

МИНОБНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

С. М. ДУНАЕВСКИЙ

**ЛЕКЦИИ ПО КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ**

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2012

УДК 530.145

ББК В314я7

Д83

Дунаевский, С. М.

Д83 Лекции по квантовой механике и статистической физике. Квантовая механика: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012. 68 с.

ISBN 978-5-7629-1224-2

Изложены базовые законы квантовой механики, лежащие в основе физики твердого тела и современного материаловедения.

Предназначено для студентов факультета электроники.

УДК 530.145

ББК В314я7

Рецензенты: кафедра общей и экспериментальной физики РГПУ им. А. И. Герцена; д-р физ.-мат. наук, проф. С. Ю. Давыдов (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-1224-2

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2012

1. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ

1.1. Корпускулярно-волновой дуализм

В начале прошлого века исследователям стало понятно, что классическая теория не в состоянии объяснить целый ряд экспериментов (фотоэффект, ядерная модель атома и пр.). В первую очередь это касалось электромагнитной теории света. В 1900 г. М. Планк выдвинул идею, что излучение происходит порциями энергии – *квантами*. Впоследствии было отмечено, что не только излучение, но и поглощение происходит также квантами. В 1905 г. Эйнштейн сформулировал гипотезу световых квантов. Он предположил, что дискретный характер присущ не только процессам испускания и поглощения света, но и самому свету, т. е. свет распространяется в виде дискретных частиц – фотонов. Эта гипотеза не получала должного признания в течение 15-17 лет, несмотря на то, за это время что с её помощью удалось объяснить несколько экспериментов (фотоэффект, границу тормозного рентгеновского излучения и др.). Корпускулярный аспект излучения проявляется наиболее отчетливо в коротковолновой части спектра, где для спектральной плотности равновесного излучения $u(\omega, T)$ справедлива формула Вина, а волновой аспект – в длинноволновой, где применима формула Релея–Джинса. Закон излучения Планка, который содержит в себе предельные случаи, соответствующие корпускулярному и волновому аспектам, представляет собой диалектический синтез двух, казалось бы, несовместимых, теорий и снимает противоречие между ними. Заметим, что термин «*фотон*» был введен Дж. Льюисом только в 1926 г.

Фотонная теория света (электромагнитного излучения).

1. Масса покоя фотона $m_0 = 0$.

2. Энергия фотона $\varepsilon = \hbar\omega = h\nu$ (например, для зеленого света $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ и $\hbar\omega = 2,5 \text{ эВ}$).

3. Скорость фотона всегда равна c . Фотоны движутся со скоростью c не только в вакууме, но и в веществе. «Замедление» света в веществе обусловлено тем, что фотоны поглощаются атомами и вслед затем испускаются вновь. Между актами поглощения и испускания проходит некоторое время, вследствие чего средняя скорость фотонов в веществе оказывается меньше c .

4. Масса фотона $m_\phi = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{\hbar\omega}{c^2}$.

5. Импульс фотона $p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}$.

Напомним, что согласно классической электромагнитной теории бегущая электромагнитная волна обладает импульсом \vec{p} , направленным вдоль волнового вектора \vec{k} и пропорциональным энергии волны: $p = \frac{\varepsilon}{c}$. Такое соотношение между энергией и импульсом выполняется и для элементарного кванта излучения – фотона: $p = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}$. Учитывая, что отношение ω/c равно волновому числу k , запишем: $\varepsilon = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Частота ω и волновой вектор \vec{k} характеризуют волновые свойства монохроматического излучения, а энергия ε и импульс \vec{p} – корпускулярные.

1.2. Волны де Бройля и их экспериментальное подтверждение

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул гипотезу, что корпускулярно-волновой дуализм носит универсальный характер. Итак, движению частицы массы m можно сопоставить волновой процесс с длиной волны де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/mv = 2\pi\hbar/p$, где импульс $\vec{p} = \frac{m_0\vec{v}}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$. Функцию, определяющую распространение свободных монохроматических волн и движение свободных частиц, можно записать как

$$\psi = Ae^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})}.$$

Свойства волн де Бройля. Приведем некоторые из них.

1. Фазовая скорость волн де Бройля определяется как

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v},$$

где m – релятивистская масса, v – скорость частицы. Поскольку скорость частицы всегда меньше скорости света, то фазовая скорость волн де Бройля всегда больше скорости света: $v_{\text{ф}} = \frac{c^2}{v} > c$.

2. Групповая скорость волн де Бройля определяется соотношениями

$$v_{\text{гр}} = d\omega/dk, \quad v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} = v.$$

Групповая скорость волн де Бройля совпадает со скоростью самой частицы, которая равна производной энергии по импульсу:

$$\frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = \frac{pc^2}{\sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}} = \frac{pc^2}{E} = \frac{pc^2}{mc^2} = \frac{p}{m} = v,$$

или

$$\frac{dE}{dp} = \frac{Fds}{dp} = \frac{\frac{dp}{dt} ds}{dp} = \frac{ds}{dt} = v.$$

Произведение фазовой скорости на групповую скорость даст $v_{\text{гр}} v_{\text{ф}} = c^2$.

На основании факта, что групповая скорость равна скорости частицы, некоторое время частицу считали образованием волн де Бройля. Иначе говоря, считалось, что волны первичны, а частицы являются их образованием (пакетами волн). Однако оказалось, что все не так просто. Во-первых, фазовая скорость волн де Бройля зависит от скорости частицы \vec{v} , т. е. от волнового числа k или от длины волны λ . Из-за дисперсии волн де Бройля «частица» получается нестабильной и за время $\sim 10^{-24}$ секунды расплывается, хотя из опытных данных известно, что частицы живут весьма долго. Во-вторых, если считать частицы волнами де Бройля, то тогда они должны испытывать дифракцию. При прохождении дифракционной решетки (или кристалла) волновой пакет разлагается на составляющие, что приводит к уничтожению частицы.

Доказательством существования волн де Бройля может служить только эксперимент. Самые яркие явления, характеризующие волны, – это интерференция и дифракция, где наблюдаемой величиной по сути дела является длина волны λ . Впервые такие эксперименты были поставлены с электронами.

Оценим возможные длины волн де Бройля в реальных условиях. Пусть электроны разгоняются в трубке и проходят разность потенциалов U (ограничимся нерелятивистским случаем). Тогда кинетическая энергия электрона равна $E = eU = \frac{1}{2}mv^2$, а импульс $p = \sqrt{2meU}$. Такой электрон обладает дли-

ной волны де Бройля $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}}$. Если длину вол-

ны измерять в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), а разность потенциалов в вольтах, то $\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U}}$. Итак, если элек-

трон прошел разность потенциалов $U = 10 \text{ В}$, то длина волны $\lambda \approx 3.9 \text{ \AA}$, если $U = 100 \text{ В}$, то $\lambda \approx 1.2 \text{ \AA}$, если $U = 200 \text{ В}$, то $\lambda \approx 0.86 \text{ \AA}$. При таких условиях длины

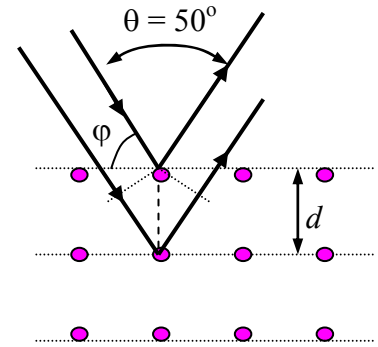


Рис. 1.1

волн электронов примерно такие же, как и для рентгеновского излучения, а эксперимент по дифракции этих электронов можно ставить как для рентгеновских лучей и в качестве дифракционной решетки использовать кристалл.

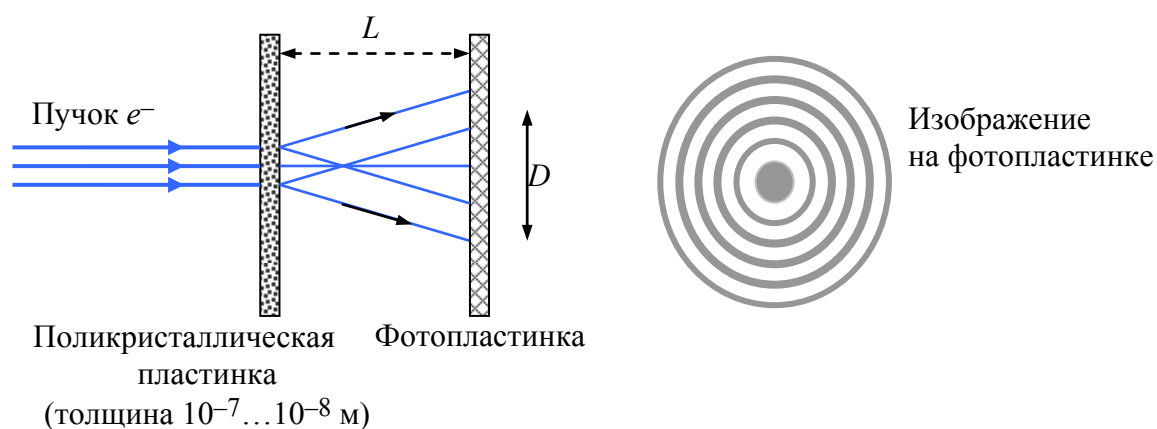


Рис. 1.2

В методе Дебая–Шеррера используют поликристаллические пленки (толщиной $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м) или порошки. Электроны ускоряются потенциалом $U \sim 17.5 \dots 56.5$ кВ, при этом волны де Бройля $\lambda \sim 0.92 \dots 0.52$ Å. Поликристалл – беспорядочно ориентированные кристаллики. При фиксированной длине волны λ среди множества кристалликов найдутся такие, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга $2d \sin \varphi = m\lambda$ (рис. 1.1). Совокупность кристалликов обладает симметрией вращения вокруг направления падающего пучка, вследствие чего на экране наблюдаются кольца (рис. 1.2). Зная диаметр колец D и расстояние до экрана L , можно найти расстояние между слоями кристаллической решетки d : $d \frac{D}{2L} = m\lambda$.

1.3. Статистическое толкование волн де Бройля и соотношение неопределенностей

Рассмотрим интерференционный опыт: пучок электронов падает на экран с двумя щелями (рис. 1.3). На некотором расстоянии от щелей на другом экране измеряется число электронов, попавших в различные точки экрана. Пучок может быть такой малой интенсивности, что электроны летят и падают на экран со щелями поочередно.

Прямые измерения с «единичными» электронами (пучками малой интенсивности) показали, что даже единичные электроны, когда взаимодействие между электронами не играет никакой роли, дают интерференционную картину. Отсюда напрашивается вывод: отдельные электроны обладают вол-

новыми свойствами. Если закрывать одну или другую щель, то на экране получим расширенное изображение щели (пунктир на рис. 1.3). Но когда на обе открытые щели падают одиночные электроны, то получим интерференционную картину. Однако *электрон не делится*: он проходит либо через одну щель, либо через другую. Если на фиксирующем экране поставить счетчик, то он срабатывает в определенном месте от «целого» электрона и никакой интерференции не будет видно. Просто следующий электрон будет зафиксирован в другом месте, последующий за ним снова в другом месте и т. д. Там же, где амплитуда волнового поля максимальна, электроны будут регистрироваться чаще и вероятность нахождения электрона максимальна.

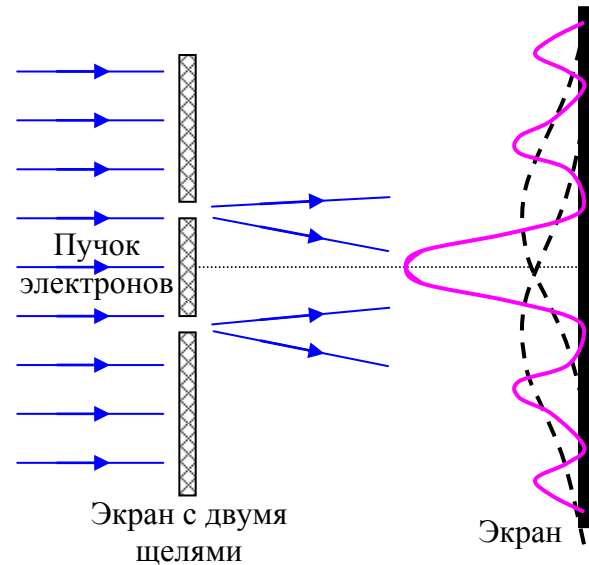


Рис. 1.3

Интерференции не будет видно. Просто следующий электрон будет зафиксирован в другом месте, последующий за ним снова в другом месте и т. д. Там же, где амплитуда волнового поля максимальна, электроны будут регистрироваться чаще и вероятность нахождения электрона максимальна.

Вероятность всегда связывают с *квадратом модуля амплитуды* волны $|A|^2$. Сама амплитуда имеет различные знаки («плюс», «минус»), и она является неудобной характеристикой для описания интенсивности поля. Исходя из этого, М. Борном была предложена статистическая интерпретация волн де Бройля. Волны де Бройля следует рассматривать как *волны вероятности*. Интенсивность волн де Бройля в данный момент времени и в данном месте определяет вероятность обнаружить частицу также в данное время и в данном месте, а интенсивность волн пропорциональна квадрату амплитуды.

Итак, при прохождении щелей однозначно определить, куда попадет электрон, невозможно. Можно лишь определить вероятность такого попадания. Пусть $\psi(\vec{r}, t)$ дает амплитуду волн де Бройля или, иначе говоря, $\psi(\vec{r}, t)$ – волновая функция, описывающая поведение частицы. Для свободной частицы, как уже упоминалось, – это плоская волна:

$$\psi(\vec{r}, t) = A \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})\right\}.$$

Тогда вероятность обнаружить частицу в каком-либо месте пространства

$$W \sim |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^* \psi.$$

Для свободной частицы получим вероятность, не зависящую от координат и от времени: $W \sim |A|^2$, т. е. в любом месте пространства нахождение частицы равновероятно. Если частица находится в силовом поле, то волновая функция частицы $\psi(\vec{r}, t)$ не является плоской волной, однако и в этом случае волновая функция даст амплитуду вероятности, причем можно записать:

$$dW \sim |\psi(\vec{r}, t)|^2 \text{ или } dW(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV,$$

где dW – вероятность обнаружить частицу в элементе объема dV . Плотность вероятности $\rho = dW/dV = |\psi(\vec{r}, t)|^2$.

Сама волновая функция – ненаблюдаемая величина, она определена с точностью до фазового множителя. Физический смысл связывается с квадратом ее модуля $\psi^* \psi$. Если частица существует, то она с достоверностью где-то находится, следовательно, должно выполняться *условие нормировки*

$$\int dW = \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1.$$

Отметим, что для случая свободной частицы волновые функции нормируют другим способом.

Соотношение неопределенностей. Свободная частица – нелокализованная частица, для которой плотность вероятности равна постоянной $|A|^2$. Частицу можно локализовать, если описывать ее пакетом волн. Рассмотрим волновой пакет частицы, локализованной по оси x (при этом амплитуда отлична от 0 на отрезке Δx):

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} a(k) \cos\{\omega(k)x - kx\} dk.$$

Это соотношение представляет собой разложение локализованной функции по волнам с определенной частотой. Рассмотрим пакет в начальный момент $t = 0$ и положим $a(k) = a(k_0) = \text{const}$ во всем интервале $(k_0 - \Delta k \dots k_0 + \Delta k)$. Тогда

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t = 0) &= a(k_0) \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \cos kx dk = a(k_0) \frac{\sin kx}{x} \Big|_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} = \\ &= \frac{a(k_0)}{x} (\sin(k_0 + \Delta k)x - \sin(k_0 - \Delta k)x) = \frac{2a(k_0)}{x} \sin \Delta kx \cos k_0x. \end{aligned}$$

Множитель перед косинусом дает медленно меняющуюся амплитуду, которая изображена на рис. 1.4. Основной максимум расположен около точки $x = 0$ между ближайшими к этой точке нулями, которые определяются как $\sin \Delta kx = 0$ и $\Delta kx = \pm\pi$. Отсюда следует, что раз-

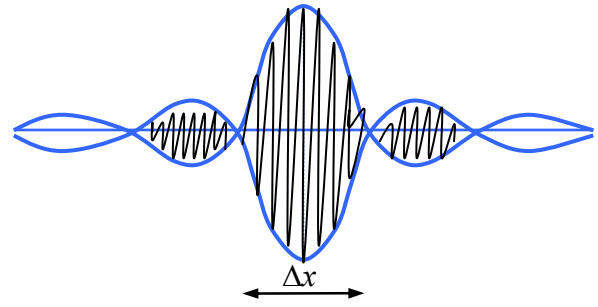


Рис. 1.4

мер области основной локализации $\Delta x = \frac{2\pi}{\Delta k}$, а $\Delta x \Delta k \geq 2\pi \geq 1$. Умножив последнее неравенство на постоянную Планка \hbar , получим *соотношение неопределенностей Гейзенберга* $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$, где Δp_x – неопределенность проекции импульса на ось x ; Δx – неопределенность координаты частицы. Их произведение не может быть меньше постоянной Планка \hbar . При рассмотрении конкретных примеров в правой части неравенства могут стоять различные значения, такие, как $\hbar = 2\pi\hbar$, $4\pi\hbar$ и т. д. Это зависит от определения неопределенностей Δx и Δp_x .

Итак, существует предел в точности одновременного измерения координаты и соответствующего компонента импульса. Таким образом, понятия траектории частицы не существует, что является следствием особой природы частиц микромира (корпускулярно-волновой дуализм). Отметим, что в то же время можно измерить одновременно координату x , например, и перпендикулярный компонент импульса, т. е. $\Delta x \Delta p_y = 0$. Из чуть измененного соотношения неопределенностей $\Delta x \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m}$ видно, что чем больше масса частицы, тем точнее мож-

но использовать понятие траектории. Из-за соотношения неопределенностей для координаты и импульса следует, что кинетическая и потенциальная энергии по отдельности определенного значения не имеют.

Рассмотрим, для примера, телеэкран, на котором фиксируются падающие электроны. Если $v_e \sim 10^5$ м/с, $\Delta v_x \sim 10^2$ м/с, то при $\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34}$ Дж · с,

$$m = 0.9 \cdot 10^{-30} \text{ кг } \Delta x \sim \frac{\hbar}{m \Delta v_x} \sim \frac{1.05 \cdot 10^{-27}}{10^4 \cdot 0.9 \cdot 10^{-27}} \sim 10^{-6} \text{ м}$$

и положение электрона на экране фиксируется с хорошей точностью.

Для электрона в атоме $v_e \sim 10^6$ м/с, а неопределенность координаты электрона по порядку значения совпадает с размером атома $\Delta x \sim 10^{-10}$ м. Тогда $\Delta v_e \sim \frac{\hbar}{m\Delta x} \sim 10^6$ м/с $\sim v_e$. Итак, скорость электрона на орбите совпадает с ее неопределенностью и говорить об орбите (траектории) электрона неправомерно.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

2.1. Уравнение Шредингера

Для того чтобы определить волновую функцию $\psi(\vec{r}, t)$, в общем случае используется основное уравнение нерелятивистской квантовой механики – *уравнение Шредингера* (1926). Оно не выводится, а вводится как новый принцип, который затем проверяется на эксперименте. Это уравнение удовлетворяет требованиям, вытекающим из самых общих физических соображений. Во-первых, оно должно быть линейным уравнением, так как должен выполняться принцип суперпозиции, во-вторых, содержать только фундаментальные константы, например e , m , \hbar .

Для свободной нерелятивистской частицы

$$E = p^2 / 2m.$$

С другой стороны, её волна де Бройля ($E = \hbar\omega$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$)

$$\psi(x, t) = A \exp[-i(\omega t - kx)] = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - px)\right].$$

Рассмотрим производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} &= A \left(-\frac{i}{\hbar} E\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} = -\frac{i}{\hbar} E \psi(x, t), \\ \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} &= \frac{i}{\hbar} p \psi(x, t); \quad \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x, t). \end{aligned}$$

Последнему выражению можно сопоставить следующее равенство:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}.$$

Это уравнение и является уравнением Шредингера для свободного одномерного движения.

Проделанная процедура не есть получение уравнения, а просто наводящие соображения для его написания. Обобщение на трехмерный случай (свободная частица $\psi = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})\right]$) тривиально:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t},$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}.$$

Исходя из того, что полная энергия частицы во внешнем поле

$$E = \frac{p^2}{2m} + u(\vec{r}, t),$$

получим

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t).$$

Если ввести оператор Гамильтона – *гамильтониан*:

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

то уравнение Шредингера примет вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (2.1)$$

В таком виде имеем *нестационарное* уравнение Шредингера – основное динамическое уравнение нерелятивистской волновой механики. Оно играет такую же важную роль, как уравнения Ньютона в классической механике и уравнения Максвелла в теории электромагнитного поля. Уравнение Шредингера описывает изменение во времени поведения микрообъектов, характеризуемых волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$.

В *стационарном* случае, когда гамильтониан не зависит от времени, можно разделить уравнение (2.1) на два уравнения – для координатной и временной частей волновой функции. Для этого подставим волновую функцию в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \varphi(t)$$

в уравнение Шредингера:

$$i\hbar \varphi'_t(t) \psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \cdot \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \varphi(t).$$

Поделив обе части уравнения на полную функцию Ψ , имеем

$$i\hbar \frac{\varphi'_t(t)}{\varphi(t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} + U(\vec{r}) = \text{const} = E.$$

Левая часть уравнения зависит только от времени t , а правая часть – только от пространственных координат. Поскольку это равенство справедливо при произвольных значениях независимых переменных, то обе части уравнения равны константе – *константе разделения*, которую обозначим через E . Итак, имеем два уравнения. Первое из них

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E \varphi(t)$$

имеет решение

$$\varphi(t) = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right).$$

Уравнение для координатной части волновой функции

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}),$$

или

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

называется *стационарным* уравнением Шредингера.

Полная волновая функция стационарного состояния имеет вид

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{r}),$$

где $\psi(r)$ – решение стационарного уравнения Шредингера. Плотность вероятности распределения $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ не зависит от времени, т. е. стационарна.

2.2. Операторы

Операторный метод – традиционная и основная формулировка квантовой механики. В квантовой механике любой динамической переменной, любой физической величине приводится в соответствие квантово-механический оператор.

Оператор \hat{F} – это правило, по которому любой выбранной функции φ приводится в соответствие другая функция f : $f = \hat{F} \varphi$.

Ранее уже упоминались операторы $\vec{\nabla}$, $\Delta = \nabla^2$, $\text{rot} \equiv [\nabla, \dots]$, $\text{div} \equiv (\nabla, \dots)$. При использовании операторов имеется договорное условие: оператор пишется всегда слева от функции, которая стоит справа от него, и оператор действует на все, что стоит справа от него (если нет ограничивающих скобок).

В квантовой механике применяются только *линейные* операторы, чтобы не нарушался принцип суперпозиции состояний. Свойство линейных операторов:

$$\hat{F}(C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) = C_1\hat{F}\varphi_1 + C_2\hat{F}\varphi_2,$$

где C_1, C_2 – произвольные постоянные.

Приведем основные операторы квантовой механики в координатном представлении.

1. Оператор *координаты* $\hat{x} = x$ является оператором умножения.
2. Оператор полной энергии (гамильтониан)

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

является суммой операторов кинетической энергии $\hat{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ и потенциальной энергии $\hat{U} = U(\vec{r})$.

3. Оператор *импульса*. Исходя из выражения для кинетической энергии $E_k = \frac{p^2}{2m}$, получим, что оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$.

Оператор проекции импульса на ось x : $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$.

4. Оператор *момента импульса*

$$\hat{l} = \hat{r} \times \hat{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}.$$

Перечислим основные действия с операторами

- 1) суперпозиция: $\hat{G}(C_1\varphi + C_2\psi) = C_1\hat{G}\varphi + C_2\hat{G}\psi$;
- 2) сумма операторов: $(\hat{G} + \hat{F})\psi = \hat{G}\psi + \hat{F}\psi$;
- 3) произведение операторов: $(\hat{G}\hat{F})\Psi = \hat{G}(\hat{F}\Psi)$.

Вообще говоря, операторы \hat{G} и \hat{F} некоммутативны, т. е. их последовательное действие не совпадает с последовательным обратным действием: $\hat{G}\hat{F}\psi \neq \hat{F}\hat{G}\psi$.

Можно определить *коммутатор* двух операторов: $[\hat{G}, \hat{F}] = \hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G}$ и *антикоммутатор*: $\{\hat{F}, \hat{G}\} = \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}$.

Если для двух операторов выполняется условие

$$\hat{G}\hat{F} = \hat{F}\hat{G}.$$

т. е. их коммутатор равен нулю, то говорят, что эти операторы *коммутируют*. Для того чтобы найти коммутатор, надо воздействовать им на произвольную функцию $\Psi(r)$. Например, не коммутируют операторы \hat{x} и \hat{p}_x , коммутатор которых $x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)(x\psi) = -i\hbar x\psi'_x + i\hbar(x\psi)'_x = i\hbar\psi$, $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Очевидно, что операторы \hat{y} и \hat{p}_x коммутируют, т. е. $[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$.

Собственные функции и собственные значения. В квантовой механике каждой физической величине сопоставляется оператор. Рассмотрим задачу определения собственных чисел f и g и собственных функций ϕ и ψ операторов \hat{F} и \hat{G} :

$$\begin{aligned}\hat{F}\phi_n &= f_n\phi_n; \\ \hat{G}\psi_n &= g_n\psi_n,\end{aligned}$$

где n – значок, соответствующий номеру решения. *Собственные функции* – это такие функции, которые под действием оператора \hat{G} переходят сами в себя и умножены на постоянное число g_n . Соответствующие значения g_n называются *собственными значениями* оператора \hat{G} . Собственные волновые функции описывают в квантовой механике такие состояния, в которых данная физическая величина g имеет определенное значение g_n . Иначе говоря, если частица (или система) находится в состоянии ψ_n , то ее физическая величина g в этом состоянии равна g_n и постоянна. Совокупность собственных значений g_n называется *спектром* оператора \hat{G} .

Спектр собственных значений может быть дискретным и непрерывным. Дискретный спектр g_n имеет место, если уравнение $\hat{G}\psi_n = g_n\psi_n$ имеет решение не при всех g_n , а только при определенных. Непрерывный или сплошной спектр g_n имеет место, когда это уравнение имеет решение при всех значениях g_n или хотя бы при всех g_n в некоторой области. Спектр собственных значений может быть смешанным, т. е. состоящим из дискретных и непрерывных значений g_n . Уравнение на собственные значения оператора координаты $\hat{x} = x$ в координатном представлении квантовой механики имеет решение при всех значениях координаты, т. е. x имеет сплошной спектр. Соб-

ственные функции оператора проекции импульса $\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$ находятся из уравнения $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p_x \psi$. Решения существуют при любых значениях p_x , т. е. оператор проекции импульса \hat{p}_x имеет *непрерывный* спектр.

Решения стационарного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ зависят от вида оператора потенциальной энергии $U(\vec{r})$. При этом можно получить как дискретный спектр (электрон в атоме водорода), так и непрерывный спектр (свободная частица).

2.3. Самосопряженные (эрмитовы) операторы и их свойства

Непосредственно измеряемые («наблюдаемые») физические величины вещественны, т. е. все собственные значения $\{g_n\}$ оператора \hat{G} должны быть вещественны. В результате измерения физической величины, описываемой оператором \hat{G} , получим:

- если физическая система (частица) находится в состоянии, описываемом собственной функцией ψ_n , то при измерении получим соответствующее собственное значение g_n ;
- если система (частица) описывается произвольной функцией ψ , то при измерении наблюдаемой, т. е. при действии оператора \hat{G} , получим линейную комбинацию из собственных значений g_n – некое среднее значение, которое тоже вещественно.

Введем понятие *транспонированного* оператора \hat{F}^T , который определяется из соотношения

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int (\hat{F}^T \psi_1^*) \psi_2 dV,$$

т. е. транспонированный оператор дает тот же результат, действуя на левую функцию, что и оператор \hat{F} , действуя на правую.

Самосопряженные операторы определяются следующим равенством:

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int \psi_2 (\hat{F}^+ \psi_1)^* dV = \int \psi_2 (\hat{F} \psi_1)^* dV,$$

где \hat{F}^+ – оператор, сопряженный оператору \hat{F} .

Если $\hat{F}^+ = \hat{F}$, то этот оператор называется *эрмитовым*, или *самосопряженным* оператором. Можно отметить, что действие оператора \hat{F} на правую

от него функцию совпадает с действием комплексно-сопряженного оператора на левую функцию:

$$\int \psi_1^* \hat{F} \psi_2 dV = \int \psi_2 (\hat{F} \psi_1)^* dV = \int \psi_2 \hat{F}^* \psi_1^* dV.$$

Таким образом, сопряженный оператор – это комплексно-сопряженный оператор от транспонированного оператора: $\hat{F}^+ = (\hat{F}^T)^*$.

Рассмотрим оператор дифференцирования $\hat{F} = \frac{d}{dx}$. Будем считать, что волновые функции на бесконечности равны нулю. Вычислим оператор, сопряженный оператору \hat{F} , с помощью интегрирования по частям:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d}{dx} \psi_2 dx = \psi_1^* \psi_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{d}{dx} \psi_1^* dx = 0 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(-\frac{d}{dx} \right) \psi_1^* dx.$$

Таким образом, оператор, сопряженный оператору $\hat{F} = d/dx$, равен $\hat{F}^+ = -d/dx$ и, следовательно, оператор $\hat{F} = d/dx$ не является эрмитовым. Очевидно, что оператор импульса $\hat{F} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p}_x$ – самосопряженный оператор:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx &= \psi_1^* (-i\hbar) \psi_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_1^* \right) dx = \\ &= 0 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_1 \right)^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 (\hat{p}_x \psi_1)^* dx. \end{aligned}$$

Оператор координаты $\hat{x} = x$ также эрмитов оператор.

Рассмотрим уравнения $\hat{F} \psi_n = \lambda_n \psi_n$ и $\hat{F}^* \psi_n^* = \lambda_n^* \psi_n^*$, откуда

$$\lambda_n = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_n dV = \lambda_n \int |\psi_n|^2 dV = \int \psi_n (\hat{F} \psi_n)^* dV = \lambda_n^*.$$

Данное равенство означает, что собственные значения эрмитова оператора вещественны.

Произведение двух эрмитовых коммутирующих операторов есть эрмитов оператор: $\hat{F}\hat{G} = \hat{F}^+\hat{G}^+ = (\hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+$.

Пусть имеем дискретный набор собственных значений и собственных функций эрмитова оператора \hat{F} (причем считаем, что нет вырождения, т. е. все волновые функции ψ_n разные для различных собственных значений λ_n):

$$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots; \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$$

В математике строго доказано, что набор собственных волновых функций эрмитова оператора образует полную систему *ортонормированных* волновых функций, т. е.

$$\int \psi_m^* \psi_n dV = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases} = \delta_{mn}.$$

В самом деле, для доказательства ортогональности рассмотрим два равенства

$$\begin{cases} \hat{F}\psi_n = \lambda_n \psi_n, \\ \hat{F}^* \psi_m^* = \lambda_m^* \psi_m^*. \end{cases}$$

Умножим слева первое уравнение на ψ_m^* , второе на ψ_n^* и проинтегрируем их. Вычтя второе уравнение из первого уравнения и с учетом, что \hat{F} – эрмитов оператор, $\lambda_m^* = \lambda_m$, получим:

$$\begin{aligned} 0 &= \int (\lambda_n - \lambda_m) \psi_m^* \psi_n dV, \\ (\lambda_n - \lambda_m) \int \psi_m^* \psi_n dV &= 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что если $\lambda_n \neq \lambda_m$, то $\int \psi_m^* \psi_n dV = 0$. *Полнота* набора означает, что любую функцию можно разложить в ряд по функциям ψ_n .

В случае, когда имеем вырождение, волновая функция берется в виде линейной комбинации $\psi_n = \alpha_{n_1} \psi_{n_1} + \alpha_{n_2} \psi_{n_2} + \alpha_{n_3} \psi_{n_3} + \dots$, где все волновые функции имеют одно и то же собственное значение $\hat{F}\psi_{n_i} = \lambda_n \psi_{n_i}$. При этом линейные комбинации можно сделать такими, что новые волновые функции будут ортонормированными.

Рассмотрим разложение произвольной функции в ряд по системе собственных функций самосопряженного линейного оператора $\Psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_n(\vec{r})$.

Коэффициенты разложения можно получить, умножив обе части выражения на ψ_k^* и интегрируя:

$$\begin{aligned} \int \Psi(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}) dV &= \int \sum_n C_n \psi_n(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}) dV = \\ &= \sum_n C_n \int \psi_k^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) dV = \sum_n C_n \delta_{kn} = C_k. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$C_k = \int \Psi(\vec{r}) \psi_k^*(\vec{r}) dV.$$

Квадрат коэффициента $|C_k^2|$ дает вероятность того, что в состоянии, описываемом $\Psi(\vec{r})$, присутствует примесь состояния ψ_k .

Если имеется непрерывный спектр значений, тогда волновую функцию раскладывают в интеграл:

$$\Psi(\vec{r}) = \int C(\lambda) \psi_\lambda(\vec{r}) d\lambda,$$

где коэффициенты определяются как

$$C(\lambda_1) = \int \psi_{\lambda_1}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dV.$$

Волновые функции непрерывного спектра нормируются на δ -функцию:

$$\int \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \psi_\lambda(\vec{r}) dV = \delta(\lambda' - \lambda).$$

Свойства δ -функции. Функция $\delta(x - a)$ везде равна нулю за исключением точки $x = a$, где она обращается в бесконечность:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0, & x \neq a; \\ \infty, & x = a \end{cases} \quad \text{или} \quad \delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0; \\ \infty, & x = 0. \end{cases}$$

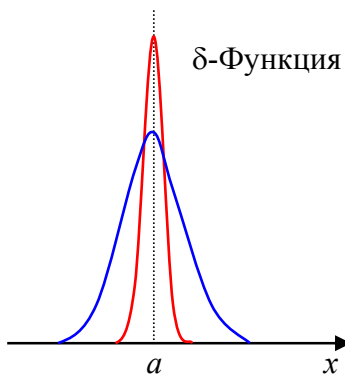


Рис. 2.1

Интеграл от δ -функции равен единице (бесконечность с мощностью, равной 1):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) dx = 1 \quad \text{или} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Геометрически δ -функцию можно рассматривать как предел максимума, стремящегося к бесконечности в точке a и сохраняющего площадь под кривой, равной единице (рис. 2.1). Важное свойство δ -функции состоит в том, что она «вырезает» из функции в подынтегральном

выражении значение этой функции в точке a : $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \delta(x - a) dx = \Psi(a)$.

Последнее условие и нормировка позволяет получать коэффициенты $C(\lambda)$.

2.4. Вычисление средних значений. Обозначения Дирака

Поскольку вероятность найти частицу в элементе объема dV равна $dW = \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) dV$, то можно определить средние значения различных физических величин. Напомним, что среднее значение, например координаты, определяется выражением $\langle x \rangle = \int x dW = \int \rho(x) x dx$, где вероятность значения

dW определяется через плотность вероятности $dW = \rho(x) dx$. Аналогично получим выражение для средних значений координаты в состоянии, определяемой волновой функцией $\Psi(x)$:

$$\langle x \rangle = \frac{\int \Psi^*(x) x \Psi(x) dx}{\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx}.$$

Если волновая функция $\Psi(x)$ уже нормирована, то среднее значение координаты $\langle x \rangle = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx$.

Выражение для среднего значения любого оператора \hat{F} имеет вид

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) \hat{F} \Psi(\vec{r}) dV. \quad (2.2)$$

Волновую функцию $\Psi(x)$ можно разложить по собственным функциям оператора \hat{F} ($\hat{F}\psi_n = \lambda_n \psi_n$). Тогда

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= \int \sum_n C_n^* \psi_n^* \cdot \hat{F} \cdot \sum_m C_m \psi_m dV = \sum_{n,m} C_n^* C_m \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dV = \\ &= \sum_{n,m} C_n^* C_m \lambda_m \int \psi_n^* \psi_m dV = \sum_{n,m} \lambda_m C_n^* C_m \delta_{nm} = \sum_n \lambda_n |C_n|^2. \end{aligned}$$

Таким образом, среднее значение оператора \hat{F} определяется суммой собственных значений этого оператора, взятых с весовыми множителями $|C_n|^2$, определяющими вероятность реализации данного собственного состояния n в волновой функции $\Psi(x)$.

Для того чтобы сделать запись квантово-механических выражений более компактной, удобно ввести *обозначения Дирака*, которыми будем часто пользоваться в дальнейшем:

- для волновой функции вводятся обозначения:

$$\Psi(r) = |\Psi\rangle, \quad \Psi^*(r) = \langle \Psi|, \quad \Psi_n(r) = |n\rangle, \quad \Psi_n^*(r) = \langle n|;$$

- для матричного элемента оператора

$$\hat{V} - \hat{V}_{nm} = \int \Psi_n^*(r) \hat{V} \Psi_m^*(r) dV = \langle n | \hat{V} | m \rangle;$$

- ортонормируемость записывается как $\int \Psi_n^*(r) \Psi_m^*(r) dV = \langle n | m \rangle = \delta_{nm}$;

- эрмитовость означает, что $\langle n | \hat{V} | m \rangle = (\langle m | \hat{V} | n \rangle)^*$;

- полнота системы функций записывается в виде $\sum |n\rangle \langle n| = 1$.

В этих обозначениях выражения для разложения волновой функции и среднего значения оператора (2.2) значительно упрощаются:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad \langle \hat{F} \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle.$$

2.5. Дифференцирование операторов по времени

Запишем условие равенства среднего значения производной оператора по времени производной от среднего значения:

$$\left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{A}}{dt} \right| \Psi \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle.$$

Используя нестационарное уравнение Шредингера, получим

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi | \hat{A} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \hat{A} | \frac{\partial}{\partial t} \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \right| \Psi \right\rangle.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}].$$

Если оператор физической величины не зависит явно от времени, то

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}].$$

Отсюда следует, что среднее значение производной оператора, коммутирующего с гамильтонианом, равно нулю. Такие величины называются *сохраняющимися* величинами. Очевидно, что сохраняющейся величиной является полная энергия системы, поскольку гамильтониан всегда коммутирует сам с собой. Поэтому для того чтобы среднее значение физической величины сохранялось, необходима коммутация квантового оператора данной величины с гамильтонианом.

3. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА В ОДНОМ ИЗМЕРЕНИИ

3.1. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками

Рассмотрим один из простейших случаев движения частицы вдоль оси x , когда одномерный потенциал $U = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a; \\ \infty, & x > a, x < 0. \end{cases}$

Стационарное уравнение Шредингера $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \Psi = E \Psi$ для области внутри ямы примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi. \quad (3.1)$$

Преобразуем уравнение (3.1) к виду

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0, \quad \Psi'' + k^2\Psi = 0. \quad (3.2)$$

В (3.2) введем волновое число k :

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (3.3)$$

Поскольку вне «ямы» потенциальная энергия равна бесконечности, можно ввести «естественные» граничные условия:

$$\Psi(0) = \Psi(a) = 0.$$

Общее решение уравнения (3.3) удобно представить в виде

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx.$$

$\Psi(0) = 0$ при $x = 0$, откуда следует, что коэффициент $B = 0$. При $x = a$ $\Psi(a) = A \sin ka = 0$, $\sin ka = 0$, $ka = \pm n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$ (для значения $n = 0$ волновая функция тождественно обращается в ноль).

Из (3.3) также следует, что

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma}.$$

Тем самым получено условие квантования уровней энергии в потенциальной яме с бесконечными стенками, поскольку отличные от нуля решения имеются только для целых чисел n . Окончательно решение уравнения (3.2)

имеет вид $\Psi_n = A \sin \frac{n\pi}{a} x$. Эти функции являются собственными функциями

гамильтониана при данных граничных условиях. Постоянную A находим из

нормировки: $\int_0^a |\Psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \left(\frac{n\pi}{a} x \right) dx = A^2 \frac{1}{2} = 1$. Отсюда $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$.

Замечание об импульсе. Внутри ямы гамильтониан $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ и, казалось бы, что имеет-

ся коммутатор оператора импульса с гамильтонианом, равным нулю: $[\hat{p}, \hat{H}] = \left[\hat{p}, \frac{\hat{p}^2}{2m} \right] = 0$,

при этом получается, что энергия E и импульс p одновременно измеримы. Однако это не так. Собственная волновая функция импульса $\psi_p = C \exp(ipx/\hbar)$ граничным условиям не удовлетворяет. Импульс только по модулю имеет постоянное значение, но сам импульс p определенного значения не имеет.

В окончательном виде собственные функции и энергии записать как

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right);$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2. \quad (3.4)$$

Из (3.4) легко построить графики энергии, волновых функций и плотности вероятности для различных значений n (рис. 3.1). При $n = 1$ имеем низшее

(основное) значение энергии частицы: $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

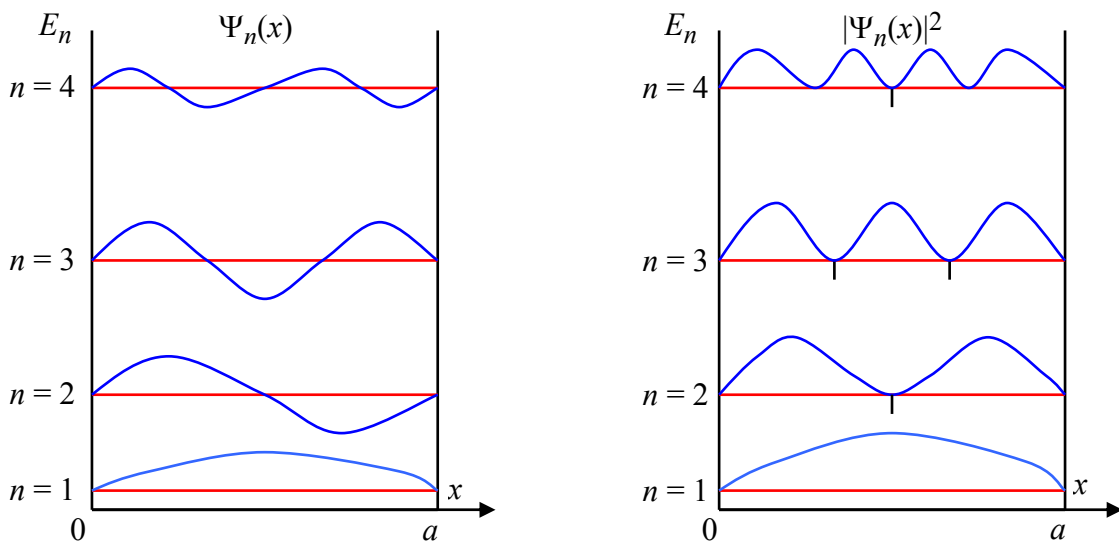


Рис. 3.1

Расстояния между соседними уровнями

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2n+1).$$

Оценим расстояние между уровнями для нескольких случаев.

1. Атомы или молекулы находятся в сосуде с размерами $a \sim 10^{-2}$ м. Масса молекулы $m \sim 10^{-26}$ кг. Энергии квантованы, но расстояние между уровнями энергии

$$\Delta E_n \sim \frac{(3.14)^2 \cdot (1.05)^2 10^{-54}}{1 \cdot 10^{-23}} n \sim 10^{-30} n$$

чрезвычайно мало. Для существующих приборов они представляют практически сплошной спектр и дискретность уровней на движении молекул в таком сосуде никак не сказывается.

2. В металле свободные или валентные электроны находятся в «потенциальной яме», размеры которой пусть также порядка $a \sim 10^{-2}$ м. Расстояния между уровнями при массе электронов $m \sim 10^{-30}$ кг

$$\Delta E_n \sim 10^{-26} n = 10^{-14} n$$

и дискретность уровней на движении электронов в металле по-прежнему не сказывается.

3. Для электронов, находящихся в яме с размерами порядка размеров атома $a \sim 10^{-10}$ м, расстояние между уровнями весьма существенно:

$$\Delta E_n \sim 10^{-10} n = 10^2 n.$$

Рассмотрим теперь 3-мерную прямоугольную яму с бесконечными стенками. Пусть размеры ямы равны a, b, c . Внутри ямы потенциальная энергия равна нулю: $U = 0$ при $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c$. На границах $U = \infty$. Движение частицы в яме происходит независимо вдоль осей x, y и z . Тогда волновая функция может быть представлена в виде произведения функций:

$$\Psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x \cdot \sin \frac{n_2 \pi}{b} y \cdot \sin \frac{n_3 \pi}{c} z.$$

При этом энергия равна сумме энергий движений по всем трем осям:

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \text{ при } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

Когда размеры ямы a, b, c либо соизмеримы, либо $a = b$ ($b = c$), либо $a = b = c$, возникают *вырожденные* уровни энергии, тогда одному и тому же значению энергии соответствуют несколько состояний, описываемых различными функциями.

3.2. Одномерная потенциальная яма с конечными стенками

Рассмотрим одномерную прямоугольную яму со стенками конечной высоты (рис. 3.2).

Выберем начало координат на дне ямы симметрично относительно стенок:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}; \\ U_0, & x > \frac{a}{2}, x < -\frac{a}{2}. \end{cases}$$

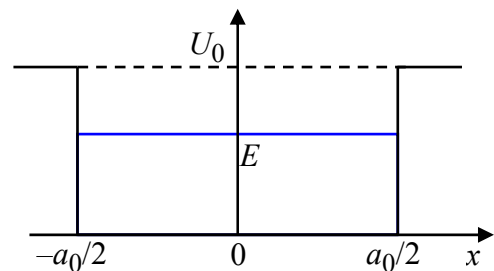


Рис. 3.2

Найдем сначала решения уравнения Шредингера внутри и вне ямы. Для получения общего решения необходимо «сшить» эти ре-

шения на ее границе. При энергии частицы $E > U_0$ имеем непрерывный спектр энергий, частица пролетает над ямой и может иметь любую энергию. В самом деле, внутри ямы имеем уравнение $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0$. Введя $k'_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$, запишем решение в этой области: $\psi(x) = A_1 \cos k'_0 x + B_1 \sin k'_0 x$. Вне ямы имеем уравнение $\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0) \psi = 0$. Введя волновое число $k_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0)}$, получим решение вне ямы: $\psi(x) = A \cos k_0 x + B \sin k_0 x$. Сшив эти решения на границе, получим, что любые энергии частицы разрешены. Таким образом, имеем сплошной спектр при $E > U_0$.

Рассмотрим подробнее случай, когда энергия частицы $E < U_0$. В этом случае получим дискретный спектр связанных состояний для двух областей:

$$|x| < a/2, \quad \psi'' + k^2 \psi = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (3.5)$$

$$|x| > a/2, \quad \psi'' - \alpha^2 \psi = 0, \quad \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) = \kappa^2 - k^2. \quad (3.6)$$

Введем *оператор четности* с помощью соотношения $\hat{P}\psi(x) = \lambda\psi(-x)$. Собственные числа оператора четности могут быть получены, если повторно подействовать им на исходную волновую функцию. Тогда получим, что $\hat{P}\hat{P}\psi(x) = \lambda^2\psi(x) = \psi(x)$. Таким образом, значения собственных чисел $\lambda = \pm 1$. Для значения $\lambda = 1$ получим «четное» состояние, а для $\lambda = -1$ имеем «нечетное» состояние. Поскольку $U(x) = U(-x)$, то оператор четности коммутирует с гамильтонианом рассматриваемой задачи:

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0. \quad (3.7)$$

Из (3.7) следует, что все собственные функции гамильтониана имеют определенную четность. Рассмотрим эти состояния поочередно.

Нечетные состояния. Запишем решения уравнений (3.5) и (3.6) для нечетных состояний:

$$\psi_{<} = A \sin kx; \quad \psi_{>} = \begin{cases} C \exp(-\alpha x), & x > a/2; \\ -C \exp(\alpha x), & x < -a/2. \end{cases}$$

На рис. 3.3 представлен схематический вид нечетной волновой функции в прямоугольной яме конечной глубины. Из рисунка видно, что частица проникает вне области ямы; при этом глубина проникновения частицы под барьер $L \sim 1/\alpha$.

Из условий непрерывности волновой функции и её производной на границе $x = a/2$ следует

$$\begin{cases} A \sin \frac{ka}{2} = C \exp\left(-\frac{\alpha a}{2}\right), \\ kA \cos \frac{ka}{2} = -\alpha C \exp\left(-\frac{\alpha a}{2}\right). \end{cases}$$

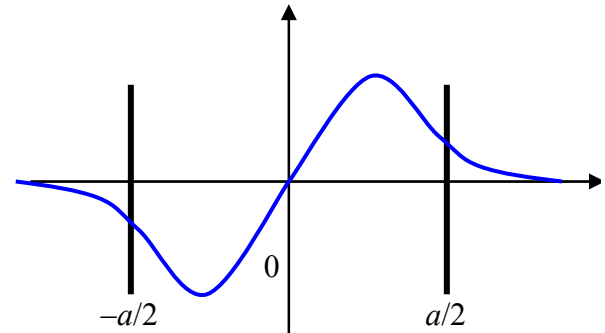


Рис. 3.3

Делением верхнего уравнения на нижнее получим, что

$$\operatorname{tg} \frac{ka}{2} = -\frac{k}{\alpha}. \quad (3.8)$$

Трансцендентное уравнение определяет энергии разрешенных состояний. То же самое уравнение получим в силу симметрии из граничного условия при $x = -a/2$. Введем обозначение $t = \frac{ka}{2}$, тогда для правой части (3.8) получим

$$\frac{k}{\alpha} = \frac{t}{\left(\frac{a\alpha}{2}\right)} = \frac{t}{\sqrt{\left(\frac{\kappa a}{2}\right)^2 - \left(\frac{ka}{2}\right)^2}} = \frac{t}{\sqrt{\tau^2 - t^2}},$$

где введен параметр мощности ямы $\tau = \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{mU_0}{2}}$.

Для определения спектра надо решить трансцендентное уравнение

$$\operatorname{tg} t = -\frac{t}{\sqrt{\tau^2 - t^2}}.$$

Рассмотрим решение этого уравнения графически (рис. 3.4), для чего построим отдельно его правую и левую части. Точки пересечения дают корни этого уравнения. Из рис. 3.4 видно, что решения имеются не при всех τ . Чем больше мощность ямы τ , тем больше корней уравнения (больше уровней энергии). При уменьшении τ число корней уменьшается, а при мощности $\tau < \pi/2$, т. е. при

$$mU_0 a^2 < 2 \frac{\pi^2}{4} \hbar^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2},$$

корней, соответствующих нечетным состояниям, вообще не существует. Напомним, что $t_0 = 0$ и $E_0 = 0$ корнями не являются, так как при этом решение внутри ямы есть $\psi_< = Ax$, но оно не удовлетворяет граничным условиям.

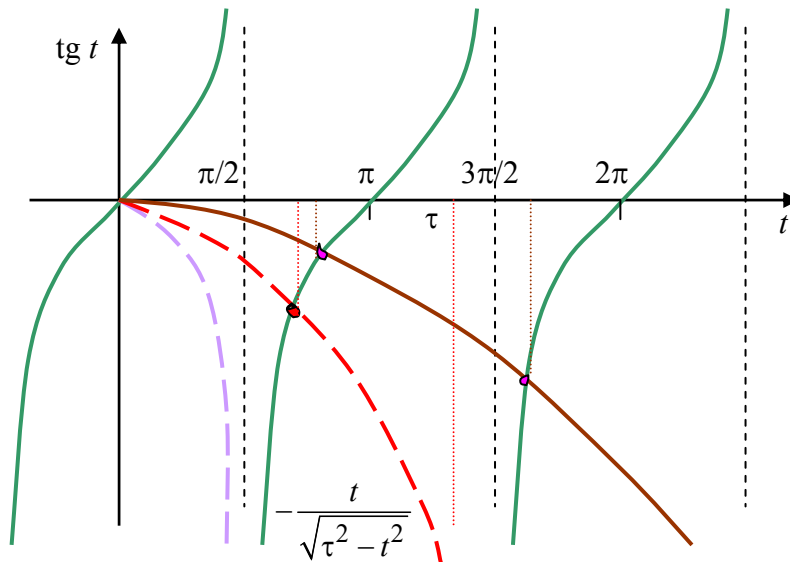


Рис. 3.4

Итак, для *нечетных* состояний получим:

- при мощности ямы $\tau < \pi/2$ дискретных состояний не существует;
- при мощности ямы $\pi/2 < \tau < 3\pi/2$ существует одно нечетное состояние;
- при мощности ямы $3\pi/2 < \tau < 5\pi/2$ существуют два нечетных состояния и т. д.

Четные состояния. Запишем теперь решения для четных состояний:

$$\begin{cases} \psi_{<} = B \cos kx; \\ \psi_{>} = D \exp(-\alpha|x|). \end{cases}$$

На границе ямы при $x = a/2$ имеем:

$$\begin{cases} B \cos \frac{ka}{2} = D \exp\left(-\frac{\alpha a}{2}\right); \\ -kB \sin \frac{ka}{2} = -\alpha D \exp\left(-\frac{\alpha a}{2}\right), \end{cases}$$

откуда получим новое трансцендентное уравнение:

$$\operatorname{tg} \frac{ka}{2} = \frac{\alpha}{k} \quad \operatorname{tg} t = \frac{\sqrt{\tau^2 - t^2}}{t}. \quad (3.9)$$

В силу симметрии то же уравнение дает граничные условия при $x = -a/2$. Из графического решения этого уравнения (рис. 3.5) видно, что при всех возможных значениях параметра τ хоть одно решение есть всегда. Чем больше τ , тем больше четных решений.

Итак, при мощности ямы $\tau < \pi$ получим одно четное решение, при мощности $\pi < \tau < 2\pi$ – два четных решения и т. д.

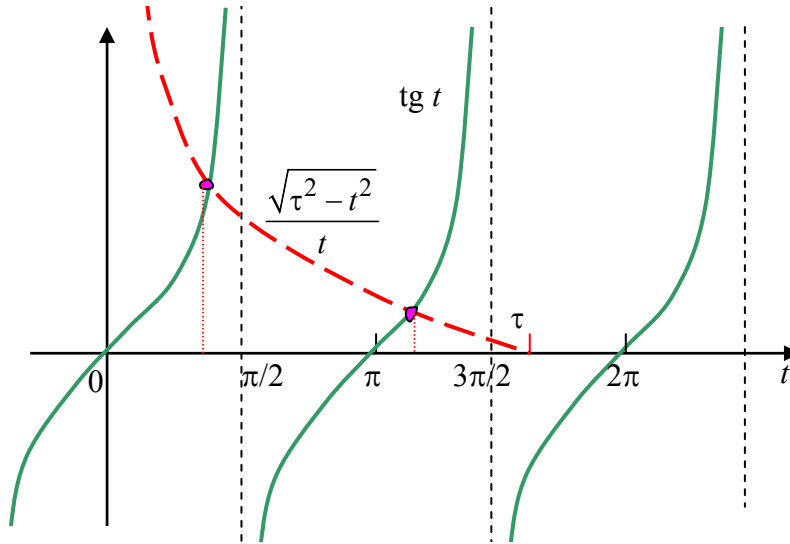


Рис. 3.5

Рассмотрим теперь «мелкую» яму, для которой $\tau \ll 1$. Для такой ямы достаточно легко найти энергию единственного четного состояния ($t \leq \tau \ll 1$).

Из (3.9) следует, что $\operatorname{tg} t \approx t = \sqrt{\tau^2 - t^2} / t$. Решив это уравнение, получим

$t^2 = \tau^2 - t^4 \approx \tau^2 - t^4$. С учетом, что $t = \frac{ka}{2}$ и $\tau = \frac{a}{\hbar} \sqrt{\frac{mU_0}{2}}$, запишем для квадрата волнового числа

$$k^2 = \frac{4}{a^2} t^2 \approx \frac{4}{a^2} \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{mU_0}{2} \left(1 - \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{mU_0}{2} \right) = \frac{2mU_0}{\hbar^2} \left(1 - \frac{a^2}{\hbar^2} \frac{mU_0}{2} \right),$$

а для энергии

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2m}{\hbar^2} U_0 \left(1 - \frac{ma^2}{2\hbar^2} U_0 \right) = U_0 \left(1 - \frac{ma^2}{2\hbar^2} U_0 \right).$$

Первый (четный) уровень энергии находится теперь у самого «верха» ямы.

В одномерной яме с конечными стенками всегда существует хотя бы одно связанное состояние. При малых глубине и ширине (мощности) ямы в ней имеется только один четный уровень. С увеличением U_0 и a мощность ямы растет и появляются новые уровни при прохождении параметром τ значений

$\tau = \frac{\pi}{2} n$, где n – целое число. Четные и нечетные уровни появляются по очереди, причем вначале четные. Качественное поведение волновых функции низших состояний показано на рис. 3.6. Возведя в квадрат эти волновые функции, получим плотность вероятности нахождения частицы при данной координате.

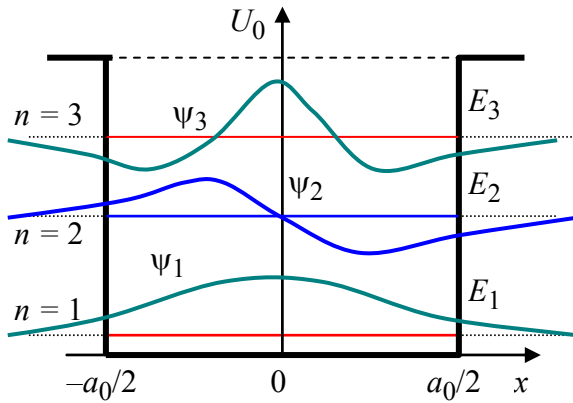


Рис. 3.6

В одномерной потенциальной яме хотя бы один уровень существует *всегда*, но это не так для *трехмерной* потенциальной ямы. Для нее существование хотя бы одного уровня зависит от «мощности» потенциальной ямы: $a^2 U_0$, где U_0 – глубина ямы, а a – ее размер. При малых мощностях ямы энергия частицы тоже должна быть малой, т. е. частица имеет большую волну де Бройля, и она как бы не «помещается» внутри ямы.

3.3. Потенциальные барьеры

Одномерный потенциальный барьер. Определяется зависимостью потенциальной энергии от координаты $U = U(x)$ (рис. 3.7). Если на каком-то участке координаты x потенциальная энергия возрастает (или падает), то говорят об одномерной потенциальной ступеньке.

Рассмотрим задачу, когда на одномерную потенциальную ступеньку налетает частица. Если выполняется условие, что размер области изменения потенциальной энергии Δx мал по сравнению с

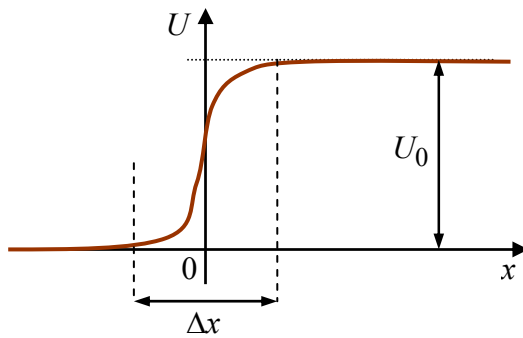


Рис. 3.7

волной де Бройля частицы $\Delta x \leq \frac{2\pi\hbar}{mv}$, то тогда барьер можно считать прямоугольным,

для которого $U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ U_0, & x \geq 0. \end{cases}$

В классическом случае, если энергия налетающей частицы $E < U_0$, то частица с достоверностью отражается и в правую область не проникает. Если ее энергия $E > U_0$, тогда частица с достоверностью проходит над барьером и в правой области она движется с меньшей скоростью $v = \frac{2}{m} \sqrt{E - U_0}$.

В рамках квантового механического рассмотрения решается уравнение Шредингера в области до порога ($x < 0$) и после порога ($x > 0$), а затем решения «сшиваются» на границе ($x = 0$).

Прямоугольный потенциальный барьер. Пусть на прямоугольный потенциальный барьер (рис. 3.8) слева падает поток частиц с полной энергией $E < U_0$, меньшей величины барьера.

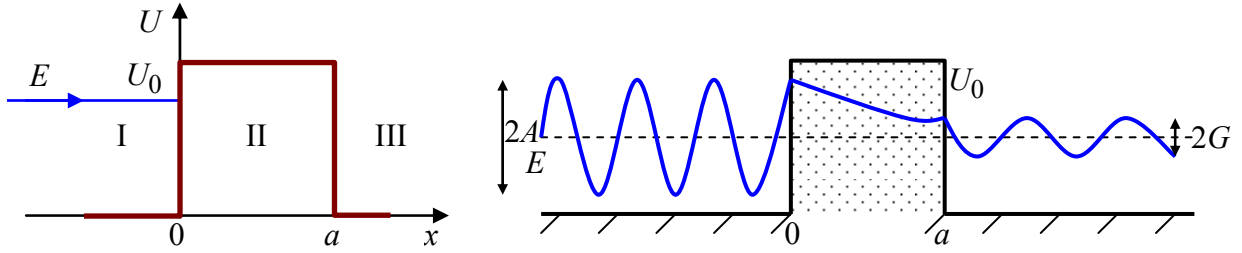


Рис. 3.8

Потенциальная энергия

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ U_0, & 0 \leq x \leq a; \\ 0, & x > a. \end{cases}$$

Разобьем пространство на три части: I, II и III. В I и III областях имеем уравнение Шредингера для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi; \quad \psi'' + k^2\psi = 0; \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}.$$

Его решения:

- I область: $\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$;
- III область: $\psi(x) = G \exp(ikx)$.

Во II области имеем:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0\psi = E\psi; \quad \psi'' - \alpha^2\psi = 0; \quad \alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}.$$

Соответствующее решение под барьером

$$\psi(x) = C \exp(\alpha x) + D \exp(-\alpha x).$$

Волна $\exp(ikx)$ движется в положительном направлении оси x , а волна $\exp(-ikx)$ – в обратном. В III области волна в обратном направлении оси x отсутствует, так как из бесконечности нет потока частиц. Окончательно,

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), & x < 0; \\ C \exp(\alpha x) + D \exp(-\alpha x), & 0 \leq x \leq a; \\ G \exp(ikx), & x > a. \end{cases}$$

На границах полная волновая функция и ее первая производная непрерывны. Эти граничные условия дают систему уравнений для определения коэффициентов A, B, C, D и G :

- при $x = 0$

$$\begin{cases} A + B = C + D, \\ ik(A - B) = \alpha(C - D); \end{cases} \quad (3.10)$$

- при $x = a$

$$\begin{cases} C \exp(\alpha a) + D \exp(-\alpha a) = G \exp(ika), \\ \alpha(C \exp(\alpha a) - D \exp(-\alpha a)) = ikG \exp(ika). \end{cases} \quad (3.11)$$

Введем коэффициенты отражения и прохождения как отношение плотностей потока

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi).$$

Поток вправо в I области определяется волной, распространяющейся вдоль оси x , $\psi_1 = A \exp(ikx)$. Поэтому

$$j_1 = \frac{i\hbar}{2m} (A^2 \exp(ikx)(-ik) \exp(-ikx) - A^2 \exp(-ikx)(ik) \exp(ikx)) = \frac{\hbar k}{m} A^2.$$

Поток влево в I области определяется волной $\psi_2 = B \exp(-ikx)$, а

$$j_2 = \frac{i\hbar}{2m} ikB^2 = -\frac{\hbar k}{m} B^2.$$

Коэффициент *отражения* определится как $R = \left| \frac{j_2}{j_1} \right| = \left| \frac{B}{A} \right|^2$.

Коэффициент *прохождения* (поток пройденной волны определяется волной $\psi = G \exp(ik_3x)$, $k_3 = k_1$):

$$T = \left| \frac{j_3}{j_1} \right| = \left| \frac{k_3 G^2}{k_1 A^2} \right| = \left| \frac{G}{A} \right|^2.$$

В первой паре уравнений (3.10) сложим два уравнения, избавляясь от коэффициента B :

$$2A = -i \frac{\alpha}{k} (C - D) + C + D = C \left(1 - i \frac{\alpha}{k} \right) + D \left(1 + i \frac{\alpha}{k} \right).$$

Во второй паре уравнений (3.11) делим на α второе уравнение, затем последовательными сложением и вычитанием получим следующие два соотношения:

$$2C e^{\alpha a} = G e^{ika} \left(1 + i \frac{k}{\alpha} \right), \quad 2D e^{-\alpha a} = G e^{ika} \left(1 - i \frac{k}{\alpha} \right).$$

Выразив отсюда $2C$ и $2D$ и подставив их в предыдущее уравнение, имеем

$$4A = \left(1 - i \frac{\alpha}{k} \right) \left(1 + i \frac{\alpha}{k} \right) G e^{ika - \alpha a} + \left(1 + i \frac{\alpha}{k} \right) \left(1 - i \frac{\alpha}{k} \right) G e^{ika + \alpha a}.$$

Раскрыв скобки, получим

$$4A = 2Ge^{ika} (e^{\alpha a} + e^{-\alpha a}) + iGe^{ika} \left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha} \right) (e^{\alpha a} - e^{-\alpha a}).$$

Введем гиперболический косинус и гиперболический синус:

$$\operatorname{ch} \alpha a = \frac{1}{2}(e^{\alpha a} + e^{-\alpha a}), \quad \operatorname{sh} \alpha a = \frac{1}{2}(e^{\alpha a} - e^{-\alpha a}).$$

Для них выполняется теорема Пифагора: $\operatorname{ch}^2 \alpha a - \operatorname{sh}^2 \alpha a = 1$. Тогда

$$2A = 2Ge^{ika} \operatorname{ch} \alpha a + iGe^{ika} \left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha} \right) \operatorname{sh} \alpha a,$$

$$4A^2 = G^2 \left[4\operatorname{ch}^2 \alpha a + \left(\frac{\alpha}{k} - \frac{k}{\alpha} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a \right].$$

Теперь, раскрыв скобки, и с учетом теоремы Пифагора получим для отношения квадратов:

$$\frac{G^2}{A^2} = \frac{4}{4 + \left(\frac{\alpha}{k} + \frac{k}{\alpha} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a} = \frac{4 \frac{\alpha^2}{k^2}}{\left(1 + \frac{\alpha^2}{k^2} \right)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a + 4 \frac{\alpha^2}{k^2}},$$

$$T = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{k} \right)^2}{\left(1 + \alpha^2/k^2 \right)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a + 4 \alpha^2/k^2} = \frac{1}{1 + \frac{\left(1 + \alpha^2/k^2 \right)^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a}{4 \alpha^2/k^2}}.$$

Здесь $\frac{\alpha}{k} = \sqrt{\frac{U_0 - E}{E}} = \sqrt{\frac{U_0}{E} - 1}$.

Результирующее выражение для коэффициента прохождения имеет вид

$$T = \frac{1}{1 + \frac{U_0^2 \operatorname{sh}^2 \alpha a}{4E(U_0 - E)}}.$$

Исследование коэффициентов прохождения и отражения. Состояние, при котором коэффициент прохождения не равен нулю при полной энергии частицы, меньшей потенциального барьера $E < U_0$, называется *туннельным эффектом*. В классической физике ничего подобного нет, туннельный эффект – это чисто квантовый эффект.

При условии $\alpha a \gg 1$ для коэффициента прохождения T можно получить:

$$T \approx \frac{4(\alpha/k)^2 \cdot 2^2}{(1 + \alpha^2/k^2)^2 \exp(2\alpha a)} = \frac{16(\alpha/k)^2}{(1 + \alpha^2/k^2)^2} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} a \sqrt{2m(U_0 - E)}\right),$$

или $T \sim \exp\left(-\frac{2}{\hbar} a \sqrt{2m(U_0 - E)}\right)$.

Коэффициент отражения определяется соотношением $R = \left|\frac{B}{A}\right|^2$. Подставив сюда решения системы уравнений (3.10), (3.11), получим

$$R = \frac{\frac{(k^2 + \alpha^2)^2}{4k^2\alpha^2} \text{sh}^2 \alpha a}{1 + \frac{(k^2 + \alpha^2)^2}{4k^2\alpha^2} \text{sh}^2 \alpha a} = \frac{\frac{U_0^2 \text{sh}^2 \alpha a}{4E(U_0 - E)}}{1 + \frac{U_0^2 \text{sh}^2 \alpha a}{4E(U_0 - E)}}.$$

Как и должно следовать из закона сохранения вероятности, $R + T = 1$.

Случай $E > U_0$. Решение здесь получается тем же путем, как и ранее, только в области II имеем решение, описывающее движение свободной частицы с $\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)}$. В итоге получим те же формулы для коэффициентов прохождения и отражения, только α сменим на $i\alpha$ и sh на $-i\sin$:

$$T = \frac{4(\alpha/k)^2}{\left[1 - (\alpha/k)^2\right]^2 \sin^2 \alpha a + 4(\alpha/k)^2} = \frac{1}{1 + \frac{\left[1 - (\alpha/k)^2\right]^2 \sin^2 \alpha a}{4(\alpha/k)^2}},$$

$$R = \frac{\left[1 - (\alpha/k)^2\right]^2 \sin^2 \alpha a}{\left[1 - (\alpha/k)^2\right]^2 \sin^2 \alpha a + 4(\alpha/k)^2}.$$

В общем случае имеем коэффициент отражения, не равный нулю: $R \neq 0$ (и $T < 1$), т. е. частица может отразиться от барьера и при энергии, превышающей величину барьера, когда по классической механике частица проходит с достоверностью над барьером.

Однако есть характерные энергии, когда коэффициент отражения равен 0, а коэффициент прохождения равен 1:

$$\sin \alpha a = 1 \Rightarrow \alpha a = n\pi \Rightarrow \alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0);$$

$$E_n = U_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2.$$

При таких энергиях частица пролетает над барьером с достоверностью и при квантовом рассмотрении. Заметим, что при этом целое число полуволен де Бройля укладывается на барьере, чему соответствует условие $\alpha a = n\pi$.

Аналогичное решение для коэффициентов прохождения и отражения получим для барьера в виде прямоугольной ямы, при этом меняется только U_0 на $-U_0$.

Отметим, что в общем случае коэффициент отражения не равен нулю. Коэффициент прохождения обращается в единицу только для тех энергий, при которых на размере ямы укладывается целое число полуволен де Бройля.

Барьер произвольной формы.

Если барьер $U = U(x)$ имеет произвольную форму (рис. 3.9), то задачу о прохождении частицы можно решить приближенно. Пусть $E = \text{const}$, и тогда равенство $E = U(x)$ определит две точки a и b , где частица классически «входит» в барьер и «выходит» из него. Сам барьер можно представить в виде суммы прямоугольных барьеров, причем каждый из них рассматривать отдельно, как и ранее.

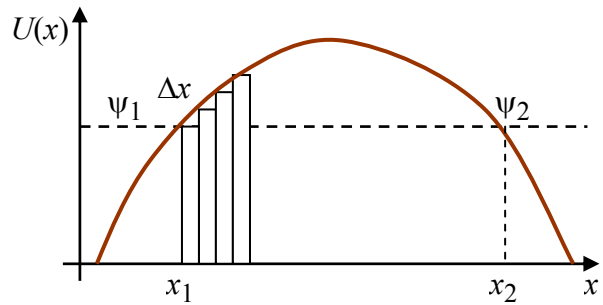


Рис. 3.9

Приближенно задачу можно решить, если барьеры достаточно широки и при этом импульс $p(x)$ и соответствующая волна де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p(x)$ медленно меняются на расстоянии $\sim \lambda$. Данное условие называется *условием применения квазиклассического приближения*. В самом деле, воспользуемся описанием изменения волновой функции при распространении частицы в пространстве с постоянным потенциалом, а именно: $\psi(x) = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} p x}$, где $p(x) =$

$= \text{const}$ (временной множитель $e^{\frac{i}{\hbar} E t}$ не существен для определения координатной зависимости). Разбив барьер на маленькие прямоугольные барьеры шириной Δx , можно считать, что на ширине Δx такого барьера $U(x) = \text{const}$ и импульс частицы не меняется: $p(x) = \sqrt{2m(E - U)} \approx \text{const}$. Можно записать

последовательность приближенного изменения волновой функции при переходе от одного барьера к другому:

$$\begin{aligned} \psi(x + \Delta x) &\approx \psi(x) e^{\frac{i}{\hbar} p(x) \Delta x}; & \psi(x + 2\Delta x) &\approx \psi(x + \Delta x) e^{\frac{i}{\hbar} p(x + \Delta x) \Delta x}; \\ \psi(x + 3\Delta x) &\approx \psi(x + 2\Delta x) e^{\frac{i}{\hbar} p(x + 2\Delta x) \Delta x} \dots \end{aligned}$$

Тогда связь волновой функции на выходе из барьера с волновой функцией на его входе запишется как

$$\begin{aligned} \psi_2 &\approx \psi_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} [p(x) \Delta x + p(x + \Delta x) \Delta x + p(x + 2\Delta x) \Delta x + \dots]\right) = \\ &= \psi_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx\right). \end{aligned}$$

Коэффициент прохождения через барьер произвольной формы

$$T \approx \left| \frac{\psi_2}{\psi_1} \right|^2 \approx \left| \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx\right) \right|^2 = \left| \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right) \right|^2.$$

Здесь были поменены местами потенциальная и полная энергии частицы. В итоге

$$T = T_0 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right\}. \quad (3.12)$$

Выражение (3.12) позволяет найти коэффициент прохождения через барьер произвольной формы в квазиклассическом приближении.

3.4. Линейный гармонический осциллятор

Классический осциллятор. Задача об осцилляторе одна из самых важных задач в механике, в электромагнетизме и в квантовой механике. Сложное периодическое или колебательное движение можно свести к совокупности нормальных колебаний, эквивалентных гармоническому осциллятору.

Напомним рассмотрение осциллятора в классической механике. Упругая возвращающая сила $F = -kx$, при этом уравнение Ньютона имеет вид $m\ddot{x} = -kx$.

Колебательное движение (осциллятор) описывается уравнением $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$, где $\omega = \sqrt{k/m}$. Решение данного уравнения: $x(t) = a \cos \omega t$. Энергия гармонического осциллятора может принимать произвольное значение.

Квантовый осциллятор. Уравнение Шредингера для одномерного осциллятора ($U(x) = kx^2$) имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (3.13)$$

Граничные условия состоят в том, что волновая функция убывает на больших расстояниях: $\psi(\pm\infty) = 0$. Перепишем уравнение (3.13):

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0, \quad (3.14)$$

и введем новые обозначения:

$$\lambda = 2E/\hbar\omega; \quad \xi = x\sqrt{m\omega/\hbar}; \quad x^2 = \xi^2\hbar/m\omega. \quad (3.15)$$

Вычислим производные: $\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi}{d\xi} \frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \psi'_\xi$, $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \psi''_\xi$ и подставим их в (3.14). Тогда

$$\psi''_\xi + (\lambda - \xi^2) \psi = 0. \quad (3.16)$$

При $\xi \rightarrow \pm\infty$ это уравнение следует заменить уравнением $\psi''_\infty - \xi^2 \psi_\infty = 0$. Его решением является функция $\psi_\infty = \exp(\gamma\xi^2)$, вторая производная которой $\psi''_\infty = 2\gamma(2\gamma\xi^2 + 1)\exp(\gamma\xi^2)$. Для простоты еще раз воспользуемся тем, что $\xi \rightarrow \pm\infty$. Тогда $\psi''_\infty \approx 4\gamma^2\xi^2 \exp(\gamma\xi^2)$, и имеет место $4\gamma^2\xi^2 \exp(\gamma\xi^2) - \xi^2 \exp(\gamma\xi^2) = 0$. Отсюда следует, что $\gamma = \pm\frac{1}{2}$, $\psi_\infty(\xi) = C_1 \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) + C_2 \exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right)$, $C_2 = 0$. Итак, решение на бесконечности: $\psi_\infty(\xi) = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$.

Общее решение запишем в виде

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_\infty(\xi) \cdot u(\xi) = \exp(-\xi^2/2) \cdot u(\xi); \\ \psi''_\xi &= \left(-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} u(\xi) + e^{-\frac{\xi^2}{2}} u'(\xi) \right)'_\xi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \left[-u(\xi) - \xi u'(\xi) + \xi^2 u(\xi) - \xi u'(\xi) + u''(\xi) \right] = \\ &= e^{-\frac{\xi^2}{2}} \left[u'' - 2\xi u' + (\xi^2 - 1)u \right]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Подставив (3.17) в (3.16), получим

$$u'' - 2\xi u' + (\lambda - 1)u = 0. \quad (3.18)$$

Решение ищем в виде ряда по степеням ξ :

$$u(\xi) = b_\nu \xi^\nu + b_{\nu+1} \xi^{\nu+1} + b_{\nu+2} \xi^{\nu+2} + \dots = \sum_{k=\nu}^{\infty} b_k \xi^k;$$

$$u'(\xi) = \sum_{k=\nu}^{\infty} k b_k \xi^{k-1}; \quad u''(\xi) = \sum_{k=\nu}^{\infty} k(k-1) b_k \xi^{k-2}.$$

Начальную степень ν (которая может быть отрицательной) определим из условия, при котором $u(\xi)$ нигде не обращалась в бесконечность. Тогда из (3.18):

$$\sum_{k=\nu}^{\infty} k(k-1) b_k \xi^{k-2} - 2\xi \sum_{k=\nu}^{\infty} k b_k \xi^{k-1} + (\lambda - 1) \sum_{k=\nu}^{\infty} b_k \xi^k = 0;$$

$$\sum_{k=\nu}^{\infty} [k(k-1) b_k \xi^{k-2} - 2k b_k \xi^k + (\lambda - 1) b_k \xi^k] = 0.$$

Приравняв нулю слагаемые с одинаковыми степенями ξ^k , получим:

- при $k = \nu$ $\nu(\nu-1) b_\nu \xi^{\nu-2} = 0$, откуда следует, что $\nu = 0$ или $\nu = 1$;
- при $k = \nu + 1$ $(\nu+1)\nu b_{\nu+1} \xi^{\nu-1} = 0$, откуда $\nu = 0$ или $\nu = -1$.

Начало ряда со степени $\nu = -1$ не годится, поскольку слагаемое ξ^{-1} расходится при $\xi \rightarrow 0$. В общем случае из равенства коэффициентов

$$(k+2)(k+1) b_{k+2} \xi^{k-2+2} + (\lambda - 1 - 2k) b_k \xi^k = 0$$

находим рекуррентное соотношение

$$b_{k+2} = \frac{2k+1-\lambda}{(k+2)(k+1)} b_k. \quad (3.19)$$

Общее рекуррентное соотношение позволяет вычислить коэффициенты ряда через единицу. Ряды могут начинаться с $\nu = 0$ или с $\nu = 1$. Итак, в ответе имеем два ряда:

$$\begin{cases} u_1 = b_0 + b_2 \xi^2 + b_4 \xi^4 + b_6 \xi^6 + \dots; \\ u_2 = b_1 \xi^1 + b_3 \xi^3 + b_5 \xi^5 + b_7 \xi^7 + \dots \end{cases} \quad (3.20)$$

Ряды (3.20) расходятся, однако решение существует, если ряд оборвать и сделать конечным. Оборвать ряд u можно с помощью выбора параметра λ . Оборвать ряд – это означает приравнять коэффициент b_{k+2} в соотношении (3.19) нулю, откуда следует, что

$$2k+1-\lambda = 0.$$

Поскольку k есть порядковый номер членов ряда, то это целое число, и тогда λ также целое число. Поэтому $\lambda = 2n + 1$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. С учетом выражения для λ находим разрешенные уровни энергии:

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

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Итак, получен эквидистантный спектр энергий одномерного осциллятора, когда уровни энергии находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Это расстояние равно энергии кванта $\hbar \omega$. Низший уровень энергии отличен от нуля и составляет половину энергии кванта $\hbar \omega$.

Получившиеся конечные ряды $u(\xi)$ называются *полиномами Эрмита* и обозначаются $H_n(\xi)$. Для нескольких значений n имеем:

$$\begin{aligned} n = 0, H_0(\xi) = 1; \quad n = 1, H_1(\xi) = 2\xi; \\ n = 2, H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2; \quad n = 3, H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned}$$

и т. д. Коэффициенты в полиномах Эрмита для удобства выбраны так, что коэффициент при максимальной степени ξ равен $b_n = 2^n$. Все остальные коэффициенты b_k в ряду тогда определяться рекуррентной формулой (в которой $\lambda = 2n + 1$):

$$b_{k-2} = \frac{k(k-1)}{2k-4-2n} b_k = -\frac{k(k-1)}{2(n-k+2)} b_k.$$

Для получения полиномов Эрмита можно привести замкнутую формулу:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (3.21)$$

Полное решение уравнения Шредингера имеет вид

$$\psi_n(\xi) = C_n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x.$$

Коэффициенты C_n находятся стандартным образом из условия нормировки

$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(\xi)|^2 d\xi = 1$. Подставив в интеграл выражение для одного из полиномов Эрмита из замкнутой формулы (3.21), получим:

$$\begin{aligned}
& (-1)^n \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} e^{\xi^2} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = \\
& = (-1)^n \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = 1.
\end{aligned}$$

Интеграл можно взять n раз по частям, при этом все свободные члены обращаются в ноль на бесконечности из-за убывания волновой функции. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} d\xi = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} H_n(\xi) d\xi.$$

Из (3.21) следует, что $\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} = 2^n n!$. Теперь под интегралом остается

только экспоненциальная функция, а интеграл представляет собой известный табличный интеграл: $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi}$. Условие нормировки примет вид

$$(-1)^n (-1)^n \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} C_n^2 2^n n! \sqrt{\pi} = 1, \text{ откуда } C_n = 1 / \sqrt{2^n n! \sqrt{\frac{\hbar\pi}{m\omega}}}.$$

Волновые функции низших состояний:

$$\begin{aligned}
\psi_0(\xi) &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right), \\
\psi_1(\xi) &= \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar} \right)^{1/4} 2\xi \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) = \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} x \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right), \\
\psi_2(\xi) &= \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar} \right)^{1/4} (2\xi^2 - 1) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad \psi_3(\xi) = \left(\frac{m\omega}{9\pi\hbar} \right)^{1/4} \xi(2\xi^2 - 1) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right).
\end{aligned}$$

Волновые функции с разными n ортонормированы:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}.$$

На рис. 3.10 показаны волновые функции ψ_n и соответствующие им плотности вероятности $|\psi_n|^2$ (пунктир) одномерного квантового осциллятора. Из решения видно, что имеются четные и нечетные состояния. Отметим, что с ростом энергии волновые функции и плотности вероятности имеют большое

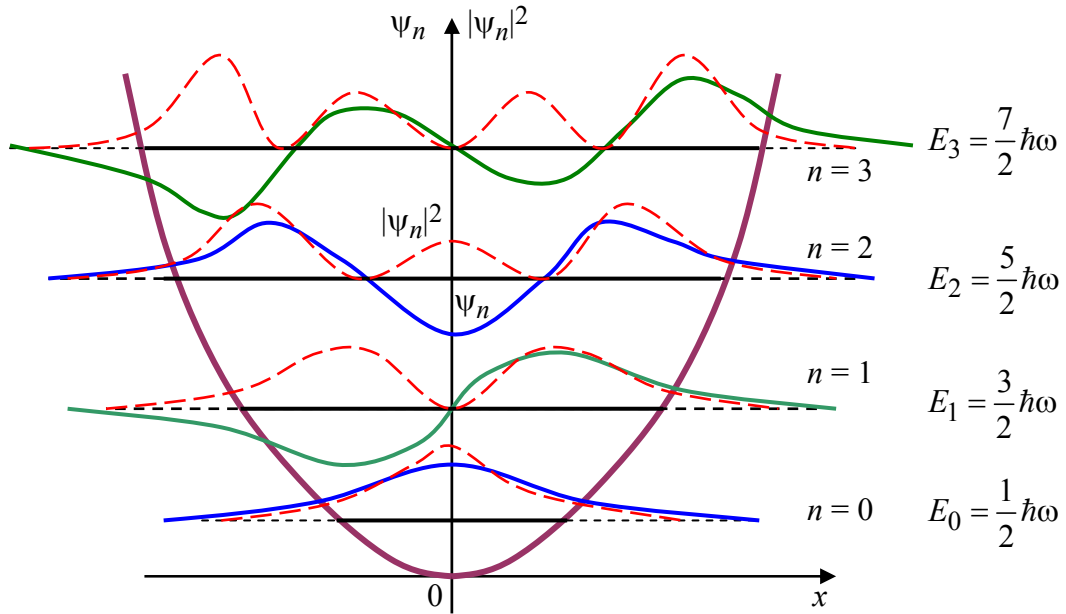


Рис. 3.10

число осцилляций внутри «классически разрешенной» области. Причем возрастают амплитуда и вероятность нахождения частицы у границы потенциала. Это неудивительно, поскольку с ростом номера уровня распределение плотности вероятности приближается к классическому распределению вероятности нахождения частицы внутри параболической ямы.

3.5. Решение уравнения Шредингера одномерного осциллятора при помощи операторов рождения и уничтожения

Существует более простой и современный метод решения уравнения Шредингера гармонического осциллятора, основанный на представлениях об операторах рождения и уничтожения. Кроме того, в дальнейшем изложении материала воспользуемся формализмом Дирака.

Введем операторы:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) = \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right), \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right) = \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right),$$

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (\hat{a} + \hat{a}^+), \quad \hat{p} = i \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}), \quad \xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

Прямым вычислением легко показать, что их коммутатор

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (3.22)$$

Гамильтониан одномерного квантового осциллятора запишется с помощью этих операторов в виде

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2 \right) = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+) = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right).$$

В дальнейшем энергию удобно определять в единицах $\hbar\omega$, тогда $\hat{H} = \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$. Используя (3.22), нетрудно показать, что

$$\hat{H} \hat{a}^+ = \hat{a}^+ (\hat{H} + 1), \quad \hat{H} \hat{a} = \hat{a} (\hat{H} - 1).$$

Пусть $|n\rangle$ – нормированное собственное состояние с энергией $E_n = n + 1/2$, т. е. $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle = (n + 1/2)|n\rangle$. Тогда $\hat{a}^+|n\rangle$ и $\hat{a}|n\rangle$ – собственные состояния (ненормированные) с энергией $E_n + 1$ и $E_n - 1$ соответственно. Действительно,

$$\hat{H} \hat{a}^+ |n\rangle = \hat{a}^+ (\hat{H} + 1) |n\rangle = (E_n + 1) \hat{a}^+ |n\rangle;$$

$$\hat{H} \hat{a} |n\rangle = \hat{a} (\hat{H} - 1) |n\rangle = (E_n - 1) \hat{a} |n\rangle.$$

Таким образом, действие оператора \hat{a}^+ на состояние $|n\rangle$ переводит его в состояние $|n+1\rangle$, т. е. повышает энергию состояния на единицу: $\hat{a}^+|n\rangle = c_n|n+1\rangle$, а действие оператора \hat{a} на состояние $|n\rangle$ переводит его в состояние $|n-1\rangle$, т. е. *понижает* энергию состояния на единицу.

Состояние $|n\rangle$ содержит n одинаковых частиц (квантов) с энергией $E = \hbar\omega$ каждая. Оператор \hat{a}^+ называют повышающим оператором, или оператором *рождения* такой частицы, а оператор \hat{a} – понижающим оператором, или оператором *уничтожения*. Состояние $|0\rangle$, соответствующее условию $n = 0$ (отсутствию возбуждений), называется *основным* состоянием. Понизить энергию данного состояния нельзя, поэтому указанное состояние должно удовлетворять уравнению $\hat{a}|0\rangle = 0$.

Заметим, что собственные значения оператора $\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} = \hat{H} - 1/2$ равны n , поэтому \hat{n} называют *оператором числа частиц*.

Найдем коэффициент c_n . Для этого вычислим норму вектора $\hat{a}^+|n\rangle$:

$$\langle n | \hat{a} \hat{a}^+ |n\rangle = \langle n | \hat{H} + 1/2 |n\rangle = n + 1 = c_n^2, \quad c_n = \sqrt{n+1}.$$

Таким образом, нормированное состояние $|n\rangle$ должно быть определено как

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle.$$

Отличные от нуля матричные элементы операторов рождения и уничтожения равны: $\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle = \langle n|\hat{a}|n+1\rangle = \sqrt{n+1}$.

Прямым вычислением легко показать, что

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \hat{n}|n\rangle = \hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = \hat{a}^+\sqrt{n}|n-1\rangle = n|n\rangle.$$

Как уже отмечалось, волновая функция основного состояния $|0\rangle \equiv \Psi_0(x)$ может быть найдена из условия

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (3.23)$$

Это сразу же даст $\Psi_0(x) = \frac{e^{-\xi^2/2}}{\sqrt[4]{\pi}}$.

Для волновой функции с $n > 0$ получим компактное выражение:

$$|n\rangle \equiv \Psi_n(x) = \frac{(\hat{a}^+)^n e^{-\xi^2/2}}{\sqrt{n!} \sqrt[4]{\pi}}.$$

Очевидно, что данные состояния (волновые функции) ортонормированы. Это легко показать, используя соотношения коммутации (3.22) и условие (3.23).

Квантовый осциллятор в электрическом поле. Гамильтониан одномерного осциллятора в электрическом поле \vec{F} , направленном вдоль оси x , имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} + \frac{k}{2} x^2 + eFx = \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \lambda (\hat{a} + \hat{a}^+),$$

где $\lambda = eF \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2}$.

Введем операторы $\hat{A} = \hat{a} + \frac{\lambda}{\omega}$ и $\hat{A}^+ = \hat{a}^+ + \frac{\lambda}{\omega}$, тогда

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{A}^+ \hat{A} + \frac{1}{2} \right) - \lambda^2/\omega.$$

Все коммутационные соотношения для новых операторов совпадают с коммутационными соотношениями для операторов \hat{a} и \hat{a}^+ . Очевидно, что

$$\hat{H}|n\rangle = \left[\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\lambda^2}{\omega} \right] |n\rangle,$$

где $|n\rangle = \frac{(\hat{A}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$.

Рассмотрим оператор координаты:

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\hat{A} + \hat{A}^+ - \frac{2\lambda}{\omega} \right).$$

В отсутствие поля все малые колебания происходят вокруг $\langle \hat{x} \rangle = 0$: электрическое поле просто сдвигает положение $\langle \hat{x} \rangle$ из нуля в точку $x_0 = \frac{2\lambda}{\omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$.

4. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

4.1. Момент импульса в квантовой механике

Оператор момента импульса

$$\hat{L} = [\vec{r}, \hat{p}] = -i\hbar [\vec{r}, \hat{\nabla}]; \quad \hat{L} = \hat{L}_x \vec{i} + \hat{L}_y \vec{j} + \hat{L}_z \vec{k},$$

где проекции оператора момента импульса:

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

Вычислим коммутатор двух проекций момента импульса, используя известное соотношение коммутации $\left[\frac{d}{dx}, x \right] = 1$:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right\} = \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left[-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] = i\hbar \hat{L}_z. \end{aligned}$$

Для остальных проекций момента импульса получим:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (4.1)$$

Так как коммутаторы в (4.1) отличны от нуля, то две любые проекции момента импульса не могут одновременно иметь определенные значения. Следовательно, и вектор момента импульса \vec{L} не имеет определенного направления в пространстве. Кроме соотношения (4.1) выполняются следующие правила коммутации, которые в сжатом виде можно представить как ($\hbar = 1$):

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_k] = i\varepsilon_{ikl} \hat{x}_l, \quad [\hat{L}_i, \hat{p}_k] = i\varepsilon_{ikl} \hat{p}_l. \quad (4.2)$$

Здесь ε_{ikl} – единичный псевдотензор третьего ранга. В (4.2) он равен нулю, если любая пара индексов совпадает, равен единице в случае $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = 1$, и меняет знак при перестановке соседних индексов. Рассмотрим теперь более подробно оператор $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Введем операторы $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$, $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$, для которых имеют место соотношения

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hat{L}_+, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hat{L}_-. \quad (4.3)$$

В терминах этих операторов квадрат момента импульса

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z. \quad (4.4)$$

Из (4.3) и (4.4) сразу же следует, что $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$.

Таким образом, в квантовой механике векторная величина момента импульса не может иметь определенного значения. Определенное значение имеют одновременно абсолютная величина момента импульса (*квадрат момента импульса сохраняется*) и одна из его проекций, которая не может совпадать с модулем $|\vec{L}|$.

4.2. Оператор момента импульса в сферической системе координат

Поскольку далее будет рассмотрено приложение теории момента импульса к движению частицы в центральном поле, то необходимо определить его в сферической системе координат (r, θ, φ) :

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta. \quad (4.5)$$

Пусть меняется только одна координата – угол φ , т. е. осуществляется вращение вокруг оси z , тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial x} (-r \sin \theta \sin \varphi) + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \theta \cos \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial z} \cdot 0 = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi, \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \hat{L}_z. \end{aligned}$$

Решим уравнение на собственные значения и на собственные функции оператора проекции момента импульса L_z :

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi. \quad (4.6)$$

Решением этого уравнения является функция

$$\psi_m = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} L_z \varphi\right). \quad (4.7)$$

Ясно, что функция должна остаться той же (без учета спина) при повороте на 2π , т. е. $\psi_m(\varphi) = \psi_m(\varphi + 2\pi)$. Подставив сюда (4.7), получим $e^{\frac{i}{\hbar} L_z 2\pi} = 1 = e^{2\pi m}$, откуда следует, что

$$L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.8)$$

Число m определяет проекцию момента импульса частицы L_z и называется *магнитным* квантовым числом. Подставив (4.8) в (4.7), получим $\psi_m(\varphi) = A e^{im\varphi}$. Коэффициент A определим из нормировки собственной функции:

$$\int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 2\pi A^2 = 1, \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Легко видеть, что собственные функции ортонормированы:

$$\int_0^{2\pi} \psi_{m'}^* \psi_m d\varphi = \delta_{m'm}.$$

Итак, проекция момента импульса на произвольное выделенное направление z квантована, т. е. она может принимать только значения, кратные значениям \hbar . Остальные две проекции момента импульса неопределены.

4.3. Оператор квадрата момента импульса в сферической системе координат

В сферической системе координат, используя (4.4) и (4.5), можно получить:

$$\hat{L}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$\hat{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (4.9)$$

Собственные числа оператора \hat{L}^2 удастся найти, используя только известные соотношения коммутации. Для этого перепишем (4.6) в обозначениях Дирака ($\hbar = 1$):

$$\hat{L}_z |m\rangle = m |m\rangle$$

и рассмотрим:

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ |m\rangle = (\hat{L}_+ + \hat{L}_+ \hat{L}_z) |m\rangle = (m+1) \hat{L}_+ |m\rangle.$$

Полученное равенство означает, что волновая функция $\hat{L}_+ |m\rangle$ является также собственной функцией оператора \hat{L}_z , но отвечающей собственному числу $(m+1)$. Другими словами, она пропорциональна функции $|m+1\rangle$. Так, проекция вектора не может быть больше модуля этого вектора, а значит, число m ограничено сверху.

Обозначим *максимальное* значение проекции момента импульса символом L , тогда из последнего выражения следует, что

$$\hat{L}_+ |L\rangle = 0. \quad (4.10)$$

Поддействуем на (4.10) слева оператором \hat{L}_- . Тогда, используя (4.4), получим $\hat{L}_- \hat{L}_+ |L\rangle = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z) |L\rangle = 0$. Так как $|L\rangle$ – общая собственная функция операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z , то

$$\hat{L}^2 |L\rangle = (\hat{L}_z^2 + \hat{L}_z) |L\rangle = L(L+1) |L\rangle = L^2 |L\rangle..$$

Здесь L , как и m , – целое число. Поэтому $L^2 = L(L+1)$, $L = 0, 1, 2, 3, \dots$; $m = L, L-1, L-2, \dots, 0, -1, \dots, -L$.

Итак, найдены собственные значения оператора \hat{L}^2 без решения сложного дифференциального уравнения в частных производных.

5. ФИЗИКА АТОМОВ

5.1. Уравнение Шредингера в центральном поле

В центральном поле потенциальная энергия зависит только от модуля разности координат взаимодействующих частиц. Задача о движении двух взаимодействующих тел сводится к решению задачи о движении одной частицы с эффективной массой μ в поле центральных сил. Если масса одного тела значительно больше массы другого ($M \gg m_0$), то можно рассматривать движение частицы массы $\mu = m_0$ в поле $U(r)$, где r – ее расстояние от второй частицы. Для атома водорода, который рассматривается в первую очередь, m_0 – это масса свободного электрона.

Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера в центральном поле:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \hat{\nabla}^2 + U(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (5.1)$$

В сферической системе координат оператор Лапласа имеет вид

$$\hat{\nabla}^2 \equiv \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \equiv \hat{\nabla}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda},$$

где угловая часть оператора Лапласа, называемая иногда *оператором Лежандра*, равна

$$\hat{\Lambda} = \frac{\partial}{\sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (5.2)$$

Сравнив (5.3) с (4.9), заметим, что $\hat{\Lambda} = -\hat{L}^2$.

Оператор Лежандра (5.2) не зависит от радиуса r и конкретного вида потенциала $U(r)$, что позволяет разделить уравнение Шредингера на две части, одна из которых зависит только от радиуса, а другая – от угловых переменных. Для этого подставим в уравнение Шредингера (5.1) волновую функцию вида

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi).$$

Перепишем (5.1) в более удобном виде:

$$\left(\hat{\nabla}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \right) \psi + k^2(r) \psi = 0, \quad (5.3)$$

где параметр

$$k^2(r) = \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U(r))$$

зависит только от радиуса r . Умножив уравнение (5.3) на $\frac{r^2}{\psi} = \frac{r^2}{RY}$ и сократив соответствующие части волновой функции, получим:

$$\frac{r^2}{R(r)} \hat{\nabla}_r^2 R(r) + r^2 k^2(r) = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{\Lambda} Y(\theta, \varphi) = \lambda.$$

Левая и правая части этого уравнения зависят от разных переменных. Их равенство возможно только тогда, когда они равны константе, которую называют *постоянной разделения* λ . С учетом, что $\hat{\Lambda} = -\hat{L}^2$, получим, заменив в (4.9) прописные буквы строчными, что $\lambda = L(L+1) \equiv l(l+1)$.

5.2. Уравнение для радиальной части волновой функции

Введя постоянную λ , запишем уравнение для радиальной части:

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right)R = 0.$$

Это уравнение зависит от потенциала $U(r)$. Поэтому, чтобы решать данное уравнение, необходимо знать конкретный вид центрального потенциала. Для

атома водорода $U(r) = -\frac{e^2}{r}$. Естественная система единиц включает в себя фундаментальные постоянные \hbar , e , m_0 .

Введем *атомную* систему единиц. В ней:

- единица длины $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0.53 \cdot 10^{-8}$ см (боровский радиус);
- единица энергии $\frac{e^2}{a_0} = \frac{m_0 e^4}{\hbar^2} = 27.2$ эВ = 2 Rydberg (Ry) (внесистемная

единица измерения);

- скорость $\frac{e^2}{\hbar} = \alpha c$, где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры.

Чтобы перейти к этой системе единиц, надо во всех формулах положить:

$$\hbar = e = m_0 = 1.$$

Тогда

$$R'' + \frac{2}{r}R' - \frac{l(l+1)}{r^2}R + 2\left(E + \frac{1}{r}\right)R = 0.$$

Это уравнение можно также записывать в виде

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(\frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R + 2ER = 0.$$

Величина, заключенная в скобки, называется *эффективным потенциалом*: $U_{\text{ef}}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}$. Благодаря второму слагаемому возникает цен-

тробежный барьер, не позволяющий электрону «упасть» на ядро. После замены $R(r) = \frac{1}{r}\chi(r)$ получим для радиальной функции χ уравнение, не со-

держащее первой производной:

$$R' = \frac{\chi'}{r} - \frac{\chi}{r^2}, \quad R'' = \frac{\chi''}{r} - \frac{2\chi'}{r^2} + \frac{\chi}{r^3}, \quad R'' + \frac{2}{r}R' = \frac{\chi''}{r}, \quad \chi'' - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi + 2\left(E + \frac{1}{r}\right)\chi = 0.$$

Будем решать уравнение Шредингера для случая, когда энергия собственных состояний отрицательна ($E < 0$), и введем параметр $\alpha = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$, $-2E = \alpha^2$.

Тогда

$$\chi'' + \frac{2}{r}\chi - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi - \alpha^2\chi = 0. \quad (5.4)$$

Найдем асимптотику функции $\chi(r)$ при $r \rightarrow \infty$. Для этого в (5.4) следует пренебречь вторым и третьим членами уравнения, в результате чего получим уравнение $\chi'' - \alpha^2\chi = 0$, решением которого будет функция $\chi(r) \sim e^{-\alpha r}$. В пределе $r \rightarrow 0$ надо рассмотреть $\chi'' - \frac{l(l+1)}{r^2}\chi \approx 0$. Этому уравнению удовлетворяет функция $\chi(r) \sim r^k$. Из условия $k(k-1) = l(l+1)$ следует, что $k = l+1$ или $k = -l$. При отрицательном значении k $\chi(r)$ в нуле стремится к бесконечности, поэтому $\chi(r) \sim r^{l+1}$, а $\chi(r) = r^{l+1}e^{-\alpha r}\omega(r)$. Для функции $\omega(r)$ имеем:

$$r\omega'' + 2(l+1-\alpha r)\omega' + 2(1-\alpha-\alpha l)\omega = 0. \quad (5.5)$$

Решение ищем в виде ряда: $\omega(r) = \sum_0^{\infty} \beta_s r^s$.

После подстановки этого ряда в (5.5) получим рекуррентное соотношение

$$\beta_{s+1} = 2 \frac{\alpha(s+l+1)-1}{(s+1)(s+2l+2)} \beta_s, \quad \beta_{s+1} \rightarrow \frac{2\alpha}{s+1} \beta_s \quad (s \rightarrow \infty). \quad (5.6)$$

Таким образом, $\beta_s \approx (2\alpha)^s / s!$ и, если ряд не оборвать, он сходится к функции $\omega(r) \sim e^{2\alpha r}$. В этом случае функция $\chi_l(r)$ также стремится к бесконечности, хотя из физических соображений она должна стремиться к нулю. Чтобы обеспечить правильное поведение волновой функции в этом пределе ряд (5.6) надо оборвать на некотором $s = n_r$. Тогда $\alpha(n_r + l + 1) - 1 = 0$, $\alpha = \frac{1}{(n_r + l + 1)}$.

Полином $\omega(r) = \sum_{s=0}^{n_r} \beta_s r^s$ при подходящем выборе β_0 называется полиномом

Лагерра: $L_{n_r}(r)$. Собственные значения энергии в атоме водорода определяются соотношением

$$E = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{1}{2(n_r + l + 1)^2} = -\frac{1}{2n^2}.$$

В последней формуле введено новое целое квантовое число $n = n_r + l + 1$, которое может принимать целые положительные значения $n = 1, 2, 3, \dots$. Это число, от которого зависят уровни энергии, получило название *главного квантового числа*.

Окончательное решение радиального уравнения Шредингера для атома водорода имеет вид

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-r/n} \sum_{s=0}^{n_r} \beta_s r^s,$$

где $n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$, $n_r = 0, 1, 2, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Рассмотрим состояния с $l = n - 1$, для которых $n_r = 0$, а β_0 – константа, которую можно легко найти из условия нормировки $\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1$, ис-

пользуя известный интеграл $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$. Таким образом, получим

$$R_{n,n-1} = r^{n-1} e^{-\frac{r}{n}} \beta_0 = r^{n-1} e^{-\frac{r}{n}} \sqrt{\frac{1}{(2n)!} \left(\frac{2}{n}\right)^{2n+1}}.$$

В этих состояниях $\langle r \rangle = n \left(n + \frac{1}{2} \right)$, $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}}$. В основном состоянии ($n = 1$)

$R_{10} = 2e^{-r}$, $\langle r \rangle = \frac{3}{2}$, $\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Зная β_0 , из (5.6) можно найти все остальные

β_s и $R_{nl}(r)$. Для значений $n = 1, 2$ и 3 радиальные функции атома водорода имеют вид:

$$R_{10} = 2e^{-r}, \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{r}{2} \right), \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{2}} r,$$

$$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2r}{3} - \frac{2r^2}{27} \right), \quad R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\frac{r}{3}} r \left(1 - \frac{r}{6} \right), \quad R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} e^{-\frac{r}{3}} r^2.$$

Энергии стационарных состояний водородоподобного атома определяются только главным квантовым числом n (для водорода $Z = 1$)

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2} = -\frac{Z^2}{2n^2},$$

где Z – заряд ядра.

В естественных единицах $E_n = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$.

В общем случае решение радиального уравнения Шредингера для атомов выполняется численно, что связано с необходимостью учета внутриатомных эффектов взаимодействия между электронами.

5.3. Уравнение для угловой части

Угловая часть волновой функции находится из уравнения

$$\hat{\Lambda} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0.$$

Записав явный вид оператора Лежандра, имеем

$$\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \varphi) + l(l+1) Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (5.7)$$

Перепишем (5.7) в виде

$$Y''_{\theta} + \operatorname{ctg}(\theta) Y'_{\theta} + l(l+1) Y + \frac{1}{\sin^2 \theta} Y''_{\varphi} = 0. \quad (5.8)$$

Уравнение для угловой части не зависит от конкретного вида потенциала $U(r)$ и для всех центральных полей имеет одно и то же решение. Это уравнение также можно разделить, если подставить в (5.8):

$$Y(\theta, \varphi) = \Phi(\varphi) \Theta(\theta), \text{ где } \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi}, \quad m = \pm 0, 1, 2, \dots$$

Действуя, как и ранее, получим

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta_{lm} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{lm} + l(l+1) \Theta_{lm} = 0.$$

Это уравнение называется *присоединенным уравнением Лежандра*. Из математики известно, что его решения имеют вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m (i^l) \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta), \quad m > 0; \\ \Theta_{l,-|m|}(\theta) = \Theta_{l|m|}. \end{array} \right.$$

Функции $P_l^m(\cos \theta)$ называются *присоединенными полиномами Лежандра*. Они связаны с *полиномами Лежандра* $P_l(x)$ ($x = \cos \theta$) соотношением

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x).$$

Полиномы Лежандра определяются формулой *Родригеса*

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

Приведем значения некоторых из присоединенных полиномов Лежандра:

$$P_1^0(x) = \cos \theta, \quad P_1^1(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}} = \sin \theta, \quad P_2^0(x) = 3x^2 - 1 = 3\cos^2 \theta - 1,$$

$$P_2^1(x) = 3(1-x^2)^{\frac{1}{2}} x = 3\cos \theta \sin \theta, \quad P_2^2(x) = 3(1-x^2) = 3\sin^2 \theta.$$

Соответствующие сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Phi_m(\varphi)\Theta_{lm}(\theta)$, которые нормированы и ортогональны по индексам l и m , имеют вид

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{1\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}.$$

Теперь можно записать полное решение уравнения Шредингера для атома водорода (в атомной системе единиц):

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = r^l \left(\sum_{s=0}^{n-l-1} \beta_s r^s \right) e^{-r/n} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где $n = n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$, $n_r = 0, 1, 2, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; нормировка радиальной функции учитывается в коэффициентах β_s . Для водородоподобного атома надо в этом выражении $e^{-r/n}$ заменить на $e^{-Zr/n}$.

Уровень E_n вырожден по числам l и m , так как при заданном главном квантовом числе n орбитальное число l пробегает значения от нуля до $n-1$, а

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Кратность вырождения $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$, т. е. каждому

E_n соответствует n^2 волновых функций.

5.4. Состояние электронов в атоме. Спин электрона

Атом более чем с одним электроном представляет собой сложную систему взаимодействующих друг с другом электронов. Тем не менее, можно ввести понятие о стационарных состояниях отдельного электрона, движущегося в некотором центрально-симметричном потенциальном поле, создаваемом остальными электронами. Такое поле называется *самосогласованным*. Поскольку это поле центрально-симметричное, то состояния электронов в

нем можно характеризовать значением его орбитального момента ℓ . При заданном ℓ состояния нумеруются значениями главного квантового числа: $n = l + 1, l + 2, \dots$. Состояния отдельных электронов с различными n и ℓ принято обозначать символом, состоящим из цифры, указывающей значение n , и буквы, указывающей значение ℓ . Распределение электронов в атоме по состояниям с различными n и ℓ называется *электронной конфигурацией*. При фиксированном значении ℓ электрон может обладать рядом значений проекции орбитального момента $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Спин электрона. Учтем теперь, что каждый электрон обладает *собственным моментом* количества движения \hat{s} , названного *спином*. Спин – такое же внутреннее свойство электрона, как масса и заряд. Это квантовая величина, не имеющая классического аналога. Он не имеет ничего общего с вращением в реальном пространстве. Экспериментально установлено, что для электрона $s = 1/2$, т. е. $s_z = \pm \frac{1}{2}$; для протона и нейтрона $s = 1/2$; для фотона $s = 1$. С учетом спина кратность вырождения энергетических уровней атома водорода равна $2n^2$, а не n^2 .

В общем случае вводится *полный* момент импульса частицы (вектор)

$$\hat{j} = \hat{\ell} + \hat{s}, \quad (5.9)$$

который складывается из орбитального момента $\hat{\ell}$ и спина \hat{s} . Можно показать, что при заданных числах ℓ и s число j может иметь значения: $\ell + s, \ell + s - 1, \dots, |\ell - s|$. Для электрона $j = \ell \pm 1/2$. Если $\ell = 0$, то $j = 1/2$. Это правило следует из правила сложения любых двух операторов момента импульса:

$\hat{\ell} = \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2$ (без вывода). Для *системы* частиц (в схеме Рассела–Саундерса) $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, $\hat{L} = \sum_i \hat{\ell}_i$, $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$, где \hat{L} – полный орбитальный момент, \hat{S} – пол-

ный спин системы. Операторы спина и полного момента удовлетворяют тем же правилам коммутации, что и операторы орбитального момента.

В первом приближении можно считать абсолютные значения полного орбитального момента L и полного спина S (но не направления) сохраняющимися и характеризовать с их помощью уровня энергии. В результате релятивистских эффектов уровень с фиксированными значениями L и S расщепляется на ряд подуровней различными значениями J . Возникает *тонкая структура* (мультиплетное расщепление) уровня. Число J пробегает значе-

ния от $L + S$ до $|L - S|$. Атомные уровни энергии (спектральные термы) принято обозначать символами $(2S+1)L_J$, где L – символ состояния, соответствующий полному орбитальному моменту:

$$L = \begin{array}{cccccccccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ S & P & D & F & G & H & J & K & L & M & N \end{array}$$

Электронные конфигурации запишутся в виде $1s^2 2s^2 2p^6 3d^3$ и т. п.

Для квантового числа j действует правило отбора, согласно которому переходы между уровнями возможны только при выполнении условия $\Delta j = 0, 1$.

Правила Хунда. Для определения, какой терм отвечает минимуму энергии электронов, находящихся в одной подоболочке, существуют полуэмпирические правила Хунда.

Первое правило: минимальной энергией данной электронной конфигурации обладает терм с наибольшим полным спином S и с наибольшим (для этого S) значением L .

Второе правило: $J = |L - S|$, если оболочка заполнена менее чем наполовину, и $J = L + S$ во всех остальных случаях.

Рассмотрим, например конфигурацию $3d^6$. Для неё $l = 2$. Максимальная сумма проекций спина $\sum_i^6 m_{s_i} = 2$, значит, $S = 2$. Максимальное значение проекций орбитального момента шести электронов $L = 2$. Так как оболочка заполнена более чем наполовину, то $J = L + S$ и основным термом будет 5D_4 .

5.5. Магнитный момент атома

Из курса общей физики известно, что магнитный и орбитальный моменты электрона связаны соотношением $\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} \vec{l}$. Поэтому такое же соотношение выполняется и для операторов:

$$\hat{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} \hat{l}. \quad (5.10)$$

Знак «минус» показывает, что магнитный и орбитальный моменты электрона направлены в противоположные стороны. Отношение магнитного момента к орбитальному: $\frac{e}{2mc}$ называется *гиромагнитным* отношением.

Из релятивистской теории Дирака и эксперимента следует, что для магнитного и спинового моментов электрона имеет место соотношение

$$\hat{\mu}_S = -\frac{e}{mc} \hat{S},$$

в котором коэффициент пропорциональности в два раза, чем в выражении (5.10). Иначе говоря, спин обладает удвоенным магнетизмом.

В стационарном состоянии определенные значения могут иметь только модуль магнитного момента и его проекция на выделенную ось:

$$\left. \begin{aligned} \mu_l &= \mu_B \sqrt{l(l+1)} = g_l \mu_B |\hat{l}|, \quad l = 0, 1, 2, \dots; \\ \mu_{l_z} &= -\mu_B m, \quad m = 0, 1, 2, \dots, l. \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

В (5.11) введем магнетон Бора: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-23}$ Дж/Тл – элементарный квант магнитного момента. Для атома в (5.11) под l надо понимать L . Для атомного спина:

$$\left. \begin{aligned} \mu_S &= 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} = g_S \mu_B |\hat{S}|; \\ \mu_{S_z} &= -2\mu_B m_S, \quad m_S = S, S-1, \dots, -S. \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

При $S = 1/2$ $m_S = 1/2, -1/2$, $\mu_S = \mu_B \sqrt{3}$, $\mu_{S_z} = \mu_B$. Поэтому принято говорить, что спиновый магнитный момент равен одному магнетону Бора.

Полный магнитный момент атома. Рассмотрим следующие выражения:

$$\hat{\mu}_J = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S = -\frac{e}{2mc} (\hat{L} + 2\hat{S}). \quad (5.13)$$

Отсюда следует, что вектор полного магнитного момента $\hat{\mu}_J$ и вектор \hat{J} – неколлинеарные векторы. Чтобы найти гиромангнитное отношение этих векторов, найдем проекции $\vec{\mu}_J$, $\vec{\mu}_L$ и $\vec{\mu}_S$ на направление вектора \vec{J} . Из (5.9) получим, что

$$\cos(\vec{J} \cdot \vec{L}) = \frac{L^2 + J^2 - S^2}{2|L||J|}, \quad \cos(\vec{J} \cdot \vec{S}) = \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2|J||S|}.$$

В силу (5.13)

$$\mu_l \cos(\vec{J} \cdot \vec{L}) + \mu_s \cos(\vec{J} \cdot \vec{S}) = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (5.14)$$

Подставив в (5.14) явные выражения для μ_l и μ_s из (5.11) и (5.12), получим:

$$\begin{aligned}
\mu_B |L| \frac{L^2 + J^2 - S^2}{2|L||J|} + 2\mu_B |S| \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2|J||S|} &= \mu_B \frac{(S^2 + 3J^2 - L^2)|J|}{2J^2} = \\
&= \mu_B \left(1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2J^2} \right) \sqrt{J(J+1)} = \\
&= \mu_B \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right) \sqrt{J(J+1)}.
\end{aligned}$$

Сравнив это выражение с (5.14), получим *фактор Ланде*:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

Тогда

$$\left. \begin{aligned}
\mu_J &= g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}, \\
\mu_J &= -\mu_B g_J m_J, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J.
\end{aligned} \right\}$$

Отметим ряд наиболее интересных случаев:

- в состоянии 5P_1 фактор Ланде $g_J = \frac{5}{2}$ больше двух;
- в состоянии ${}^4D_{1/2}$ $g_J = 0$, т. е. полный момент есть, а магнитный момент отсутствует;
- в состоянии ${}^6F_{1/2}$ фактор Ланде $g_J = -2/3$ отрицателен, т. е. магнитный момент направлен в ту же сторону, что и полный момент количества движения.

6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

6.1. Стационарная теория возмущений

Уравнение Шредингера решается сравнительно просто только в ряде случаев. Чаще всего установить явный вид решений стационарного уравнения Шредингера не удастся.

Пусть система описывается гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где \hat{H}_0 – эрмитов гамильтониан, собственные значения $\{E_n^{(0)}\}$ и собственные функции $\{\psi_n^{(0)}\}$ которого известны, а \hat{V} – «малая» поправка к \hat{H}_0 или, как говорят, возмущение. Тогда для поиска собственных функций и собственных значений полного гамильтониана можно воспользоваться стационарной *теорией возмущений*. Оператор \hat{V} может, к примеру, описывать взаимодействие сис-

темы с некоторой другой системой или с внешним полем. Если это взаимодействие является слабым, то следует ожидать, что энергетический спектр системы меняется незначительно.

Волновые функции $\{\psi_n\}$ и спектр $\{E_n\}$ возмущенной системы определяются стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi. \quad (6.1)$$

Рассмотрим дискретный спектр и случай, когда все уровни энергии $E_n^{(0)}$ не вырождены. Решение уравнения (6.1) будем искать в виде разложения по полной ортонормированной системе функций $\{\psi_n^{(0)}\}$, т. е.

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}. \quad (6.2)$$

Подставим (6.2) в (6.1), умножим обе части уравнения слева на $\psi_k^{(0)*}$ и проинтегрируем:

$$\int \psi_k^{(0)*} \sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{V}) \psi_m^{(0)} dV = \int \psi_k^{(0)*} \sum_m c_m E \psi_m^{(0)} dV.$$

Используя свойство ортонормированности функций $\{\psi_n^{(0)}\}$, получим

$$(E - E_k^{(0)})c_k = \sum_m c_m \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} dV = \sum_m V_{km} c_m. \quad (6.3)$$

Здесь $V_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} dV$ – матричный элемент оператора возмущения, который считается малым. Чтобы решить (6.3), запишем:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots; \quad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \quad (6.4)$$

В (6.4) $c_m^{(1)}$, $E^{(1)}$ – величины того же порядка малости, что и V_{km} .

Первый порядок теории возмущений. Для собственного значения $E = E_n$ имеем:

$$c_n^{(0)} = 1, \quad c_m^{(0)} = 0 (m \neq n), \quad c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}, \quad E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)}.$$

Если $k = n$, то (6.3) примет вид

$$(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} - E_n^{(0)})c_n^{(0)} = \sum_m V_{nm} (c_m^{(0)} + c_m^{(1)}),$$

откуда следует, что

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} dV.$$

Если $k \neq n$, имеем

$$\begin{aligned} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})c_k^{(1)} &= \sum_m V_{km}c_m^{(0)} = V_{kn}c_n^{(0)}; \\ c_k^{(1)} &= \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned}$$

Коэффициент $c_n^{(1)}$ выбирается так, чтобы функция $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ была нормирована с точностью до членов первого порядка. Для этого надо положить $c_n^{(1)} = 0$, тогда

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}. \quad (6.5)$$

Очевидно, что с точностью до членов первого порядка эта функция ортогональна $\psi_n^{(0)}$.

Второй порядок теории возмущений. Если $k = n$, то, оставив в (6.3) только члены второго порядка малости, получим:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)}c_n^{(0)} &= \sum_{m \neq n} V_{nm}c_m^{(1)}, \\ E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Из (6.6) следует, что поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна. Кроме того, из (6.5) можно написать условие применимости теории возмущений:

$$\frac{|V_{nm}|}{|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|} \ll 1, \quad n \neq m.$$

Остальные порядки теории возмущений рассматриваются аналогичным образом. Полученный ряд называется *рядом Релея–Шредингера*.

6.2. Нестационарная теория возмущений

Если оператор возмущения $\hat{V}(t)$ зависит от времени, то необходимо рассмотреть нестационарное уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(r,t). \quad (6.7)$$

В (6.7) $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$, где \hat{H}_0 – оператор, собственные функции и собственные значения которого известны в силу

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n^{(0)}(r, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_n^{(0)}(r, t)$$

Подставим в (6.7) разложение волновой функции в ряд по $\{\psi_k^0\}$:

$$\psi(r, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k^{(0)}(r, t), \quad \psi_k^{(0)}(r, t) = \psi_k^{(0)}(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t}.$$

Получим

$$i\hbar \sum_k \left\{ \frac{dc_k(t)}{dt} \psi_k^{(0)}(r, t) + c_k(t) \frac{\partial \psi_k^{(0)}(r, t)}{\partial t} \right\} = \sum_k c_k(t) (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \psi_k^{(0)}(r, t),$$

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \psi_k^{(0)}(r, t) = \sum_k c_k(t) \hat{V}(t) \psi_k^{(0)}(r, t).$$

Умножив обе части уравнения слева на $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрировав по пространственным координатам, найдем основное уравнение нестационарной теории возмущения:

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \delta_{mk} = \sum_k c_k(t) \hat{V}_{mk}(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) t} = \sum_k c_k(t) \hat{V}_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t},$$

или

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k c_k(t) \hat{V}_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}. \quad (6.8)$$

Пусть возмущение включается в момент времени $t = 0$, когда система находится в состоянии $\psi_n^{(0)}$. Это означает, что

$$c_k(t) = \delta_{kn} \quad (t \leq 0), \quad c_n^{(0)} = c_n(0) = 1, \quad c_k^{(0)} = 0, \quad c_k(t) = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}(t).$$

Тогда в первом порядке (6.8) примет вид

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \hat{V}_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t}.$$

Интегрированием получим

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t \hat{V}_{mn}(t') e^{i\omega_{mn} t'} dt', \quad c_m^{(0)} = 0.$$

Итак, при $t \geq 0$ все $c_m(t)$ отличны от нуля. Это означает, что при изменении энергии системы теперь будем получать не только $E_n^{(0)}$, но и любые другие собственные значения $E_m^{(0)}$ с вероятностью $|E_m^{(0)}| \neq 0$.

Система будет находиться в состоянии

$$\Psi_n(t) = c_n(t)\psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} c_m^{(1)}(t)\psi_m^{(0)}(t),$$

энергия которого неопределенна и $|c_m^{(1)}(t)| \ll 1$.

6.3. «Золотое» правило Ферми

Рассмотрим случай гармонического возмущения $\hat{V}(t) = \hat{V}(0)\cos\omega t$. Тогда матричный элемент возмущения $\hat{V}_{mn}(t) = \hat{V}_{mn}\cos\omega t$. Вычислим:

$$\begin{aligned} c_m^{(1)}(t) &= \frac{-i\hat{V}_{mn}}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t'} \cos\omega t' dt' = \frac{-i\hat{V}_{mn}}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t'} \left(\frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2} \right) dt' = \\ &= \frac{-i\hat{V}_{mn}}{2\hbar} \int_0^t \left\{ e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} \right\} dt' = \\ &= \frac{-\hat{V}_{mn}}{2\hbar} \left\{ \frac{(e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - 1)}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{(e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1)}{\omega_{mn} - \omega} \right\}. \end{aligned}$$

Если $\omega \cong \omega_{mn}$, то первым членом можно пренебречь и после несложных преобразований получить вероятность перехода из состояния n в состояние m :

$$\left| c_{mn}^{(1)}(t) \right|^2 = \left| c_m^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{\hat{V}_{mn}^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}}{\left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} \right)^2} \equiv \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} \frac{\hat{V}_{mn}^2}{4\hbar^2} t \equiv f(\alpha) \frac{\hat{V}_{mn}^2}{4\hbar^2} t.$$

В пределе $t \rightarrow \infty$ функция $f(\alpha) \rightarrow \pi\delta(\alpha)$. Для функции Дирака $\delta(x)$ имеет место равенство $\delta(cx) = \delta(x)/c$. С учетом этого свойства

$$\left| c_{mn}^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left| \hat{V}_{mn} \right|^2 t \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - \hbar\omega).$$

Самым важным здесь является то, что вероятность перехода пропорциональна времени. Другими словами, вероятность перехода $n \rightarrow m$ в единицу времени

$$\frac{\left| c_{mn}^{(1)}(t) \right|^2}{t} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left| \hat{V}_{mn} \right|^2 \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - \hbar\omega)$$

пропорциональна квадрату соответствующего матричного элемента. Последнее выражение получило название «золотого» правила Ферми.

Список рекомендованной литературы

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Т. 3. М.: Физматлит, 2001. (Сер. «Теоретическая физика».)

Иродов И. Е. Квантовая физика. М.: Физматлит, 2002.

Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Высш. шк., 1983.

**1. Волновая функция системы многих частиц
в формализме чисел заполнения**

Рассмотрим полный гамильтониан системы N тождественных невзаимодействующих фермионов: $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$, частным решением которого является произведение:

$$\Phi(r_1, r_2 \dots r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i),$$

где $\{\varphi_i\}$ – ортогональная система собственных функций одночастичного уравнения Шредингера $\hat{H}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$.

Так как речь идет о системе тождественных фермионов, то её волновая функция должна менять свой знак при перестановке любой пары частиц. Этого можно добиться, представив волновую функцию $\Phi(r_1, r_2 \dots r_N)$ в виде *детерминанта Фока–Слэтера*:

$$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_N}(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ & \vdots & & \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{П1.1})$$

Индексом k_i нумеруются одночастичные состояния. Если два любых индекса совпадают, то волновая функция обращается в ноль. Как правило, используется стандартная последовательность: $k_1 < k_2 \dots < k_N$. Для краткости выражение (П1.1) записывается в форме

$$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_N}(r_1, r_2 \dots r_N) = |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (\text{П1.2})$$

где символ n_i обозначает число частиц, находящихся в собственном состоянии i с волновой функцией φ_i . Числа n_i называются *числами заполнения*, а (П1.2) – записью *координатной части* волновой функции многих частиц в *представлении* чисел заполнения. Для фермионов все числа заполнения могут принимать только два значения: 0 и 1. Важно отметить, что так как $\{\varphi_i\}$ образуют полную ортогональную систему собственных функций, то детерминанты Фока–Слэтера также образуют полную ортогональную систему функций. Для *бозонов* числа заполнения могут принимать любые значения: 0, 1, 2,

Формализм чисел заполнения особенно удобен, когда полное число частиц N может изменяться от 0 до ∞ . Система базисных функций для этого случая приведена в таблице.

N	$\Phi_{k_1, k_2, \dots, k_N}$	$ n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$
0	Φ_0	$ 0, 0, \dots\rangle$
1	$\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3 \dots$	$ 1, 0, 0, \dots\rangle, 0, 1, 0, 0, \dots\rangle, 0, 0, 1, 0, \dots\rangle \dots$
2	$\Phi_{12}, \Phi_{13}, \Phi_{23} \dots$	$ 1, 1, 0, 0, \dots\rangle, 1, 0, 1, 0, \dots\rangle, 0, 1, 1, 0, 0, \dots\rangle$
и т. д.

Состояние $\Phi_0 = |0, 0, \dots\rangle$ без единой частицы называется *истинным «вакуумом»*. Совокупность всех функций $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ образует полную ортогональную систему в обобщённом гильбертовом пространстве, где число частиц переменное.

Ранее рассматривалась только система независимых фермионов. В присутствии взаимодействия многочастичные волновые функции должны выражаться в виде линейных комбинаций типа

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{k_1} A_{k_1} \Phi_1 + \sum_{k_1 < k_2} A_{k_1, k_2} \Phi_{k_1, k_2} + \dots = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i} A_{n_1, n_2, \dots, n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i\rangle.$$

2. Операторы в формализме чисел заполнения (вторичного квантования)

Представим себе исходную систему, которая находится в состоянии $\Phi_{\text{исх}} = |1, 0, 0, \dots\rangle$. Пусть теперь эта система подверглась внешнему воздействию \hat{V} , в результате которого она перешла в состояние $|0, 1, 0, 0, \dots\rangle$. Другими словами, действие оператора сводится в уничтожению частицы в одном состоянии и создании (рождении) частицы в другом.

Чтобы описать все воздействия в системе, вводят два основных оператора: оператор *уничтожения* c_i , который уничтожает частицу в состоянии $\varphi_i(r)$, и оператор *рождения* c_i^\dagger , который рождает частицу в состоянии $\varphi_i(r)$.

Для фермионных операторов вводятся правила:

$$\begin{aligned} c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= (-1)^{n_1+n_2+\dots+n_{i-1}} (1-n_i) |n_1, n_2, \dots, n_i+1, \dots\rangle, \\ c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= (-1)^{n_1+n_2+\dots+n_{i-1}} n_i |n_1, n_2, \dots, n_i-1, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П2.1})$$

Отсюда следует, например, что

$$\begin{aligned}
c_i |n_1, n_2, \dots, 0_i, \dots\rangle &= 0, \quad c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, 1_i, \dots\rangle = 0, \\
c_3 |1, 1, 1, 1, 0, 0, \dots\rangle &= |1, 1, 0, 1, 0, 0, \dots\rangle, \quad c_4^\dagger |1, 1, 1, 0, 1, 0, \dots\rangle = |1, 1, 1, 1, 1, 0, \dots\rangle, \\
c_2^\dagger c_3 c_1^\dagger c_2 c_3^\dagger c_1 |1, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle &= c_2^\dagger c_3 c_1^\dagger c_2 c_3^\dagger |0, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle = \\
&= \dots = -|1, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle \text{ (перестановка двух частиц)}.
\end{aligned}$$

Все состояния можно получить, действуя операторами c_i^\dagger на функцию основного состояния:

$$\Phi_0 \equiv |0\rangle = |0, 0, \dots\rangle.$$

Из (П2.1) следует, что операторы c_i^\dagger и c_i «эрмитово сопряжены» друг с другом, т. е.

$$c_i^\dagger = (c_i)^\dagger,$$

где знак « \dagger » соответствует эрмитову сопряжению. Отсюда следует, что сами операторы c_i^\dagger и c_i *неэрмитовы*, и поэтому не отвечают наблюдаемым переменным. Легко показать, что оператор $\hat{n} = c_i^\dagger c_i$, который называется *оператором числа частиц*, является эрмитовым оператором. Оператор полного числа частиц $\hat{N} = \sum_i c_i^\dagger c_i$ также эрмитов. В общем случае из (П2.1) следует,

$$\text{что } c_i^\dagger c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle.$$

Для фермионных операторов рождения и уничтожения выполняются коммутационные соотношения:

$$\{c_i, c_k^\dagger\} = c_i c_k^\dagger + c_k^\dagger c_i = \delta_{ik}, \quad \{c_i, c_k\} = \{c_i^\dagger, c_k^\dagger\} = 0. \quad (\text{П2.2})$$

В коммутационных соотношениях уже заложены свойства антисимметрии волновой функции по отношению к перестановкам частиц.

Все операторы квантовой механики можно записать в виде различных комбинаций указанных двух операторов. Для этого потребуем равенства матричных элементов оператора, вычисленных в формализме чисел заполнения (вторичного квантования), и в обычном формализме квантовой механики.

Тогда *одночастичный* оператор $\hat{V}(r_i)$ с матричными элементами

$$V_{ij} = \int \varphi_i^*(r) \hat{V} \varphi_j(r) dr$$

в представлении чисел заполнения будет иметь вид

$$\hat{V} = \sum_{kl} V_{kl} c_k^\dagger c_l. \quad (\text{П2.3})$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть выражение

$$\begin{aligned} \langle 0, 0, 1_i, 0, \dots | \hat{G} | 0, 0, \dots, 1_j, \dots \rangle &= \langle 0, 0, 1_i, 0, \dots | \sum_{kl} G_{kl} c_k^\dagger c_l | 0, 0, \dots, 1_j, \dots \rangle = \\ &= \sum_{kl} G_{kl} \langle 0, 0, 1_i, 0, \dots | c_k^\dagger c_l | 0, 0, \dots, 1_j, \dots \rangle = \sum_{kl} G_{kl} \delta_{ik} \delta_{lj} = G_{ij}. \end{aligned}$$

Аналогичным образом показывается, что *двухчастичный* оператор (потенциал межэлектронного взаимодействия)

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(r_i - r_j)$$

примет вид

$$\hat{V} = \sum_{klmn} V_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n, \quad (\text{П2.4})$$

где $V_{klmn} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \varphi_k^*(r) \varphi_l^*(r') \varphi_m(r) \varphi_n(r')$.

Результаты (П2.3) и (П2.4) остаются справедливыми и для бозонов. При этом надо только изменить соотношения *антикоммутации* (П2.2) на соотношения *коммутации*.

Таким образом, многочастичный гамильтониан системы N взаимодействующих электронов (в поле N ионов) во внешнем потенциале $\hat{V}_{\text{ext}}(r_i)$:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(r_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V(r_i - r_j) + \hat{V}_{\text{ext}}(r_i)$$

на языке вторичного квантования записывается в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{kl} \varphi_k \left| \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(r_i) \right| \varphi_l c_k^\dagger c_l + \sum_{klmn} V_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n + \sum_{kl} \hat{V}_{\text{ext}} c_k^\dagger c_l = \\ &= \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_{klmn} V_{klmn} c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n + \sum_{kl} \hat{V}_{\text{ext}} c_k^\dagger c_l, \end{aligned} \quad (\text{П2.5})$$

где $\{\varphi_k\}$ и $\{\varepsilon_k\}$ – собственные функции и собственные значения одночастичного оператора $\hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(r_i)$.

К сожалению, из-за наличия слагаемых типа $c_l^\dagger c_k^\dagger c_m c_n$ для решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (П2.5) приходится прибегать к це-

лomu ряду приближений, вводя *модельные* гамильтонианы. В твердом теле важнейшими модельными гамильтонианами являются:

- гамильтониан *Хаббарда*

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_i U_i \hat{n}_i \hat{n}_i,$$

- гамильтониан *Гейзенберга*

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j.$$

В последнем выражении J_{ij} – параметры обменного взаимодействия Гейзенберга между атомными спинами \vec{S}_i и \vec{S}_j .

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Волновые свойства частиц	3
1.1. Корпускулярно-волновой дуализм.....	3
1.2. Волны де Бройля и их экспериментальное подтверждение	4
1.3. Статистическое толкование волн де Бройля и соотношение неопределенностей.....	6
2. Математический аппарат квантовой механики	10
2.1. Уравнение Шредингера.....	10
2.2. Операторы.....	12
2.3. Самосопряженные (эрмитовы) операторы и их свойства.....	15
2.4. Вычисление средних значений. Обозначения Дирака	18
2.5. Дифференцирование операторов по времени	20
3. Уравнение Шредингера в одном измерении	20
3.1. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками	20
3.2. Одномерная потенциальная яма с конечными стенками.....	23
3.3. Потенциальные барьеры.....	28
3.4. Линейный гармонический осциллятор	34
3.5. Решение уравнения Шредингера одномерного осциллятора при помощи операторов рождения и уничтожения	39
4. Момент импульса	42
4.1. Момент импульса в квантовой механике	42
4.2. Оператор момента импульса в сферической системе координат	43
4.3. Оператор квадрата момента импульса в сферической системе координат.....	44
5. Физика атомов	45
5.1. Уравнение Шредингера в центральном поле	45
5.2. Уравнение для радиальной части волновой функции.....	47
5.3. Уравнение для угловой части	50
5.4. Состояние электронов в атоме. Спин электрона	51
5.5. Магнитный момент атома	53
6. Теория возмущений	55
6.1. Стационарная теория возмущений.....	55

6.2. Нестационарная теория возмущений.....	57
6.3. «Золотое» правило Ферми.....	59
Список рекомендованной литературы	60
Приложения	60
1. Волновая функция системы многих частиц в формализме чисел заполнения.....	61
2. Операторы в формализме чисел заполнения (вторичного квантования).	62

Дунаевский Сергей Михайлович

**Лекции по квантовой механике
и статистической физике. Квантовая механика**

Учебное пособие

Редактор И. Б. Сенишева

Подписано в печать 09.11.12. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 4,5.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 110 экз. Заказ 123.

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5