика полностью описывается амплитудами вероятности $C_1(t)$ и $C_2(t)$ обнаружить систему в каждом из базисных состояний. Сами вероятности $w_1(t) = |C_1(t)|^2$ и $w_2(t) = |C_2(t)|^2$ удовлетворяют условию нормировки

$$w_1(t) + w_2(t) \equiv |C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1. \quad (18.8)$$

В данном случае система уравнений (18.3) принимает вид

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1(t)}{dt} &= H_{11} C_1(t) + H_{12} C_2(t), \\ i\hbar \frac{dC_2(t)}{dt} &= H_{22} C_2(t) + H_{21} C_1(t). \end{aligned} \quad (18.9)$$

Диагональные матричные элементы гамильтониана $H_{11} = \langle 1|\hat{H}|1\rangle$ и $H_{22} = \langle 2|\hat{H}|2\rangle$ представляют собой средние значения энергии системы в базисных состояниях, а недиагональный матричный элемент $H_{12} = \langle 1|\hat{H}|2\rangle$ обычно называется **амплитудой перехода** из состояния $|2\rangle$ в состояние $|1\rangle$. Водя сокращенные обозначения

$$E_1 = H_{11}, \quad E_2 = H_{22}, \quad A = H_{12} = H_{21}^*, \quad (18.10)$$

Запишем уравнения (18.9) для амплитуд вероятности в виде

$$i\hbar \frac{dC_1(t)}{dt} = E_1 C_1(t) + A C_2(t), \quad i\hbar \frac{dC_2(t)}{dt} = E_2 C_2(t) + A^* C_1(t). \quad (18.11)$$

Сначала предположим, что амплитуда перехода A равна нулю. Тогда уравнения (18.11) легко решаются:

$$C_1(t) = C_1(t=0) e^{-iE_1 t/\hbar}, \quad C_2(t) = C_2(t=0) e^{-iE_2 t/\hbar}. \quad (18.12)$$

Это просто амплитуды *стационарных состояний* с энергиями E_1 и E_2 . Вероятности $w_1 = |C_1(t)|^2$ и $w_2 = |C_2(t)|^2$ не зависят от времени и совпадают с их начальными значениями. Если одна из амплитуд в начальный момент времени была равна нулю, то у системы нет никакого шанса когда-нибудь попасть в это состояние. При этом вероятность обнаружить систему в другом состоянии будет все время равна единице.

Уравнения (18.11) это линейные дифференциальные уравнения с постоянными коэффициентами, поэтому их нетрудно решить и при ненулевой амплитуде перехода A . Как известно из математики, решения таких уравнений всегда можно искать в виде экспонент. Положим

$$C_1(t) = c_1 e^{-i\omega t}, \quad C_2(t) = c_2 e^{-i\omega t}, \quad (18.13)$$

где c_1 и c_2 — постоянные, а ω — пока неизвестная частота. Подставляя эти выражения в (18.11), вычисляя производные, а затем сокращая на общий множитель $\exp(-i\omega t)$, приходим к системе однородных уравнений

$$\begin{aligned} (\hbar\omega - E_1)c_1 - Ac_2 &= 0, \\ -A^*c_1 + (\hbar\omega - E_2)c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (18.14)$$

Ненулевые решения для c_1 и c_2 существуют лишь тогда, когда определитель, составленный из коэффициентов, равен нулю, т. е.

$$\begin{vmatrix} \hbar\omega - E_1 & -A \\ -A^* & \hbar\omega - E_2 \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель, получаем квадратное уравнение для ω , которое имеет два решения (элементарные выкладки оставляем читателю):

$$\omega_1 = \omega_0 + \Omega, \quad \omega_2 = \omega_0 - \Omega, \quad (18.15)$$

где введены обозначения

$$\omega_0 = \frac{1}{2\hbar}(E_1 + E_2), \quad \Omega = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2)^2 + |A|^2}. \quad (18.16)$$

Таким образом, каждая из амплитуд $C_1(t)$ и $C_2(t)$ есть сумма экспонент вида (18.13) с частотами (18.15):

$$\begin{aligned} C_1(t) &= a_1 e^{-i(\omega_0 + \Omega)t} + b_1 e^{-i(\omega_0 - \Omega)t}, \\ C_2(t) &= a_2 e^{-i(\omega_0 + \Omega)t} + b_2 e^{-i(\omega_0 - \Omega)t}. \end{aligned} \quad (18.17)$$

Эти формулы дают решение задачи о динамике любой квантовой системы с двумя базисными состояниями, гамильтониан которой не зависит от времени. Решение содержит четыре комплексных постоянных: a_1, b_1, a_2, b_2 . Для их определения нужны дополнительные условия. Прежде всего, имеем два начальных условия

$$C_1(t=0) = C_1^{(0)}, \quad C_2(t=0) = C_2^{(0)}, \quad (18.18)$$

где $C_1^{(0)}$ и $C_2^{(0)}$ — заданные амплитуды; они описывают квантовое состояние системы в момент времени $t = 0$. Заметим, правда, что эти условия не являются независимыми, так как

$$\left|C_1^{(0)}\right|^2 + \left|C_2^{(0)}\right|^2 = 1. \quad (18.19)$$

Кроме того, в любой момент времени должно выполняться условие нормировки (18.8). Это дает еще два условия на коэффициенты в формулах (18.17) (см. упражнение 18.3.). Наконец, нужно потребовать, чтобы в каждый момент времени удовлетворялись уравнения (18.11). Мы не будем приводить громоздких общих формул для коэффициентов a_1, b_1, a_2, b_2 , поскольку их проще найти для каждого конкретного случая. Вместо этого рассмотрим один частный, но поучительный пример.

Предположим, что в начальный момент времени $t = 0$ система находилась в одном из базисных состояний, скажем, — в состоянии $|1\rangle$. Это означает, что $w_1(0) = 1$, а $w_2(0) = 0$. Как будут изменяться со временем вероятности $w_1(t)$ и $w_2(t)$? Поскольку в данном случае $C_1^{(0)} = 1$, а $C_2^{(0)} = 0$, из формул (18.17) и (18.18) находим, что

$$a_1 + b_1 = 1, \quad a_2 + b_2 = 0.$$

С учетом второго равенства выражение (18.17) для амплитуды $C_2(t)$ принимает вид

$$C_2(t) = 2i b_2 e^{-i\omega_0 t} \frac{e^{i\Omega t} - e^{-i\Omega t}}{2i} = 2i b_2 e^{-i\omega_0 t} \sin \Omega t.$$

Отсюда для вероятности $w_2(t) = |C_2(t)|^2$ обнаружить систему в момент времени t в базисном состоянии $|2\rangle$ получаем

$$w_2(t) = 4|b_2|^2 \sin^2 \Omega t = 2|b_2|^2 (1 - \cos 2\Omega t). \quad (18.20)$$

Вероятность $w_1(t)$ дается, очевидно, формулой $w_1(t) = 1 - w_2(t)$.

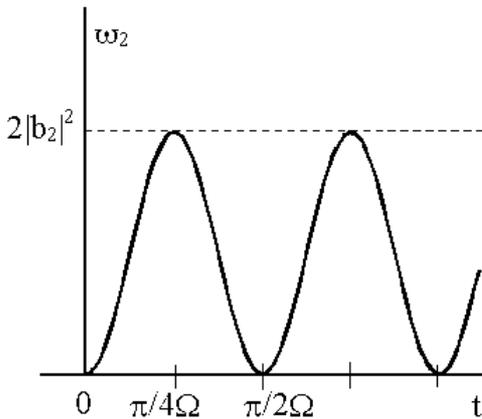


Рис. 18.1.

Зависимость $w_2(t)$ от t показана на Рис. 18.1. Вероятность обнаружить систему в состоянии $|2\rangle$ периодически изменяется со временем с частотой 2Ω , где Ω зависит от разности $(E_1 - E_2)$ средних значений энергии в базисных состояниях и амплитуды перехода A [см. (18.16)].

Может показаться, что $w_2(t)$ [см. (18.20)] не обращается тождественно в нуль при $A = 0$, хотя в этом случае, как мы уже выяснили, состояние $|1\rangle$ является стационарным и, следовательно, если вероятность w_1 равна единице в начальный момент времени, то она должна оставаться такой же во все

другие моменты, а вероятность w_2 должна быть равна нулю. Нетрудно доказать, однако, что при $A = 0$ коэффициент b_2 в формуле (18.20) обращается в нуль, так что никаких парадоксов не возникает.

Зависимость вероятности $w_2(t)$ от времени, изображенная на Рис. 18.1., довольно интересна. Получается, что вероятность периодически “перекачивается” из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$. Говорят, что система постоянно совершает “квантовые переходы” между базисными состояниями.

Уже неоднократно отмечалось, что выбор базисных состояний для описания динамики системы (т.е. выбор *представления*) в значительной степени произволен. В частности, для рассматриваемой здесь модели годятся любые два состояния, удовлетворяющие соотношениям (18.6). В общем виде переход от одного представления к другому был сформулирован в разделах 16.1. и 16.2. Поучительно посмотреть, как “работает” эта схема на примере системы с двумя базисными состояниями. В качестве иллюстрации рассмотрим переход к *энергетическому представлению*.

Прежде всего, построим векторы стационарных состояний. С этой целью решим задачу на собственные состояния и собственные значения гамильтониана. Обозначая вектор стационарного состояния $|\varphi\rangle$, запишем стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle. \quad (18.21)$$

По предположению, $|1\rangle$ и $|2\rangle$ — базисные векторы состояния, поэтому любое решение уравнения (18.21) можно записать в виде суперпозиции

$$|\varphi\rangle = \alpha_1|1\rangle + \alpha_2|2\rangle \quad (18.22)$$

с некоторыми комплексными коэффициентами α_1 и α_2 . Подставив это разложение в (18.21), вычислим скалярные произведения обеих частей уравнения с базисными векторами $|1\rangle$ и $|2\rangle$. С учетом равенств (18.6) получаем систему уравнений для коэффициентов α_1 и α_2 :

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)\alpha_1 + H_{12}\alpha_2 &= 0, \\ H_{21}\alpha_1 + (H_{22} - E)\alpha_2 &= 0, \end{aligned} \quad (18.23)$$

где H_{ij} — матричные элементы гамильтониана по базисным состояниям $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Напомним, что $H_{21} = H_{12}^*$.

Ненулевые решения системы однородных уравнений (18.23) существуют только в том случае, когда определитель системы равен нулю, т.е.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (18.24)$$

Раскрывая определитель, находим уровни энергии E , которые занумеруем латинскими цифрами I и II :

$$\begin{aligned} E_I &= \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) + \sqrt{\frac{1}{4}(H_{11} - H_{22})^2 + |H_{12}|^2}, \\ E_{II} &= \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) - \sqrt{\frac{1}{4}(H_{11} - H_{22})^2 + |H_{12}|^2} \end{aligned} \quad (18.25)$$

Вспоминая обозначения (18.10) и (18.16), легко проверить, что

$$E_I = \hbar(\omega_0 + \Omega), \quad E_{II} = \hbar(\omega_0 - \Omega), \quad (18.26)$$

т. е. частоты в формулах (18.17) для амплитуд вероятности пропорциональны значениям энергии стационарных состояний.

Построим теперь векторы $|I\rangle$ и $|II\rangle$ стационарных состояний, каждый из которых имеет вид (18.22). Сначала в уравнениях (18.23) положим $E = E_I$ и выразим, например, α_2 через α_1 из второго уравнения¹: $\alpha_2 = \alpha_1 H_{21}/(E_I - H_{22})$. После этого получаем

$$|I\rangle = \alpha_1 \left(|1\rangle + \frac{H_{21}}{E_I - H_{22}} |2\rangle \right). \quad (18.27)$$

Коэффициент α_1 находится из условия нормировки $\langle I|I\rangle = 1$. Простые вычисления с учетом того, что состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$ ортогональны, дают

$$\alpha_1 = \left(1 + \frac{|H_{12}|^2}{(E_I - H_{22})^2} \right)^{-1/2}. \quad (18.28)$$

Вектор состояния $|II\rangle$ строится аналогичным способом. Полагаем в уравнениях (18.23) $E = E_{II}$, а затем выражаем α_1 через α_2 с помощью первого уравнения. После этого приходим к выражению

$$|II\rangle = \alpha_2 \left(|2\rangle + \frac{H_{12}}{E_{II} - H_{11}} |1\rangle \right). \quad (18.29)$$

Требую, чтобы этот вектор был нормирован на единицу, получаем

$$\alpha_2 = \left(1 + \frac{|H_{12}|^2}{(E_{II} - H_{11})^2} \right)^{-1/2}. \quad (18.30)$$

Легко проверить (см. упражнение 18.4.), что векторы (18.27) и (18.29) ортогональны друг к другу. Впрочем, результат очевиден заранее, так как эти векторы соответствуют различным значениям энергии системы.

Состояния $|I\rangle$ и $|II\rangle$ можно использовать в качестве базисных вместо исходных состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Тогда произвольный вектор состояния системы в момент времени t будет иметь вид суперпозиции

$$|\Psi(t)\rangle = C_I(t) |I\rangle + C_{II}(t) |II\rangle. \quad (18.31)$$

Уравнения для амплитуд $C_I(t)$ и $C_{II}(t)$ находятся из (18.3). Напомним, что $|I\rangle$ и $|II\rangle$ — собственные состояния гамильтониана, поэтому

$$\langle I|\hat{H}|I\rangle = E_I, \quad \langle II|\hat{H}|II\rangle = E_{II},$$

а недиагональные матричные элементы $\langle I|\hat{H}|II\rangle$ и $\langle II|\hat{H}|I\rangle$ равны нулю. Таким образом, уравнения (18.3) принимают очень простой вид

$$i\hbar \frac{dC_I(t)}{dt} = E_I C_I(t), \quad i\hbar \frac{dC_{II}(t)}{dt} = E_{II} C_{II}(t)$$

¹Можно, конечно, воспользоваться и первым уравнением. Результат будет тем же (проверьте!).

и легко решаются:

$$\begin{aligned} C_I(t) &= C_I(t=0) e^{-iE_I t/\hbar} \equiv C_I(t=0) e^{-i(\omega_0+\Omega)t}, \\ C_{II}(t) &= C_{II}(t=0) e^{-iE_{II} t/\hbar} \equiv C_{II}(t=0) e^{-i(\omega_0-\Omega)t}. \end{aligned} \quad (18.32)$$

Вероятности обнаружить систему в базисных стационарных состояниях $|I\rangle$, $|II\rangle$ даются формулами $w_I = |C_I(t)|^2$, $w_{II} = |C_{II}(t)|^2$ и не зависят от времени.

В математическом отношении оба представления (18.7) и (18.31) для вектора состояния полностью эквивалентны. В этом легко убедиться, если подставить, например, выражения для $|I\rangle$ и $|II\rangle$ через исходные базисные векторы $|1\rangle$ и $|2\rangle$ в формулу (18.31). Возникает, однако, вопрос: есть ли различие между представлениями (18.7) и (18.31) с *физической* точки зрения? Покажем, что такое различие имеется и оно непосредственно связано с ролью *измерения* в квантовой механике.

Как известно, измерения производятся с помощью приборов. В квантовой механике прибором принято называть любой макроскопический объект, взаимодействующий с рассматриваемой квантовой системой (в этом и состоит “измерение”). В зависимости от ситуации, прибор выполняет две функции. Во-первых, он может служить для *приготовления* квантового состояния, после чего квантовое состояние изменяется со временем согласно уравнению Шредингера. Фактически начальные значения амплитуд вероятности, о которых мы упоминали выше, несут информацию о том, как было приготовлено квантовое состояние в результате взаимодействия системы с прибором. Вторая важная функция прибора — определение квантового состояния рассматриваемой системы в некоторый момент времени¹.

Читателю уже известно, что если квантовое состояние есть суперпозиция нескольких ортогональных “базисных” состояний, то результат измерения не будет однозначным. При многократном повторении однотипных измерений прибор будет регистрировать систему в различных базисных состояниях с некоторыми вероятностями. Предсказание значений этих вероятностей и есть основная задача квантовой механики.

Заметим, однако, что для практической реализации процедуры измерения вероятностей прибор должен быть способен *отличить* одно базисное состояние от другого. Иначе говоря, любой прибор “настроен” на представление квантового состояния системы как суперпозиции некоторого набора базисных состояний. С этой точки зрения использование различных представлений вполне оправдано: каждое из них предназначено для определенного типа измерений.

Вернемся теперь к задаче о системе с двумя базисными состояниями. Запись вектора состояния в виде (18.7) удобно тогда, когда прибор различает базисные состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$. С другой стороны, если при измерении можно различить стационарные состояния $|I\rangle$ и $|II\rangle$, то для вектора состояния естественно использовать представление (18.31). Как было показано в разделе 16.1. и как мы убедились на примере системы с двумя базисными состояниями, имеются точные правила перехода от одного представления к другому. Существование таких правил совершенно необходимо. Иначе было бы невозможно связать и сопоставить результаты измерений различного типа над одной и той же системой.

¹Обычно информация о квантовом состоянии содержится в физических величинах, которые измеряются приборами.

18.3. Примеры систем с двумя базисными состояниями

Хотя модель с двумя базисными состояниями является предельно упрощенной, она, тем не менее, неплохо описывает некоторые “настоящие” физические объекты.

Рассмотрим атомы, основными термами которых являются термы с $J = 1/2$. Например, у атомов водорода (H), атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), меди (Cu), серебра (Ag), золота (Au) и т.д. основным является терм ${}^2S_{1/2}$. В этом состоянии отсутствует орбитальный момент атома ($L = 0$), так что полный момент определяется спином электронов. Спиновое квантовое число, как легко сообразить, равно $S = 1/2$. Основным термом атомов бора (B), алюминия (Al) и некоторых других является терм ${}^2P_{1/2}$. В этом случае $L = 1$, а $S = 1/2$.

Предположим, что атом, основному состоянию которого соответствует $J = 1/2$, находится в постоянном магнитном поле \vec{B} , причем дополнительная магнитная энергия электронов в поле мала по сравнению с разностью между соседними уровнями энергии атома в отсутствие поля. В разделе 13.7. мы выяснили, что гамильтониан взаимодействия атома со слабым магнитным полем можно записать в виде

$$\hat{W}_{\text{маг}} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} = g \frac{e}{2m} \hat{\vec{J}} \cdot \vec{B}. \quad (18.33)$$

Здесь $\hat{\vec{\mu}}$ — оператор магнитного момента атома, g -множитель Ланде (13.88). Для термов ${}^2S_{1/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ имеем, соответственно, $g = 2$ и $g = 2/3$. Если $J = 1/2$, то проекция оператора полного момента на любую ось квантования z может принимать лишь два значения: $J_z = \hbar/2$ ($M_J = 1/2$) и $J_z = -\hbar/2$ ($M_J = -1/2$).

Динамика атома в магнитном поле описывается гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}_{\text{маг}}, \quad (18.34)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ — гамильтониан в отсутствие поля. Собственными состояниями $\hat{H}^{(0)}$ являются состояния $|LSJM_J\rangle$, а собственными значениями — энергии стационарных состояний $E_{LSJ}^{(0)}$. Напомним, что оператор (18.33) имеет отличные матричные элементы лишь для состояний $|LSJM_J\rangle$ с *одинаковыми* квантовыми числами L , S и J . Поэтому задача о поведении атома в слабом магнитном поле сводится к модели с двумя базисными состояниями, в качестве которых можно выбрать состояния с различными значениями проекции J_z на ось квантования момента:

$$|1\rangle = |LSJ, M_J = 1/2\rangle, \quad |2\rangle = |LSJ, M_J = -1/2\rangle. \quad (18.35)$$

Если направить ось квантования z вдоль магнитного поля \vec{B} , то формула (18.33) примет вид [см. также (13.90)]

$$\hat{W}_{\text{маг}} = g \frac{eB}{2m} \hat{J}_z. \quad (18.36)$$

В этом случае матричные элементы гамильтониана (18.34) для базисных состояний (18.35) легко вычисляются:

$$H_{11} = E_{LSJ}^{(0)} + \frac{1}{2} g \mu_B B, \quad H_{22} = E_{LSJ}^{(0)} - \frac{1}{2} g \mu_B B, \quad H_{12} = H_{21} = 0. \quad (18.37)$$

Поскольку недиагональные матричные элементы равны нулю, то состояния (18.35) являются стационарными¹, причем H_{11} и H_{22} — соответствующие значения энергии атома. Впрочем, все это мы уже видели в разделе 13.7. [см. формулу (13.91)].

Если магнитное поле направлено, скажем, вдоль оси x , то

$$\hat{W}_{\text{mag}} = g \frac{eB}{2m} \hat{J}_x. \quad (18.38)$$

Теперь базисные состояния (18.35) уже не будут стационарными, так как недиагональные матричные элементы H_{12} и H_{21} будут отличны от нуля. Конечно, мы можем перейти к другим базисным состояниям, которые соответствуют заданным значениям проекции J_x и являются суперпозициями состояний (18.35). Эти новые базисные состояния уже будут стационарными. В принципе, схема, изложенная в предыдущем разделе, позволяет описать динамику магнитного момента атома при произвольном выборе оси квантования момента и произвольном направлении магнитного поля \vec{B} , но здесь мы не будем углубляться в эту задачу.

Приведем еще один пример того, как динамика довольно сложной физической системы может быть сведена к модели с двумя базисными состояниями. Он относится к теории так называемых *мазеров* — квантовых усилителей электромагнитного излучения, которые в настоящее время широко применяются в различных технических устройствах. Мы кратко рассмотрим *аммиачный мазер*, принцип действия которого основан на особенностях строения молекулы аммиака NH_3 .

При равновесном расположении ядер молекула аммиака имеет форму пирамиды; в ее основании лежат три атома водорода, а в вершине находится атом азота. Как и у любой молекулы, у молекулы аммиака имеется много базисных состояний, различающихся значениями квантовых чисел электронных возбуждений, колебаний и вращений. Однако, даже

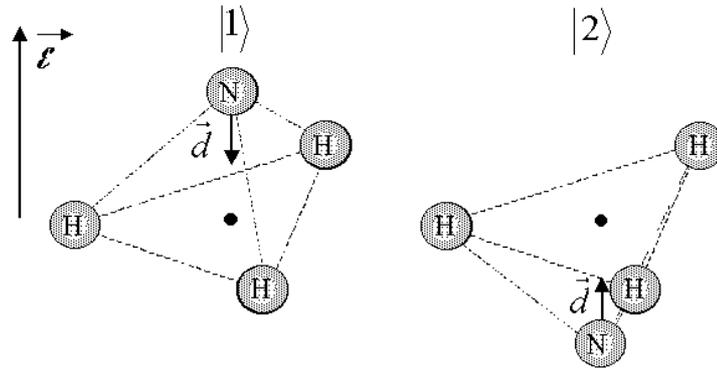


Рис. 18.2.

если все эти квантовые числа фиксированы, остаются еще две возможности: атом азота может быть расположен либо по одну сторону плоскости атомов водорода, либо по другую (см. Рис. 18.2.). Назовем эти два состояния молекулы $|1\rangle$ и $|2\rangle$ и будем использовать их в качестве базисных состояний. Конечно, это всего лишь приближение; оно означает, что переход атома азота из одного положения в другое не сопровождается возбуждением электронов, колебаний или вращений.

Из соображений симметрии ясно, что диагональные матричные элементы гамильтониана H_{11} и H_{22} (т. е. средние значения энергии молекулы аммиака в состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$) одинаковы. Что можно сказать о недиагональных матричных элементах H_{12} и H_{21} ? Как мы видели в предыдущем разделе, эти матричные элементы определяют вероятность переходов между базисными состояниями. В данном случае это вероятность перехода атома азота между двумя положениями относительно плоскости атомов водорода (см. Рис. 18.2.). С классической точки зрения такие переходы невозможны, так как атому азота нужно “протиснуться”

¹То есть они совпадают с состояниями $|I\rangle$ и $|II\rangle$ из предыдущего раздела.

между атомами водорода, а для этого нужна немалая энергия. Однако в квантовой механике, как мы знаем, существует *туннельный эффект*, благодаря которому атом азота может пройти через потенциальный барьер без затраты энергии. Вероятность этого перехода очень мала из-за большой массы атома азота, но она не равна нулю и поэтому ее нужно учесть. Итак, мы приходим к модели с двумя базисными состояниями молекулы аммиака, в которой

$$H_{11} = H_{22} \equiv E^{(0)}, \quad H_{12} = H_{21}^* \equiv A. \quad (18.39)$$

Вычислить амплитуду перехода A очень трудно, поэтому будем считать ее параметром, значение которого можно найти из эксперимента.

Теперь мы могли бы применить схему из предыдущего раздела и найти, например, как будут меняться со временем вероятности обнаружить атом азота в двух различных положениях относительно плоскости атомов водорода. Можно также найти уровни энергии в данной модели и определить стационарные состояния $|I\rangle$ и $|II\rangle$; в каждом из них атом азота совершает переходы между базисными состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Нас будет интересовать, однако, еще одна особенность молекулы аммиака, которая и используется в аммиачном лазере.

Дело в том, что электронное облако в молекуле аммиака слегка смещено в сторону атома азота, поэтому молекула обладает *дипольным моментом*, направленным от атома азота к плоскости атомов водорода. Если приложить внешнее электрическое поле $\vec{\mathcal{E}}$ перпендикулярно к плоскости атомов водорода (см. Рис. 18.2.), то энергия молекулы в состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$ будет иметь различные значения, так как дипольный момент по-разному направлен относительно поля.

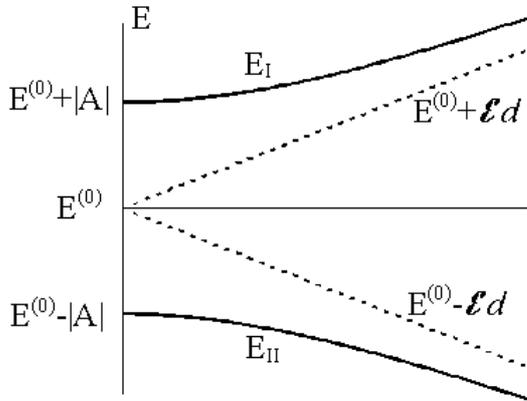


Рис. 18.3.

Обозначим величину среднего дипольного момента молекулы через d . Тогда вместо (18.39) для матричных элементов гамильтониана нужно взять выражения

$$\begin{aligned} H_{11} &= E^{(0)} + \mathcal{E}d, & H_{22} &= E^{(0)} - \mathcal{E}d, \\ H_{12} &= H_{21}^* = A. \end{aligned} \quad (18.40)$$

Теперь из общей формулы (18.25) легко находятся уровни энергии молекулы аммиака в электрическом поле:

$$\begin{aligned} E_I &= E^{(0)} + \sqrt{\mathcal{E}^2 d^2 + |A|^2}, \\ E_{II} &= E^{(0)} - \sqrt{\mathcal{E}^2 d^2 + |A|^2}. \end{aligned} \quad (18.41)$$

Можно найти и соответствующие векторы стационарных состояний $|I\rangle$, $|II\rangle$; это мы оставим читателю (см. упражнение 18.5.).

Зависимость уровней энергии E_I и E_{II} от напряженности электрического поля \mathcal{E} изображена на Рис. 18.3. На этой зависимости и основан принцип усиления электромагнитных волн в аммиачном лазере.

Схема работы лазера заключается в следующем. Аммиачный газ в виде тонкой струи пропускается через область, в которой имеется сильное поперечное электрическое поле, причем модуль электрического поля \mathcal{E} резко меняется поперек пучка.

Молекулы аммиака, находящиеся в состоянии $|I\rangle$, отклонятся в сторону уменьшения \mathcal{E} , так как их энергия растет с ростом поля¹, а молекулы, находящиеся в состоянии $|II\rangle$, отклонятся в сторону увеличения \mathcal{E} , так как их энергия убывает с ростом поля. Таким способом удастся разделить молекулы аммиака на два пучка. Для работы мазера используется пучок молекул в состоянии $|I\rangle$, который пропускается через резонатор переменного электромагнитного поля. Важным обстоятельством является то, что уровень энергии $E_I = E^{(0)} + |A|$ лежит *выше*, чем уровень $E_{II} = E^{(0)} - |A|$, поэтому молекулы, попавшие в резонатор, находятся в *возбужденном* состоянии. Частота колебаний электромагнитного поля в резонаторе ω подбирается так, чтобы как можно точнее выполнялось условие “резонанса” $\hbar\omega = 2|A|$. В этом случае поле наиболее эффективно вызывает переходы молекул из состояния $|I\rangle$ в основное состояние $|II\rangle$. В результате энергия передается от молекул полю, т. е. происходит *усиление* электромагнитных колебаний в резонаторе.

18.4. Квантовые переходы под влиянием внешнего возмущения

Как правило, изменение квантового состояния системы со временем происходит в результате ее взаимодействия с окружением. Например, излучение и поглощение света атомами или молекулами вызвано взаимодействием электронов с электромагнитным полем. Строго говоря, само окружение тоже должно рассматриваться как квантовая система². Однако во многих случаях задачу можно упростить, считая, что внешнее воздействие описывается зависящим от времени оператором $\hat{W}(t)$, действующим только на переменные интересующей нас квантовой системы. Например, в классическом приближении электромагнитное поле описывается векторами напряженности электрического поля $\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t)$ и индукции магнитного поля $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Если поле мало меняется на расстояниях порядка размера атома³, то с хорошей точностью гамильтониан взаимодействия атома с полем электромагнитной волны можно записать в виде

$$\hat{W}(t) = -\hat{\vec{d}} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}(t), \quad (18.42)$$

где $\hat{\vec{d}}$ и $\hat{\vec{\mu}}$ — операторы дипольного и магнитного моментов атома, а поля $\vec{\mathcal{E}}$ и \vec{B} берутся в точке, где расположен атом. Можно привести много других примеров, когда воздействие на систему удастся описать некоторым оператором возмущения $\hat{W}(t)$.

Сформулируем типичную постановку задачи о динамике квантовой системы под влиянием возмущения $\hat{W}(t)$. Предположим, что возмущение действует в течение промежутка времени $0 \leq t \leq \tau$, причем при $t \leq 0$ рассматриваемая система находилась в одном из своих стационарных состояний $|i\rangle$. Нас будет интересовать вероятность $w_{fi}(\tau)$ обнаружить систему в любом другом стационарном состоянии

¹Как известно, во внешнем поле возникает сила, действующая в направлении уменьшения энергии системы.

²В частности, электромагнитное излучение — система квантовых частиц (фотонов).

³Для иллюстрации: характерный размер атома $r_a \approx 1 \text{ \AA}$, в то время как длина волны видимого света $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$.

$|f\rangle$ после окончания действия возмущения¹. Величину $w_{fi}(\tau)$ принято называть **вероятностью перехода из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$** .

Для вычисления вероятности перехода воспользуемся схемой квантовой динамики, изложенной в разделе 18.1. Будем работать в представлении, в котором базисными состояниями служат стационарные состояния $|n\rangle$ невозмущенной системы. Полный гамильтониан системы имеет вид суммы

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{W}(t), \quad (18.43)$$

где $\hat{H}^{(0)}$ — гамильтониан невозмущенной системы. В выбранном представлении имеем $\hat{H}^{(0)}|n\rangle = E_n|n\rangle$, где E_n — уровни энергии системы. В любой момент времени вектор состояния $|\Psi(t)\rangle$ можно записать как суперпозицию

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |n\rangle \quad (18.44)$$

с некоторыми амплитудами вероятности $C_n(t)$. По предположению, при $t \leq 0$ система находилась в стационарном состоянии $|i\rangle$, поэтому

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_i/\hbar} |i\rangle, \quad (t \leq 0). \quad (18.45)$$

В момент окончания действия возмущения вектор состояния имеет вид

$$|\Psi(\tau)\rangle = \sum_f C_{fi}(\tau) |f\rangle. \quad (18.46)$$

Для удобства амплитуды вероятности $C_{fi}(\tau)$ снабжены двумя индексами; индекс i показывает, каково было начальное состояние системы, а индекс f обозначает конечное состояние. Согласно общим правилам квантовой механики, вероятность перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ дается формулой

$$w_{fi}(\tau) = |C_{fi}(\tau)|^2. \quad (18.47)$$

Таким образом, для вычисления вероятности перехода нужно знать, как менялись со временем амплитуды вероятности $C_{fi}(t)$ под влиянием внешнего возмущения. В общем случае система уравнений для этих амплитуд имеет вид (18.3). В рассматриваемой задаче мы выбрали в качестве базисных состояний стационарные состояния гамильтониана системы $\hat{H}^{(0)}$, поэтому с учетом формулы (18.43) запишем

$$i\hbar \frac{dC_{fi}(t)}{dt} = E_f C_{fi}(t) + \sum_{f'} \langle f | \hat{W}(t) | f' \rangle C_{f'i}(t). \quad (18.48)$$

Эту систему уравнений нужно дополнить очевидными начальными условиями

$$C_{fi}(0) = \delta_{fi}. \quad (18.49)$$

Система уравнений (18.48) точная, но очень сложная, так как базисных состояний обычно очень много (бывает, что и бесконечно много) и, кроме того, внешнее

¹Индексы состояний i и f общеприняты в физической литературе и соответствуют первым буквам английских слов *initial* — “начальный” и *final* — “конечный”.

воздействие может сильно менять состояние системы. Мы ограничимся случаем, когда для решения уравнений (18.48) можно воспользоваться теорией возмущений. Физические условия для применимости теории возмущений состоят в следующем. Предположим, что матричные элементы $\langle f|\hat{W}(t)|f'\rangle$ малы (т.е. поля, действующие на систему, достаточно слабы), а время действия возмущения τ не очень велико, так что за это время амплитуды $C_{fi}(t)$ мало изменяются относительно своих начальных значений. Иначе говоря, мы предполагаем, что вероятности перехода (18.47) при $f \neq i$ удовлетворяют неравенству $w_{fi}(\tau) \ll 1$.

Приведем теперь систему уравнений (18.48) к виду, наиболее удобному для применения теории возмущений. С этой целью перейдем от амплитуд $C_{fi}(t)$ к новым амплитудам $a_{fi}(t)$, которые определяются соотношениями

$$C_{fi}(t) = a_{fi}(t) e^{-iE_f t/\hbar}. \quad (18.50)$$

Ясно, что новые амплитуды удовлетворяют тем же самым начальным условиям

$$a_{fi}(0) = \delta_{fi} \quad (18.51)$$

и, кроме того, $|C_{fi}(t)|^2 = |a_{fi}(t)|^2$. Поэтому в формуле (18.47) можно заменить старые амплитуды на новые. Подставляя выражение (18.50) в (18.48) и производя элементарные преобразования, которые мы оставим читателю в качестве полезного упражнения, приходим к уравнениям

$$i\hbar \frac{da_{fi}(t)}{dt} = \sum_{f'} \langle f|\hat{W}(t)|f'\rangle e^{i\omega_{ff'}t} a_{f'i}(t), \quad (18.52)$$

где введено обозначение

$$\omega_{ff'} = (E_f - E_{f'})/\hbar. \quad (18.53)$$

Главным достоинством уравнений (18.52) по сравнению с исходными уравнениями (18.48) является то, что их правые части малы, так как они пропорциональны матричным элементам оператора возмущения.

Решать уравнения (18.52) можно разными способами. Мы приведем наиболее изящный способ, популярный среди физиков. Разделим обе части каждого уравнения на $i\hbar$, а затем проинтегрируем его от $t = 0$ до t . С учетом начальных условий (18.51) получаем

$$a_{fi}(t) = \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \sum_{f'} \int_0^t \langle f|\hat{W}(t')|f'\rangle e^{i\omega_{ff'}t'} a_{f'i}(t') dt'. \quad (18.54)$$

Такого типа уравнения называются *интегральными*, так как неизвестные функции $a_{f'i}(t')$ входят в правую часть под знаком интеграла.

По предположению, интегральный член в (18.54) мал, поэтому амплитуды $a_{fi}(t)$ можно найти методом последовательных приближений (или, как говорят, *методом итераций*) в виде ряда по степеням матричных элементов оператора возмущения. Пренебрегая вообще интегральным членом в (18.54), находим амплитуды в нулевом приближении: $a_{fi}^{(0)}(t) = \delta_{fi}$ (никаких переходов нет). Если теперь эти амплитуды

подставить в правую часть (18.54), то получим амплитуды $a_{fi}^{(1)}(t)$ в первом порядке теории возмущений. Для $f \neq i$ имеем

$$a_{fi}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{W}(t') | i \rangle e^{i\omega_{fi}t'} dt', \quad (f \neq i). \quad (18.55)$$

Продолжая итерации в уравнениях (18.54), можно найти амплитуды $a_{fi}(t)$ в любом порядке теории возмущений. Мы ограничимся первым приближением (18.55). Полагая $t = \tau$, получаем для вероятностей перехода выражение

$$w_{fi}(\tau) = \left| a_{fi}^{(1)}(\tau) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle f | \hat{W}(t) | i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2. \quad (18.56)$$

Как уже отмечалось, эта формула справедлива для $f \neq i$. Вычисление вероятности перехода $w_{ii}(\tau) = |a_{ii}(\tau)|^2$, т. е. вероятности перехода системы из начального состояния в него же, представляет собой более сложную задачу и вот почему. Из элементарных вероятностных соображений следует, что

$$w_{ii}(\tau) = 1 - \sum_{f \neq i} w_{fi}(\tau). \quad (18.57)$$

Если даже каждая из вероятностей $w_{fi}(\tau)$ мала, их сумма по всем конечным состояниям $|f\rangle$ может иметь заметную величину. В частности, если подставить в (18.57) выражения (18.56), полученные в первом порядке теории возмущений, то для достаточно больших τ может оказаться (а так и бывает), что сумма превысит единицу и для вероятности обнаружить систему в начальном состоянии $|i\rangle$ получится отрицательная (!) величина. Причина такого абсурдного результата состоит в том, что выражения (18.56) справедливы лишь для *достаточно малого промежутка* τ . При больших значениях τ система даже под действием слабого возмущения совершит много квантовых переходов и амплитуда $a_{ii}(\tau)$ будет сильно отличаться от единицы. Это противоречит нашему исходному предположению, что за время τ все амплитуды, включая и $a_{ii}(\tau)$, мало изменяются относительно своих начальных значений. Для того, чтобы выяснить область применимости теории возмущений, нужно найти решение уравнения (18.54) для $a_{ii}(t)$ при больших t . Анализ этой задачи показывает, что при малом возмущении вероятность перехода $w_{ii}(t)$ изменяется со временем примерно по экспоненциальному закону

$$w_{ii}(t) = |a_{ii}(t)|^2 \approx e^{-t/\tau_i}, \quad (18.58)$$

где величина τ_i имеет размерность времени и выражается через матричные элементы оператора возмущения. Она характеризует быстроту “ухода” системы из начального состояния и называется **временем жизни состояния** $|i\rangle$. Таким образом, теория возмущений и, в частности, полученная нами формула (18.56) справедливы для промежутков времени τ , удовлетворяющих неравенству $\tau \ll \tau_i$.

18.5. Вероятность перехода в единицу времени

Для практического применения формулы (18.56) нужно знать стационарные состояния системы $|n\rangle$ и явное выражение для оператора возмущения $\hat{W}(t)$. Многочисленные примеры физических задач, в которых удается вычислить матричные элементы оператора возмущения и получить результаты, допускающие экспериментальную проверку, приведены в учебниках по квантовой механике (см., например, [2, 4]). Мы рассмотрим два типичных случая, когда формула (18.56) для вероятностей перехода принимает особенно простой вид.

Предположим, что оператор \hat{W} не зависит от времени между моментами включения ($t = 0$) и выключения ($t = \tau$) возмущения. Иначе говоря, мы рассматриваем вероятности перехода под действием *постоянного возмущения*. В этом случае матричный элемент в (18.56) не зависит от времени и его можно вынести из-под знака интеграла. Интеграл явно вычисляется и для вероятности перехода получаем

$$w_{fi}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle f|\hat{W}|i\rangle|^2 \left| \frac{e^{i\omega_{fi}\tau} - 1}{i\omega_{fi}} \right|^2 = \frac{2}{\hbar^2} |\langle f|\hat{W}|i\rangle|^2 \frac{1 - \cos(\omega_{fi}\tau)}{\omega_{fi}^2}.$$

Вспоминая обозначение (18.53), запишем это выражение в таком виде:

$$w_{fi}(\tau) = \frac{4}{\hbar^2} |\langle f|\hat{W}|i\rangle|^2 \frac{\sin^2 [(E_f - E_i)\tau/2\hbar]}{(E_f - E_i)^2/\hbar^2}. \quad (18.59)$$

При разумных значениях τ аргумент синуса очень велик, если только энергия конечного состояния E_f не лежит в непосредственной близости к энергии начального состояния E_i . В самом деле, возьмем для оценки $E_f - E_i \approx 10^{-3}$ эВ. Тогда величина $\hbar/(E_f - E_i)$, имеющая размерность времени примерно равна 10^{-12} с. Длительность внешнего воздействия τ обычно значительно больше. Таким образом, физический интерес представляет вероятность перехода (18.59) при значениях τ , удовлетворяющих неравенствам¹

$$\frac{\hbar}{E_i} \ll \tau \ll \tau_i, \quad (18.60)$$

где τ_i — уже упоминавшееся время жизни начального состояния.

Почти во всех физических системах конечные состояния $|f\rangle$ имеют непрерывный (или почти непрерывный) спектр энергии. Поэтому реально измеряется не вероятность перехода в какое-то конкретное состояние $|f\rangle$, а вероятность перехода \bar{w}_{fi} в группу состояний, обладающих практически одинаковыми матричными элементами $\langle f|\hat{W}|i\rangle$ и имеющих энергию в некотором малом интервале от $E_f - \Delta E$ до $E_f + \Delta E$, где величина ΔE характеризует разрешающую способность прибора. Таким образом, аргумент $(E_f - E_i)$ в формуле (18.59) можно считать *непрерывным*. Введем три безразмерных параметра

$$\alpha = \frac{\tau E_i}{2\hbar}, \quad \varepsilon_f = \frac{E_f}{E_i}, \quad \varepsilon_i = \frac{E_i}{E_i} = 1.$$

¹Будем считать, что начало отсчета энергии выбрано так, что все значения E_i положительны.

Тогда последний множитель в (18.59) можно записать так (проверьте!):

$$\frac{\sin^2 [(E_f - E_i)\tau/2\hbar]}{(E_f - E_i)^2/\hbar^2} = \left(\frac{\pi\tau\hbar}{2E_i} \right) \frac{\sin^2 [\alpha(\varepsilon_f - \varepsilon_i)]}{\pi\alpha(\varepsilon_f - \varepsilon_i)^2}. \quad (18.61)$$

Так как в силу первого из неравенств (18.60) $\alpha \gg 1$, то, вспоминая одно из представлений дельта-функции [см. (5.39)], видим, что множитель (18.61) очень близок к $(\pi\tau\hbar/2E_i)\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i)$. Заменяя его этим предельным значением, а также используя свойство (5.35) дельта-функции, приводим формулу (18.59) для вероятности перехода к виду

$$w_{fi}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} \tau |\langle f|\hat{W}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (18.62)$$

Итак, при выполнении первого неравенства (18.60) вероятность перехода линейно растет с τ . Кроме того, видно, что под действием постоянного возмущения квантовые переходы происходят только между состояниями с одной и той же энергией, так как дельта-функция равна нулю, если $E_f \neq E_i$.

По поводу формулы (18.62) необходимо сделать два важных замечания, иначе, понимаемая буквально, эта формула может приводить к абсурдным выводам.

Во-первых, с ростом τ вероятность перехода неограниченно растет, что, конечно, недопустимо, поскольку вероятность не может быть больше единицы. Напомним, однако, что само исходное выражение (18.59) справедливо лишь для значений τ , которые значительно меньше, чем время жизни начального состояния τ_i . Поэтому применять формулу (18.62) для слишком больших τ просто нельзя.

Второе замечание относится к дельта-функции в формуле (18.62). Как известно, сама по себе дельта-функция не является “обычной функцией”: она равна нулю, когда аргумент отличен от нуля, и обращается в бесконечность, когда аргумент равен нулю. Смысл имеют лишь интегралы дельта-функции с непрерывными функциями. В результате интегрирования получается значение непрерывной функции в точке, где дельта-функция обращается в бесконечность. Немного позже мы покажем, как выражение (18.62) следует применять для вычисления *реально измеряемых вероятностей*.

Вместо вероятности перехода $w_{fi}(\tau)$ обычно используется **вероятность перехода в единицу времени** $P_{fi} = w_{fi}(\tau)/\tau$, которая, как видно из (18.62), уже не зависит от τ :

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\hat{W}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (18.63)$$

Эта формула настолько часто применяется в конкретных приложениях теории квантовых переходов, что получила название **золотого правила Ферми** по имени итальянского физика Э. Ферми, который ее впервые вывел.

Уже отмечалось, что в экспериментах измеряется вероятность перехода в группу состояний $|f\rangle$ с практически одинаковыми энергиями и матричными элементами $|\langle f|\hat{W}|i\rangle|$, поскольку любой прибор имеет конечную разрешающую способность. *Наблюдаемая* вероятность перехода в единицу времени \bar{P}_{fi} получается в результате суммирования (фактически — интегрирования) вероятности \bar{P}_{fi} по всем конечным состояниям $|f\rangle$ с практически одинаковыми значениями энергии и одинаковыми матричными элементами $\langle f|\hat{W}|i\rangle$ оператора возмущения. Обозначим число таких

состояний, приходящихся на единичный интервал энергии E_f , через $\varrho(E_f)$. Тогда, используя выражение (18.63) для P_{fi} , находим, что

$$\boxed{\bar{P}_{fi} = \int P_{fi} \varrho(E_f) dE_f = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{W} | i \rangle \right|^2 \varrho(E_f)} \quad (18.64)$$

при условии, что $E_f = E_i$. Как видим, роль дельта-функции в формуле (18.63) свелась к учету сохранения энергии при переходах под действием постоянного возмущения.

В квантовой оптике и в других разделах квантовой физики большой интерес представляют переходы, вызванные взаимодействием системы с переменным полем, которое меняется со временем по гармоническому закону с частотой ω . Например, это относится к поглощению или излучению света атомами, где ω — частота света.

Гамильтониан взаимодействия системы с периодическим возмущением всегда можно записать в виде суммы двух эрмитово сопряженных операторов:

$$\hat{W}(t) = \hat{W} e^{i\omega t} + \hat{W}^\dagger e^{-i\omega t}, \quad \omega > 0, \quad (18.65)$$

где \hat{W} не зависит от времени. Вычисляя вероятность перехода с помощью формулы (18.56) и затем действуя так же, как в предыдущем примере (см. упражнение 18.7.), для вероятности перехода в единицу времени получаем

$$P_{fi} = P_{fi}^{(\uparrow)} + P_{fi}^{(\downarrow)}, \quad (18.66)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} P_{fi}^{(\uparrow)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{W} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \\ P_{fi}^{(\downarrow)} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{W} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega). \end{aligned} \quad (18.67)$$

Величина $P_{fi}^{(\uparrow)}$ есть не что иное как вероятность перехода в единицу времени с поглощением кванта энергии $\hbar\omega$ от внешнего источника (например, от электромагнитного поля), поскольку дельта-функция обеспечивает выполнение условия $E_f = E_i + \hbar\omega$, а $P_{fi}^{(\downarrow)}$ — вероятность перехода в единицу времени с передачей кванта энергии от системы к внешнему источнику.

18.6. Излучение и поглощение фотонов атомами

В этом разделе мы кратко обсудим важное применение теории квантовых переходов к процессам поглощения и излучения электромагнитного поля атомами¹. Прежде всего заметим, что формулы (18.67) могут рассматриваться как обоснование гипотезы Планка о том, что энергия электромагнитного поля с частотой ω поглощается и излучается квантами $\hbar\omega$. Подчеркнем, что к такому выводу мы

¹Подробнее этот вопрос рассмотрен, например, в § 94 книги [2].

приходим и в том случае, когда поле описывается *классически*, т. е. векторами напряженности электрического поля и индукции магнитного поля. Однако с квантовой точки зрения электромагнитное излучение само является квантовой системой *фотонов*, поэтому в более точной постановке задачи нужно рассмотреть переходы в полной системе, состоящей из двух взаимодействующих квантовых систем: атома и фотонов. Гамильтониан всей системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{атом}} + \hat{H}_{\text{поле}} + \hat{W}, \quad (18.68)$$

где $\hat{H}_{\text{атом}}$ — гамильтониан атома, $\hat{H}_{\text{поле}}$ — квантовый гамильтониан поля как системы фотонов, \hat{W} — гамильтониан взаимодействия атома с фотонами.

С гамильтонианом атома мы уже достаточно хорошо знакомы. Что касается гамильтониана электромагнитного поля, то его нетрудно записать в представлении чисел заполнения (см. раздел 17.1.). Как уже говорилось, квантовое состояние одного фотона $|\vec{k}, \alpha\rangle$ характеризуется волновым вектором \vec{k} (или импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{k}$) и квантовым числом $\alpha = \pm 1$, которое определяет величину проекции собственного момента фотона на направление \vec{k} , т. е. поляризацию фотона. В таком состоянии фотон обладает энергией $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, где $\omega_k = ck$ — частота излучения.

Электромагнитное излучение представляет собой идеальный бозе-газ фотонов¹, квантовые состояния которого определяются числами заполнения $n_{\vec{k}\alpha}$. Каждое из этих чисел принимает значения от нуля до бесконечности. Как и для любого идеального бозе-газа, гамильтониан фотонного газа в представлении чисел заполнения имеет вид

$$\hat{H}_{\text{поле}} = \sum_{\vec{k}\alpha} \varepsilon_k \hat{n}_{\vec{k}\alpha} \equiv \sum_{\vec{k}\alpha} \varepsilon_k \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\alpha}, \quad (18.69)$$

где $\hat{a}_{\vec{k}\alpha}^\dagger$ и $\hat{a}_{\vec{k}\alpha}$ — бозе-операторы рождения и уничтожения фотонов. Наконец, нужно иметь выражение для оператора \hat{W} , который описывает взаимодействие атома с электромагнитным излучением. Мы не будем приводить явный вид этого оператора (см., например, § 94 в книге [2]). Скажем только, что для излучения, длина волны которого много больше размеров атома, оператор \hat{W} получается из формулы (18.42), если заменить поля $\vec{\mathcal{E}}$ и $\vec{\mathcal{B}}$ на соответствующие операторы $\hat{\vec{\mathcal{E}}}$ и $\hat{\vec{\mathcal{B}}}$. В свою очередь, операторы напряженности электрического поля и индукции магнитного поля *линейно* выражаются через операторы рождения и уничтожения фотонов. Ясно, что тогда \hat{W} должен иметь вид

$$\hat{W} = \sum_{\vec{k}, \alpha} \left(\hat{A}_{\vec{k}\alpha} \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^\dagger + \hat{A}_{\vec{k}\alpha}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\alpha} \right), \quad (18.70)$$

где $\hat{A}_{\vec{k}\alpha}$ — некоторые операторы, действующие только на квантовые состояния атома. Физический смысл выражения (18.70) легко понять. Как известно, оператор $\hat{a}_{\vec{k}\alpha}^\dagger$, действуя на вектор состояния, увеличивает число фотонов $n_{\vec{k}\alpha}$ на единицу, а оператор $\hat{a}_{\vec{k}\alpha}$ уменьшает это число на единицу. Таким образом, первое слагаемое в скобках описывает процессы излучения фотонов, а второе — процессы поглощения фотонов.

¹Фотоны непосредственно друг с другом не взаимодействуют.

Чтобы вычислить вероятности излучения и поглощения одного фотона с волновым вектором \vec{k} и поляризацией α , предположим, что в начальный момент $t = 0$ отсутствует взаимодействие между атомом и полем. Предположим также, что атом находится в начальном состоянии $|i\rangle$, а в среде уже имеется $n_{\vec{k}\alpha}$ фотонов данного типа. Тогда начальный вектор состояния полной системы (атом + поле) можно записать в виде

$$|\text{нач}\rangle = |i, n_{\vec{k}\alpha}\rangle. \quad (18.71)$$

Затем “включается” взаимодействие \hat{W} и через промежуток времени τ конечное состояние полной системы описывается вектором

$$|\text{кон}\rangle = C_0(\tau) |f, n_{\vec{k}\alpha}\rangle + \sum_f C_{fi}^{(\text{изл})}(\tau) |f, n_{\vec{k}\alpha} + 1\rangle + \sum_f C_{fi}^{(\text{погл})}(\tau) |f, n_{\vec{k}\alpha} - 1\rangle, \quad (18.72)$$

который есть суперпозиция трех альтернатив: а) состояние атома не изменилось, число фотонов не изменилось; б) был излучен один фотон, атом перешел в новое состояние $|f\rangle$; в) был поглощен один фотон, атом перешел в новое состояние $|f\rangle$. Амплитуды $C_{fi}^{(\text{изл})}(\tau)$ и $C_{fi}^{(\text{погл})}(\tau)$ определяют вероятности излучения и поглощения фотона:

$$w_{fi}^{(\text{изл})}(\tau) = \left| C_{fi}^{(\text{изл})}(\tau) \right|^2, \quad w_{fi}^{(\text{погл})}(\tau) = \left| C_{fi}^{(\text{погл})}(\tau) \right|^2. \quad (18.73)$$

Дальше фактически идет повторение вывода формулы (18.63) для вероятности перехода в единицу времени. Нужно лишь учесть, что теперь базисные состояния полной системы включают как состояния атома, так и состояния поля. Соответствующие выкладки мы оставим читателю (см. упражнение 18.8.) и сразу приведем результаты:

$$P_{fi}^{(\text{изл})} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f, n_{\vec{k}\alpha} + 1 | \hat{W} | i, n_{\vec{k}\alpha} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_k), \quad (18.74)$$

$$P_{fi}^{(\text{погл})} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f, n_{\vec{k}\alpha} - 1 | \hat{W} | i, n_{\vec{k}\alpha} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_k).$$

В первом процессе энергия атома уменьшается ($E_f = E_i - \hbar\omega_k$), а во втором увеличивается ($E_f = E_i + \hbar\omega_k$). Ясно, что в первом случае начальное состояние атома $|i\rangle$ обязательно должно быть возбужденным, иначе не будет выполняться закон сохранения энергии и вероятность перехода $P_{fi}^{(\text{изл})}$ обратится в нуль.

Для явного вычисления вероятностей перехода (18.74) нужно знать атомные волновые функции в начальном и конечном состояниях, а также явные выражения для операторов $\hat{A}_{\vec{k}\alpha}$ в (18.70). По понятным причинам мы не можем здесь подробно исследовать все возможные ситуации; это дело специалистов. Рассмотрим лишь некоторые следствия из формул (18.74), играющие важную роль в квантовой оптике.

Хотя в общем случае вычислить матричные элементы оператора взаимодействия \hat{W} не удастся, покажем, что их зависимость от числа фотонов $n_{\vec{k}\alpha}$ в начальном состоянии легко находится. Используя формулу (18.70) для \hat{W} и правила

действия бозе-операторов (17.4), запишем

$$\begin{aligned}\langle f, n_{\vec{k}\alpha} + 1 | \hat{W} | i, n_{\vec{k}\alpha} \rangle &= \sqrt{n_{\vec{k}\alpha} + 1} \langle f | \hat{A}_{\vec{k}\alpha} | i \rangle, \\ \langle f, n_{\vec{k}\alpha} - 1 | \hat{W} | i, n_{\vec{k}\alpha} \rangle &= \sqrt{n_{\vec{k}\alpha}} \langle f | \hat{A}_{\vec{k}\alpha}^\dagger | i \rangle.\end{aligned}\tag{18.75}$$

Подставим эти выражения в (18.74) и учтем, что $\langle f | \hat{A}_{\vec{k}\alpha}^\dagger | i \rangle = \langle i | \hat{A}_{\vec{k}\alpha} | f \rangle^*$. В результате получим

$$P_{fi}^{(\text{изл})} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{A}_{\vec{k}\alpha} | i \rangle \right|^2 (n_{\vec{k}\alpha} + 1) \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_k),\tag{18.76}$$

$$P_{fi}^{(\text{погл})} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{A}_{\vec{k}\alpha} | i \rangle \right|^2 n_{\vec{k}\alpha} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega_k).\tag{18.77}$$

Обратимся сначала к формуле (18.77). Видно, что вероятность поглощения фотона пропорциональна числу уже имеющихся фотонов данного сорта. Это вполне естественно. Чем больше фотонов в системе, тем чаще они будут поглощаться атомами. Более интересна формула (18.76), из которой следует, что вероятность излучения фотона отлична от нуля и в том случае, когда в начальном состоянии фотонов нет, т. е. $n_{\vec{k}\alpha} = 0$. Такое излучение принято называть **спонтанным излучением**. С одной стороны, существование спонтанного излучения кажется очевидным: атом, находясь первоначально в возбужденном состоянии, должен в конце концов перейти в стабильное основное состояние, излучив при этом один или несколько фотонов. С другой стороны, возникает законный вопрос: *чем вызвано спонтанное излучение?* Ответ, казалось бы, ясен — взаимодействием электронов атома с электромагнитным полем, которое, собственно говоря, и описывается оператором (18.70). Но если мы принимаем фотонную теорию электромагнитного поля, как объяснить то, что электроны взаимодействуют с полем, когда *фотоны отсутствуют?* Нет ли здесь парадокса? Последовательное объяснение существования спонтанного излучения дает *квантовая электродинамика*. Оказывается, что *вакуум* следует рассматривать не как пустое пространство, а как основное состояние электромагнитного поля, т. е. состояние с минимально возможной энергией поля. В этом состоянии нет реальных фотонов, но существуют *нулевые колебания поля*, в некотором смысле аналогичные нулевым колебаниям гармонического осциллятора (см. стр. 68). Взаимодействие электронов с нулевыми колебаниями электромагнитного поля и вызывает спонтанное излучение. Заметим, кстати, что благодаря существованию спонтанного излучения возбужденные состояния атома неустойчивы, т. е., строго говоря, они не являются истинными стационарными состояниями. Излучая фотоны, атом возвращается в конце концов в основное состояние, которое является устойчивым. С помощью выражения (18.76) для вероятности спонтанного излучения в единицу времени можно вычислить время жизни возбужденного состояния, но мы не будем этим заниматься.

Из формулы (18.76) видно также, что часть вероятности излучения пропорциональна числу фотонов $n_{\vec{k}\alpha}$ в начальном состоянии. Такое излучение называется **вынужденным излучением**. Вынужденное излучение появляется и при описании электромагнитного поля на классическом языке — с помощью напряженности электрического поля и индукции магнитного поля. В этом случае

вероятность вынужденного излучения пропорциональна квадрату амплитуды электромагнитного поля, которая в классическом пределе пропорциональна среднему числу фотонов. Процессы вынужденного излучения широко применяются в квантовых генераторах света — *лазерах*. Схематично принцип работы лазера выглядит так. С помощью *накачки*, роль которой может играть, например, предварительное облучение светом, атомы вещества лазера переводятся в так называемое *метастабильное* возбужденное состояние, т.е. в состояние, для которого очень мала вероятность спонтанного излучения и, следовательно, велико время жизни. Если затем возбудить в объеме лазера электромагнитное поле с волновым вектором \vec{k} , энергия кванта которого $\hbar\omega$ соответствует переходу в основное состояние, то становится заметной вероятность вынужденного излучения (благодаря множителю $n_{\vec{k}\alpha}$). Рост числа фотонов данного сорта еще больше увеличивает вероятность вынужденного излучения, так что процесс вынужденного излучения атомами принимает “лавинообразный” характер. В результате в лазере возникает почти монохроматическое излучение с большой амплитудой.

Упражнения

18.1. Исходя из уравнения (18.1) для вектора состояния, вывести уравнение Шредингера для волновой функции бесспиновой частицы $\Psi(\vec{r}, t)$, находящейся во внешнем поле $U(\vec{r})$.

18.2. Пусть $|1'\rangle$ и $|2'\rangle$ — нормированные на единицу, но не ортогональные базисные состояния, причем $c = \langle 1'|2'\rangle = \langle 2'|1'\rangle^*$. Перейдем от этих базисных состояний к двум другим:

$$|1\rangle = |1'\rangle, \quad |2\rangle = \alpha(|2'\rangle - \beta|1'\rangle).$$

Потребуем, чтобы новый базис был ортонормированным, т.е. чтобы выполнялись соотношения $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1$, $\langle 1|2\rangle = 0$. Найти из этих условий величины α и β . Является ли выбор α и β однозначным?

18.3. Проверить, что из условия нормировки $\langle \Psi(t)|\Psi(t)\rangle$ вектора состояния (18.7) следуют соотношения

$$|a_1|^2 + |b_1|^2 + |a_2|^2 + |b_2|^2 = 1, \quad a_1 b_1^* = -a_2 b_2^*,$$

где a_1, b_1, a_2, b_2 — коэффициенты в формулах (18.17) для амплитуд вероятности.

Указание: Использовать условие нормировки, записанное в форме (18.8).

18.4. Проверить непосредственным вычислением скалярного произведения $\langle I|II\rangle$, что базисные состояния (18.27) и (18.29) ортогональны друг к другу.

Указание: Учесть равенства (18.6) и явные выражения (18.25) для уровней энергии.

18.5. Найти векторы стационарных состояний молекулы аммиака в электрическом поле.

Указание: Воспользоваться формулами (18.27), (18.29) и выражениями (18.41) для уровней энергии.

18.6. Взаимодействие атома с классическим переменным электромагнитным полем описывается оператором (18.42). Во многих случаях основную роль играет взаимодействие с электрическим полем волны, так что оператор взаимодействия берется в виде $\hat{W}(t) = -\vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t)$. Пусть напряженность электрического поля волны изменяется со временем по закону $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$, где $\vec{\mathcal{E}}_0$ — постоянный вектор.

Записать для этого случая оператор взаимодействия в виде (18.65) и найти выражение для оператора \hat{W} .

Указание: Учесть, что оператор дипольного момента атома — эрмитовый оператор.

18.7. Вывести выражения (18.67) для вероятностей перехода в единицу времени под действием возмущения (18.65).

Указание: Подстановка оператора возмущения (18.65) в общую формулу (18.56) для вероятности перехода с последующим интегрированием по t дает

$$w_{ii}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} |F_1 + F_2|^2,$$

где введены обозначения

$$F_1 = \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} \langle f | \hat{W} | i \rangle, \quad F_2 = \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \langle i | \hat{W} | f \rangle^*$$

и использовано соотношение $\langle f | \hat{W}^\dagger | i \rangle = \langle i | \hat{W} | f \rangle^*$, которое следует из определения эрмитово сопряженного оператора. Если записать очевидное соотношение

$$|F_1 + F_2|^2 = |F_1|^2 + |F_2|^2 + (F_1^* F_2 + F_1 F_2^*),$$

то первые два слагаемых в правой части приводят к выражениям (18.66) и (18.67). Легко проверить, что “интерференционный” член, стоящий в круглых скобках, быстро осциллирует со временем и, при больших значениях τ , дает пренебрежимо малый вклад в вероятность перехода P_{fi} . В этой связи напомним, что $|F_1|^2$ и $|F_2|^2$ растут пропорционально τ , если аргументы $\omega_{fi} \pm \omega$ близки к нулю¹.

18.8. Вывести формулы (18.74) для вероятностей излучения и поглощения фотона атомом.

Указание: Предполагая, что в каждый момент времени t вектор состояния системы “атом+поле” имеет вид суперпозиции

$$|\Psi(t)\rangle = C_0(t) |f, n_{k\alpha}\rangle + \sum_f C_{fi}^{(\text{изл})}(t) |f, n_{k\alpha} + 1\rangle + \sum_f C_{fi}^{(\text{погл})}(t) |f, n_{k\alpha} - 1\rangle,$$

а гамильтониан системы дается формулой (18.68), можно вывести систему уравнений для амплитуд $C_0(t)$, $C_{fi}^{(\text{изл})}(t)$ и $C_{fi}^{(\text{погл})}(t)$, аналогичную системе уравнений (18.48). Затем удобно перейти к новым амплитудам $a^{(0)}(t)$, $a_{fi}^{(+)}(t)$ и $a_{fi}^{(-)}(t)$, которые определяются формулами [ср. с (18.51)]

$$C_0(t) = a^{(0)}(t) e^{-iE^{(0)}t/\hbar},$$

$$C_{fi}^{(\text{изл})}(t) = a_{fi}^{(+)}(t) e^{-iE_f^{(+)}t/\hbar}, \quad C_{fi}^{(\text{погл})}(t) = a_{fi}^{(-)}(t) e^{-iE_f^{(-)}t/\hbar},$$

¹Интерференционный член возникает из-за того, что возмущение мгновенно “включается” в момент $t = 0$. Этот член вообще не появляется, если рассмотреть более реальную ситуацию, когда периодическое возмущение включается постепенно, начиная с $t \rightarrow -\infty$.

где $E^{(0)}$, $E_f^{(+)}$, $E_f^{(-)}$ — значения энергии системы “атом + поле” в базисных состояниях:

$$E^{(0)} = E_i + \hbar\omega n_{\vec{k}\alpha}, \quad E_f^{(\pm)} = E_f + \hbar\omega (n_{\vec{k}\alpha} \pm 1).$$

В начальный момент времени $a^{(0)}(0) = 1$ и $a_{fi}^{(\pm)}(0) = 0$. Уравнения для амплитуд $a_{fi}^{(\pm)}(t)$ решаются методом итераций (см. стр. 255) в первом приближении по оператору возмущения \hat{W} , а затем находятся соответствующие вероятности перехода.

Библиографический список

- [1] Савельев И.В. Курс общей физики. Том 3. — М.: Наука, 1982.
- [2] Давыдов А.С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973.
- [3] Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. — М.: Высшая школа, 1961.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — М.: Наука, 1974.
- [5] Тарасов Л.В. Основы квантовой механики: Учеб. пособие для вузов. — М.: Высшая школа, 1978.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Физические истоки квантовой теории	4
1.1. Явления, противоречащие классической физике	4
1.2. Гипотеза Планка о квантовании энергии осциллятора	7
1.3. Гипотеза Эйнштейна о квантах электромагнитного поля	8
1.4. Импульс фотона	9
Упражнения	11
2. Квантование энергии атома. Волновые свойства микрочастиц	11
2.1. Теория атома Бора	11
2.2. Гипотеза де-Бройля о волновых свойствах частиц	14
2.3. Волновая функция свободной частицы	15
2.4. Дифракция микрочастиц. Суперпозиция состояний	16
2.5. Статистическая интерпретация волновой функции	19
Упражнения	20
3. Квантовая механика одной частицы	20
3.1. Квантовое состояние частицы. Принцип причинности в квантовой механике	21
3.2. Уравнение Шредингера для одной частицы	22
3.3. Стационарные квантовые состояния	23
3.4. Динамические переменные в квантовой механике	25
3.5. Средние значения динамических переменных. Операторы	26
3.6. Примеры операторов динамических переменных	29
Упражнения	29
4. Алгебра операторов	30
4.1. Основные свойства операторов динамических переменных	30
4.2. Произведение операторов	32
4.3. Коммутатор операторов	33
4.4. Квантовая неопределенность физических величин	34
4.5. Соотношение неопределенностей	35
4.6. Изменение средних значений физических величин со временем	37
Упражнения	40
5. Собственные функции и собственные значения физических величин	41
5.1. Спектр значений физической величины	41
5.2. Уравнение для собственных функций	41
5.3. Свойства собственных функций и собственных значений	43
5.4. Разложение волновых функций по собственным функциям динамических переменных	46
5.5. Собственные функции нескольких динамических переменных	49
5.6. Непрерывный спектр значений физических величин. Дельта-функция Дирака	50
5.7. Спектр и собственные функции импульса частицы	53
Упражнения	57

6. Примеры стационарных состояний частицы	58
6.1. Частица в одномерной потенциальной яме	59
6.2. Частица в трехмерной потенциальной яме	62
6.3. Квантовый гармонический осциллятор	64
Упражнения	68
7. Движение частиц через потенциальный барьер	69
7.1. Потенциальная стенка	69
7.2. Туннельный эффект	73
7.3. Примеры туннельного эффекта	75
Упражнения	77
8. Момент импульса микрочастицы	78
8.1. Оператор момента импульса в сферических координатах	78
8.2. Собственные значения и собственные функции момента импульса	80
8.3. Операторы \hat{L}_+ и \hat{L}_-	84
8.4. Орбитальный магнитный момент электрона	85
Упражнения	86
9. Водородоподобные атомы	87
9.1. Стационарные состояния частицы в центральном поле	87
9.2. Спектр энергии водородоподобного атома	90
9.3. Стационарные состояния водородоподобного атома	91
Упражнения	94
10. Стационарная теория возмущений	94
10.1. Матричная форма стационарного уравнения Шредингера	94
10.2. Теория возмущений для невырожденного энергетического спектра	96
10.3. Теория возмущений для вырожденного энергетического уровня	100
10.4. Пример: двукратно вырожденный уровень	101
Упражнения	102
11. Спин микрочастиц	103
11.1. Спиновые состояния электрона	103
11.2. Операторы спина	106
11.3. Полный момент импульса частицы со спином	112
11.4. Стационарные состояния водородоподобного атома с учетом спина электрона	116
11.5. Спиновый магнитный момент электрона	122
11.6. Уравнение Шредингера для частицы в магнитном поле	123
Упражнения	125
12. Квантовая механика системы частиц	126
12.1. Волновая функция и динамические переменные системы частиц	127
12.2. Квантовые системы тождественных частиц	130
12.3. Статистика Бозе-Эйнштейна	132
12.4. Статистика Ферми-Дирака	137
12.5. Волновые функции двух фермионов	139
Упражнения	142
13. Стационарные состояния сложных атомов	143
13.1. Атом с двумя электронами: основное состояние	143

13.2.	Атом с двумя электронами: возбужденные состояния	148
13.3.	Периодическая система элементов Менделеева	153
13.4.	Самосогласованное поле в атоме	157
13.5.	Спин-орбитальное взаимодействие в сложных атомах	159
13.6.	Атом в постоянном электрическом поле	160
13.7.	Атом в постоянном магнитном поле	165
	Упражнения	170
14.	Стационарные состояния молекул	171
14.1.	Молекула водорода: электронные состояния	172
14.2.	Молекула водорода: поступательное движение молекулы, колебания и вращения	177
14.3.	Энергетический спектр молекул	187
	Упражнения	188
15.	Электронные состояния в кристаллах	189
15.1.	Основные приближения	190
15.2.	Уравнение Шредингера для валентных электронов	191
15.3.	Квазиимпульс электрона в кристалле. Обратная решетка	194
15.4.	Энергетические зоны электронов	199
15.5.	Приближения слабо и сильно связанных электронов	201
15.6.	Понятие эффективной массы	202
15.7.	Электронные энергетические зоны в металлах, диэлектриках и полупроводниках	204
	Упражнения	205
16.	Общая схема квантовой механики	206
16.1.	Вектор состояния	207
16.2.	Различные представления операторов	214
16.3.	Координатное, импульсное и энергетическое представления	219
16.4.	Представление чисел заполнения для осциллятора	224
	Упражнения	229
17.	Вторичное квантование	231
17.1.	Представление чисел заполнения для бозонов	231
17.2.	Представление чисел заполнения для фермионов	238
	Упражнения	241
18.	Квантовая динамика	242
18.1.	Матричная форма уравнения Шредингера	242
18.2.	Квантовая динамика системы с двумя базисными состояниями	244
18.3.	Примеры систем с двумя базисными состояниями	250
18.4.	Квантовые переходы под влиянием внешнего возмущения	253
18.5.	Вероятность перехода в единицу времени	257
18.6.	Излучение и поглощение фотонов атомами	259
	Упражнения	263
	Библиографический список	265