

# Квантовая механика

Комаров К. П.

10 июня 2005 г.

# Оглавление

1	Повторение классической механики	5
2	Контр примеры	7
2.1	Проблема излучения чёрного тела	7
2.2	Фото-электрический эффект	8
2.3	Атомы, их спектры	9
2.4	Другие явления, которые не может описать классическая физика	10
3	Кванты света	11
3.1	Открытие постоянной Планка (немец)	11
3.2	Фотон	11
3.2.1	Теория фото-эффекта	11
3.3	Фотоны в гравитационном поле	13
3.3.1	Искривление траектории при движении в гравитационном поле фотонов	14
3.4	Корпускулярно-волновой дуализм светового излучения	14
4	Атом Бора и волновые свойства частиц	15
4.1	Планетарная модель	15
4.2	Волны де Бройля	18
4.3	Соотношение неопределённостей	19
5	Уравнение Шрёдингера	23
5.1	Вывод волнового уравнения	23
5.2	Вновь об уравнениях Максвелла	24
5.3	Операторы энергии и импульса	25
5.4	Классический предел	26
5.5	Частицы в потенциальной яме	28
5.5.1	Одномерная яма с бесконечными стенками	28
5.5.2	Условие на излучения электромагнитных волн	30
5.5.3	Давление на стенку	30
5.5.4	Трёхмерный случай	31
5.5.5	Уравнение непрерывности и нахождение средних значений физических величин	31
6	Операторы квантовой механики	35
6.1	Эрмитовы операторы	35
6.2	Изменение средних величин со временем	37
6.3	Законы сохранения	38
6.4	Теорема Эренфеста	38
7	Некоторые задачи квантовой механики	41
7.1	Частица в одномерной яме конечной глубины	41
7.2	Отражение частицы от потенциального барьера	43
8	Атомы и их свойства	45
8.1	Атом водорода	45
8.2	Периодическая система	47
8.3	Молекулы	48
8.4	Операторы для спинового момента количества движения	50
8.5	Обменные взаимодействия	52
8.5.1	Принцип тождественно однотипных частиц	52
9	Теория возмущения	53
9.1	Стационарная теория	53
9.1.1	Невырожденный случай	53
9.1.2	Теория возмущений. Второй случай.	59
9.2	Стационарная теория возмущений.	61
10	Взаимодействие излучения с атомами	63
10.2	Квантовый подход	63
10.2.1	Квантовый генератор.	64
10.3	Правила отбора	64
10.3.1	Правило отбора по проекции.	65
10.3.2	Правило отбора по функции.	65
11	Элементы физики твёрдого тела.	67
11.1	Энергетические зоны кристаллов.	67
11.1.1	Дираковская потенциальная яма.	67
11.2	Фононы	69

## Глава 1

# Повторение классической механики

Мы уже знаем, что

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad \vec{p} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

если выразить скорость, например, из выражения для импульса

$$v^2 = \frac{(pc)^2}{(mc)^2 + p^2},$$

то получим, что

$$E^2 = \frac{(mc^2)^2}{(mc)^2 + p^2 - p^2} \cdot ((mc)^2 + p^2) = (pc)^2 + (mc^2)^2$$

— связь между энергией и импульсом. А если  $v/c \ll 1$ , то

$$E = mc^2 + mv^2/2 \text{ и } \varepsilon = E - mc^2 = mv^2/2$$

— то, что было у Ньютона:  $\vec{p} = m\vec{v}$ . Частица определяется определённой траекторией и в каждый момент каждая частица находится в определённом месте — классическая физика. Когда шли описания микромира, классическая физика давала не соответствующие опытам результаты. Я остановлюсь на примерах таких экспериментов.

## Глава 2

# Явления, не описываемые классической физикой

### 2.1 Проблема излучения чёрного тела

Физический объект, который поглощает все падающие на него частицы. Оно представляется из себя полость (равновесное излучение).

Пусть  $\rho(\nu)$  — энергия, излучаемая на единичный спектральный интервал, тогда есть эффект смещения Винна:

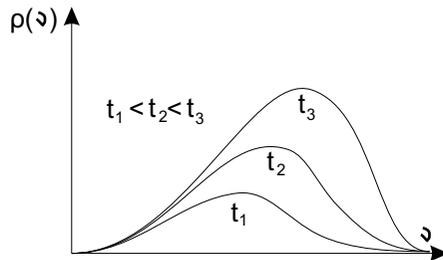


Рис. 2.2: Эффект Винна

Подходы: раскладываем на Мор-полости, то есть имеется струна с закреплёнными концами, колебания которой по уравнению:

$$u'' - \frac{1}{c} \cdot \ddot{u} = 0, \quad u = \sum A_i \cdot \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \cdot \sin(\nu_n \cdot t), \quad \nu_n^2 = c^2 \cdot \frac{\pi^2}{L^2} \cdot n^2,$$

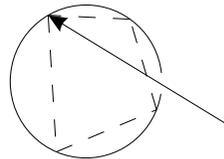


Рис. 2.1: Полость

где  $n$  — количество пересечений с горизонталью и здесь описывается бесконечным количеством осцилляторов и на каждый энергия  $kT$ . Но когда имеется опыт с ультрафиолетовым излучением, результат неправильный:

Рис. 2.3: Натянутая струна

$$E = \frac{3}{2} \cdot N_{\text{ст}} kT + N_{\text{эл-м}} kT \Rightarrow N_{\text{эл-м}} \rightarrow \infty$$

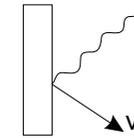
при  $T \rightarrow 0$ , где  $N_{\text{эл-м}}$  — число осцилляторов электро-магнитного поля. Это значит, что вся энергия вытягивается из стенок, то есть стенки охлаждаются, это назвали ультра-фиолетовой катастрофой, но это всё неправильно.

### 2.2 Фото-электрический эффект

Опыты показали, что кинетическая энергия электронов, испускаемых поверхностью металла, освещаемой видимым или ультрафиолетовым светом, не зависит от интенсивности излучения, а зависит лишь от рода металла и от частоты излучения  $\nu$  по следующему закону

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu - A, \quad (2.2.1)$$

где  $A$  — так называемая работа выхода электрона из металла, то есть энергия, необходимая для удаления электрона из этого металла. В 1905 году Эйнштейн связал этот результат с гипотезой Планка о том, что свет излучается отдельными порциями, причём энергия каждой такой порции определяется формулой  $E = h \nu$ . Соотношение (2.2.1) получило название *уравнения Эйнштейна*. Детальное изучение опытных данных показало, что  $h$  в выражении (2.2.1) совпадает с универсальной постоянной, входящей в теорию Планка:  $h = 6.626 \cdot 10^{-27}$  эрг · сек.



Почему электрон поглощает только один квант энергии независимо от интенсивности излучения? Самое простое объяснение этого явления заключается в следующем: свет состоит из частиц, то есть из излучённых порций световой энергии  $E = h \nu$ , которые сохраняют свою индивидуальность в процессе распространения и в дальнейшем, при столкновении с электроном, передают ему всю свою энергию.

Это предположение подкрепляется различными опытами, например такими, когда на фотопластинку направляются лучи очень низкой интенсивности.

На пластинке получаются хаотически расположенные тёмные пятна со средней плотностью, пропорциональной интенсивности света. Для очень интенсивного пучка распределение пятен становится настолько плотным, что они практически непрерывны. При такой интенсивности пучка света он становится эквивалентным тому, что в классической физике называется световой волной.

Хотя предположение, что свет состоит из локализованных частиц, позволяет просто объяснить фотоэлектрический эффект, оно не согласуется с огромной совокупностью экспериментов, приводящих к выводу, что свет является формой волнового движения.

### 2.3 Стабильность и размер атомов, линейчатость их спектров испускания и поглощения

Попытки описать систему устойчивых зарядов не увенчались успехом — теорема Ирншоу, чтобы было устойчивое состояние, заряд должен проходить через одну точку, то есть поле должно быть как на рисунке 2.3, что невозможно, мы знаем, что поле начинается и заканчивается на зарядах, таким образом такой системы нет.

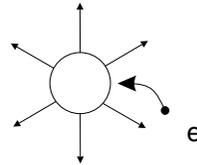


Рис. 2.4: Равновесие зарядов

Положительный заряд определяется суммой зарядов протонов, есть ещё нейтроны, весят почти так же, но не имеют заряда:  $m_p \simeq m_n \simeq 1836m_e$ , размеры их  $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ , а целого атома  $\sim 10^{-8}$  см. и это соответствует экспериментам. Например дипольный момент электрона меняется со временем и это приводит к излучению, но электрон в таком случае должен упасть на атом за время порядка  $10^{-11}$  секунды, но здесь и проявляются силы квантовой физики, иначе бы радиус нашей планеты был порядка 100 километров. Другой опыт: поскольку электрон находится на произвольном расстоянии от центра, то он может иметь разную частоту и должно быть постоянное электро-магнитное излучение, но его нет. Длины волн, которые излучаются атомом подчиняются уравнению

$$\frac{1}{\lambda} = K_H \cdot \left( \frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $n$  и  $n' = 1, 2, 3, \dots$ ; а  $K_H \simeq 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  — постоянная Хришпенга и это исправленная модель, формула Бальмера.

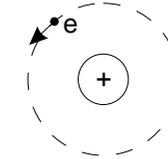
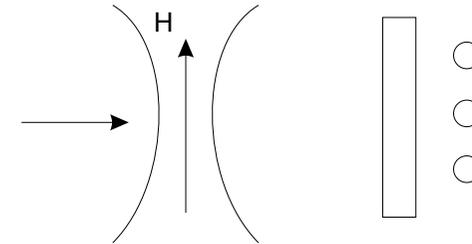


Рис. 2.5: Планетарная модель

### 2.4 Другие явления, которые не может описать классическая физика

Не может описать теплоёмкость атомарных газов, твёрдых тел. У кристалла возникает аналогичный эффект как дифракция и интерференция, поведение пучка в электро-магнитном поле, явление Штейнера-Герлаха:



здесь пятна, которые невозможно описать. Также не поддаются описанию ферромагнетики в классической физике, ещё сверх-кипучесть гелия.

## Глава 3

# Кванты света

### 3.1 Открытие постоянной Планка (немец)

14 декабря 1900 г. Макс Планк на съезде доложил работу о теории, объясняющей абсолютное чёрное тело, где использовалась постоянная Планка  $h = 6.6 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек. Так же ввели альтернативную константу  $\hbar = h/2\pi$ , она иногда удобнее. В 1926 г. открыли уравнение Шредингера в волновой теории (для не релятивистского случая):

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h}{c} \cdot \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

— формула Планка с выводом в квантовой физике, где  $\nu$  — частота,  $k$  — постоянная Больцмана. Эти предположения противоречат классической физике. Осцилляторы электро-магнитного поля могут принимать и отдавать энергию отдельными порциями — квантами (гипотеза), таким образом  $E = h\nu = \hbar\omega$  — что можно было как-то описать эксперимент. Это был огромный прорыв.

### 3.2 Фотон

#### 3.2.1 Теория фото-эффекта

Эйнштейн сделал предположение, что электро-магнитное поле не просто поглощает излучение квантами, а состоит из квантов. Это означает, что подобно телу состоящему из частиц, волна состоит из кусков. Причём нет эксперимента, в котором проявляется часть заряда или массы электрона. Фотон — элементарная частица, из которой состоит электро-магнитное поле. В этом случае явление фото-эффекта описывается просто:

$$E = W + mv^2/2 = h\nu,$$

где  $W$  — работа выхода электрона.

Если  $v = c$ , то необходимо, чтобы масса покоя  $m_0 = 0$  (из формул), таким образом  $E = pc$  — для релятивистских частиц,  $E = h\nu$ , то есть  $p = E/c = h\nu/c = h/\lambda = \hbar \cdot k$ , где  $k = 2\pi/\lambda$ , в итоге:

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$$

— центральные формулы. Известно, что

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \exp(i \cdot (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})),$$

рассмотрим *эффект Комптона*: пусть на электрон падает фотон (рис. 3.1), тогда мы можем найти длину волны:

$$\lambda' - \lambda = 2\lambda_k \cdot \sin^2(\theta/2), \quad \lambda_k = \frac{h}{mc} \approx 0.024 \text{ \AA}.$$

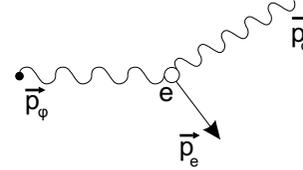


Рис. 3.1: Падение фотона на электрон

Это получено на опыте излучения вещества с лёгкими атомами рентгеновскими лучами Комптоном в 1923 году. Для объяснения эффекта Комптона применим законы сохранения энергии и импульса к столкновению рентгеновского фотона с электроном. Поскольку в атомах лёгких элементов энергия связи электрона порядка 10 эВ, что примерно в тысячу раз меньше энергии рентгеновского кванта  $h\nu \approx 10$  кэВ, то электроны в этих опытах можно считать практически свободными. Энергия покоя электрона  $m_0c^2 = 0.5$  МэВ; поэтому отношение  $h\nu/m_0c^2 \ll 1$ . Следовательно, покоившийся до столкновения с фотоном или двигавшийся в атоме с нерелятивистской скоростью электрон и после столкновения останется нерелятивистским. Закон сохранения энергии электрона записывается в виде

$$h\nu = h\nu' + \frac{p^2}{2m_0}, \quad ((3.2.1))$$

где  $p$  — импульс электрона после столкновения с фотоном. Закон сохранения импульса

$$\vec{p}_{\text{фот.}} = \vec{p}'_{\text{фот.}} + \vec{p},$$

где  $\vec{p}_{\text{фот.}}$  и  $\vec{p}'_{\text{фот.}}$  — импульсы фотона до и после рассеяния, запишем с помощью теоремы косинусов в виде

$$p^2 = p_{\text{фот.}}^2 + p_{\text{фот.}}'^2 - 2p_{\text{фот.}}p_{\text{фот.}}' \cdot \cos \theta.$$

Подставляем в это равенство выражение для импульса фотона через его частоту  $p_{\text{фот.}} = h\nu/c$  и квадрат импульса электрона из закона сохранения энергии (3.2.1)

$$2m_0h(v - v') = \frac{h^2}{c^2} \cdot (v^2 + v'^2 - 2vv' \cdot \cos \theta).$$

Перепишав это уравнение в виде

$$v - v' = \frac{h\nu}{2m_0c^2} \cdot \left( v + \frac{v'^2}{v} - 2v' \cos \theta \right)$$

и учитывая, что  $h\nu/m_0c^2 \ll 1$ , видим, что изменение частоты  $\Delta v = v' - v$  мало по сравнению с самой частотой  $\nu$ . Поэтому в правой части можно  $\nu'$  заменить на  $\nu$ . Тогда для относительного сдвига частоты  $\Delta\nu/\nu$  при рассеянии сразу получаем

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{h\nu}{m_0c^2} \cdot (1 - \cos \theta). \quad ((3.2.2))$$

Знак минус показывает, что частота рентгеновского излучения при рассеянии уменьшается. Это естественно поскольку фотон отдаёт часть своей энергии электрону. Теперь перейдём от частот к длинам волн. Это легко сделать, учитывая, что относительное изменение частоты при рассеянии мало:  $\Delta\nu/\nu \ll 1$ . Тогда

$$\lambda + \Delta\lambda = \frac{c}{\nu + \Delta\nu} \approx \frac{c}{\nu} \cdot \left( 1 - \frac{\Delta\nu}{\nu} \right).$$

Так как  $c/\nu = \lambda$ , то из этого выражения имеем

$$\Delta\lambda = -\lambda \cdot \frac{\Delta\nu}{\nu},$$

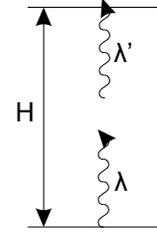
и соотношение (3.2.2) переписывается в виде

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c} \cdot (1 - \cos \theta) = \frac{2h}{m_0c} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Эта имеющая размерность длины комбинация трёх универсальных постоянных получила название *комптоновской длины волны электрона*.

Интересно отметить, что изменение длины волны рентгеновского излучения в явлении Комптона, как видно из последнего уравнения, не зависит от длины волны падающего излучения. А как объяснить существование в спектре рассеянного излучения ещё и несмещённой линии? Всё дело в том, что внутренние электроны, особенно в тяжёлых атомах, связаны настолько прочно, что их энергия связи уже сравнима с энергией рентгеновских квантов и, следовательно, их нельзя рассматривать как свободные. Поэтому при соударении фотон обменивается энергией и импульсом с атомом в целом, а так как масса атома очень велика, то по закону сохранения импульса фотон практически не передаёт ему своей энергии.

### 3.3 Фотоны в гравитационном поле



Если имеется гравитационное поле, то  $\delta E = mgH$  — изменение энергии, где  $m$  — гравитационная или инерциальная масса, но для фотона это определяется как  $m = E/c^2$  и

$$E = m_{\text{гр}} \cdot c^2 = h\nu/c^2 \Rightarrow \delta\nu/\nu = gH/c^2,$$

так как  $\delta E = h\delta\nu$ . В 1960 г. проверили на опыте с  $H = 19.6$  метров и согласились.

#### 3.3.1 Искривление траектории при движении в гравитационном поле фотонов

Просто ответ:

$$\varphi = \frac{\delta p}{p} = 2 \cdot \left( \frac{m_{\varphi}MG}{Rc} \right) \cdot \frac{1}{h\nu} = \frac{2GM}{c^2R}, \quad 2\varphi = 1.75''.$$

#### 3.4 Корпускулярно-волновой дуализм светового излучения

Свет демонстрирует волновые свойства и корпускулярные свойства (излучение абсолютно чёрного тела). По какой траектории полетит фотон? Оказывается, есть  $I$  — вероятность появления его где-то, интенсивность позволяет её посчитать:  $dW = I dx dy dz$ .

Например как и в случае фотоэффекта, объяснить особенности явления Комптона, исходя из волновой точки зрения на свет, не удаётся. Взаимодействуя с классической электромагнитной волной, электрон мог бы получать любое количество энергии. В спектре рассеянного излучения при наблюдении под заданным углом  $\theta$  можно было бы обнаружить различные значения для изменения длины волны при изменении интенсивности излучения или времени экспозиции. Однако в опытах было однозначно показано, что при заданном угле наблюдается только одно значение смещения длины волны независимо от интенсивности излучения и времени облучения. Эти факты указывают на то, что процесс передачи энергии и импульса не является непрерывным, как это предсказывает классическая теория, а является дискретным, как следует из квантовой теории.

Но не всегда вопрос о природе света стоит так категорично: или кванты, или классические волны. Существует ряд явлений, допускающих корректное объяснение с любой из этих точек зрения. Например, эффект Доплера, это типично волновое, на первый взгляд, явление может быть объяснено с точки зрения представления о свете как о потоке фотонов.

## Глава 4

# Атом Бора и волновые свойства частиц

### 4.1 Планетарная модель атома и квантование момента импульса

<sup>1)</sup>Как мы уже знаем, дискретный (линейчатый) спектр атомов не имеет объяснения в рамках классической физики, даже с добавлением квантовой формулы Планка. В самом деле, если электрон переходит с одной орбиты на другую, то

$$\Delta E = h\nu,$$

где  $\Delta E$  — разность энергий орбит, а  $\nu$  — частота волны излучаемого кванта (фотона). Поскольку электрон может находиться на любой орбите, то и частоты излучения атомов должны быть произвольными, а спектр — непрерывным.

В то же время мы знаем, что спектр атомов линейчатый, причём длины излучаемых волн  $\lambda$  удовлетворяют *формуле Бальмера*:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n', n = 1, 2, \dots$$

Кроме того, необъяснённым остаётся тот факт, что электроны не падают на ядро.

Спасти положение удалось датскому физiku Нильсу Бору. Он предположил, что момент импульса  $L$  электронов может принимать не произвольные,

<sup>1)</sup> Следует заметить, что лектор Комаров употребляет понятие „момент количества движения“. На самом деле это не что иное, как момент импульса. Поскольку последний термин в современной литературе встречается чаще и мы привыкли к нему за время лекций Сербо по МТО, будем в дальнейшем употреблять именно го.

а только строго определённые значения:

$$L = pr = \hbar n, \quad n = 1, 2, \dots \quad (*)$$

Здесь  $p$  и  $r$  — импульс электрона и радиус орбиты, соответственно. Пусть  $Z$  — число протонов в ядре,  $e$  — элементарный заряд,  $m$  — масса электрона; тогда по закону Кулона

$$F = \frac{e \cdot Ze}{r^2}.$$

С другой стороны, по второму закону Ньютона

$$F = ma = m \frac{v^2}{r} = \frac{p^2}{mr}.$$

Сравнивая эти выражения, получаем:

$$\frac{p^2}{m} = \frac{Ze^2}{r}. \quad (**)$$

Из двух уравнений (\*) и (\*\*) относительно двух неизвестных —  $p$  и  $r$  — легко найти, что

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} \cdot \frac{n^2}{Z}, \quad v_n = \frac{p_n}{m} = \frac{e^2 Z}{\hbar c n} c.$$

Здесь постоянная

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.5 \cdot 10^{-8} \text{ см} \quad ((4.1.1))$$

имеет размерность длины и физический смысл *радиуса первой боровской орбиты* (в атоме водорода,  $Z = 1$ ). Постоянная  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$  носит странное название *постоянная тонкой структуры* и имеет смысл отношения скорости электрона на первой боровской орбите к скорости света. Такое название объясняется тем, что впервые она появилась в физической теории при нахождении релятивистских поправок к уровням энергии в атоме, которые оказались пропорциональными  $(v/c)^2 = \alpha^2$ . Таким образом, эта скорость в 137 раз меньше.

Энергия электрона на боровской орбите равна

$$E_n = \frac{mv_n^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n} = \frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{Z^2 me^4}{\hbar^2 n^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}.$$

При переходе с уровня  $n'$  на  $n$

$$E_{n'} - E_n = \Delta E = \frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2} \cdot \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) = h\nu. \quad ((4.1.2))$$

Если мы теперь вспомним соотношение, которым связаны частота и длина волны:

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{c}{\lambda},$$

а также вспомним, что  $h = 2\pi\hbar$ , то легко из (4.1.2) находится соотношение для длины волны излучаемого фотона:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Как видно, теория Бора обеспечивает излучение в соответствии с формулой Бальмера. Постоянную Ридберга  $R_H$  можно рассчитать теоретически; она равна

$$R_H = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3c} \approx 1,1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

Теория Бора объясняет известные серии спектральных линий атома водорода. Серия Лаймана соответствует переходам электронов с более высоких уровней на первый ( $n = 1$ ), серия Бальмера — на второй, серия Пашена — на третий.

Классический радиус электрона:

$$\frac{e^2}{r} = mc^2 \Rightarrow r_{\text{кл}} = \frac{e^2}{mc^2} \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}.$$

Приведём некоторые числовые коэффициенты, так

Величина	Значение	
$\hbar$	$10^{-27}$ эрг · сек	
$m_e$	$0,9 \cdot 10^{-27}$ гр	
$m_{p,n}$	$1863 \cdot m_e$	
$mc^2$	0,5 МэВ	масса покоя электрона
$m_a$	$10^{-12} \div 10^{-13}$ см	
$e$	$4,8 \cdot 10^{-10}$ единиц СГСЕ $= 1,8 \cdot 10^{-19}$ Кл	
$N_A$	$6 \cdot 10^{23}$	число Авогадро
$m_p$	$m/N_A$	
$k$	$1,4 \cdot 10^{-16}$ эрг / гр	постоянная Больцмана
$\bar{\lambda}_k = \lambda_k/2\pi = \hbar/mc$	$4 \cdot 10^{-11}$ см	компактная длина волны
$a_0 = \hbar^2/me^2$	$0,5 \cdot 10^{-8}$ см	
$\lambda_k = \alpha a_0$		
$e^2/r = mc^2$		
$r_{\text{классический}} = e^2/mc^2$	$3 \cdot 10^{-13}$ см	

По современным представлениям, электрон имеет точечную структуру. Закон Кулона работает до радиуса  $\sim 10^{-16}$  см.

В 1925 году В Паули установил общий квантовомеханический принцип запрета, согласно которому в любой системе в каждом разрешённом состоянии не может находиться более одного электрона.

## 4.2 Волны де Бройля

Несмотря на успехи теории Бора, она столкнулась с существенной проблемой: она не была достаточно обоснована. В частности, условие квантования не следовало из законов классической физики; непонятно также было, почему на нижнем уровне электрон не излучает.

В 1924 француз Луи де Бройль сделал смелое предположение. Если электромагнитное излучение в одних условиях проявляет волновые свойства, а в других — свойства частиц, почему бы тем объектам, которые мы привыкли считать частицами, не обладать волновыми характеристиками? Для нахождения самих этих характеристик достаточно обратить формулы Планка:

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}.$$

Тогда стали просто считать, что соотношение

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad ((4.2.3))$$

даёт нам длину волны, которую следует сопоставлять любому материальному объекту, если опыт показывает проявление этим объектом волновых свойств.

Подобно электромагнитной, волна, ассоциированная с частицей, в гармоническом случае записывается так:

$$\Psi = Ce^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} = Ce^{-i \cdot (Et - \vec{r}\vec{p})/\hbar}. \quad ((4.2.4))$$

В 1927 выводы де Бройля были подтверждены в ходе экспериментов по облучению кристаллической решётки пучком электронов. Получающаяся дифракционная картина похожа на ту, что получается при облучении рентгеновскими лучами, в полном соответствии с теорией: длины волн де Бройля для электронов таких энергий соответствуют рентгеновским лучам.

Стационарная волна, представляющая электрон в стационарном состоянии, может быть получена, только если волн непрерывно повторяют себя после каждого полного оборота вокруг ядра. Это условие соответствует, например, условию существования стоячих волн на струне, которые неподвижны и сохраняют свою форму со временем. Для этого на длине орбиты электрона должно укладываться целое число длин волн, то есть

$$n\lambda = 2\pi r.$$

Подставляя в это соотношение длину волны, выраженную через импульс электрона по формуле (4.2.3), получим

$$n \cdot \frac{h}{p} = 2\pi r, \text{ или } mvr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar,$$

что совпадает с правилом квантования орбит электронов в предложенной Бором в 1913 году модели атома водорода, то есть это число как раз задаёт номер боровской орбиты.

Особого внимания заслуживает волновая функция  $\Psi$ . Оказывается, она описывает не какое-то связанное с волной поле, подобное полям  $E$  и  $B$  в электродинамике, а всего лишь вероятность обнаружить частицу в той или иной точке. Если точнее, то функция  $\Psi$  в общем случае комплекснозначная; квадрат её модуля  $|\Psi|^2$  задаёт объёмную плотность вероятности обнаружения частицы в заданном объёме  $V$ :

$$P(\vec{r} \in V) = \int_V |\Psi|^2 dV. \quad ((4.2.5))$$

### 4.3 Соотношение неопределённостей

В классической физике частицы локализованы. Каждая частица в каждый момент времени имеет строго определённые координаты  $x$   $y$   $z$  и строго определённые компоненты импульса  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Совершенно не так дело обстоит в физике квантовой.

Волновая функция (4.2.4) описывает гармоническую монохроматическую волну  $\Psi$ , тянущуюся от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Чтобы говорить о координатах, частица должна быть локализована, то есть её волновая функция будет пакетом из монохроматических волн с разными амплитудами и частотами. При этом локализовать её в точке всё равно не удастся — как следует из формулы (4.2.5), волновая функция в этой точке обратилась бы в бесконечность, а в остальных точках — в ноль. Ещё хуже то, что одна точка не влияет на значение интеграла, поэтому интеграл  $|\Psi|^2$  по всему пространству равнялся бы 0, а не 1.

Таким образом, всегда существует некоторая ненулевая область ширины  $\delta x$ , внутри которой может быть обнаружена частица. Волновая функция такой частицы представляет собой пакет из множества монохроматических волн. Напишем разложение Фурье волновой функции по отдельным частотам (модам):

$$\Psi(x) = \int C(k)e^{ikx} dk \Rightarrow (\text{теорема Фурье}) C(k) = \frac{1}{2\pi} \int \Psi(x)e^{-ikx} dx.$$

Здесь мы сталкиваемся с неприятным свойством рядов Фурье: чем уже область, в которой нужно локализовать функцию, тем шире интервал значений  $k$ , по которым должен браться интеграл —  $\delta x \cdot \delta k \sim \pi$ , откуда

$$\delta p_x \cdot \delta x \sim \hbar$$

Это — соотношение неопределённостей Гейзенберга. Оно означает, что чем точнее мы локализуем частицу в пространстве, тем больше разброс допусти-

мых значений её импульса. Причём это не следствие несовершенства приборов — это свойство самих квантовых объектов. Аналогично можно показать, что  $\delta y \cdot \delta p_y \sim \hbar$ ,  $\delta z \cdot \delta p_z \sim \hbar$ .

В точной формулировке соотношения неопределённостей под разбросом понимается стандартное отклонение, то есть корень из дисперсии:

$$\delta x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}, \quad \delta p = \sqrt{(p - \bar{p})^2},$$

где  $\bar{x}$  и  $\bar{p}$  — средние значения, тогда

$$\delta x \cdot \delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

причём знак равенства реализуется лишь для *гауссова импульса*:

$$\Psi = \exp \left\{ - \left( \frac{x - \bar{x}}{\delta x} \right)^2 \right\}.$$

В классическом пределе  $\delta x = \delta p = 0$ . В квантовой же теории частицам не удаётся приписать строго определённую траекторию.

Для макрообъектов принцип неопределённости практически неощутим ввиду малости величины  $\hbar = 10^{-27}$  эрг·с. Например, для тела с массой  $m = 1$  г и разбросом по координате  $\delta x \approx 10^{-8}$  см получается разброс по скорости  $\delta v = \delta p/m \approx 10^{-19}$  см/с.

Теперь возьмём микрообъект — электрон на боровской орбите; пусть для него  $\delta r \ll r = a_0$ . Тогда

$$\delta p \sim \frac{\hbar}{\delta r} \gg \frac{\hbar}{r} = \frac{p}{n}.$$

Таким образом, на первой орбите разброс импульса намного превосходит сам импульс, и говорить о траектории не приходится. С другой стороны, при очень больших значениях  $n$  порядок будет другим, и можно уже описывать движение с какой-никакой точностью.

Аналогично можно вывести и соотношение неопределённостей „энергия-время“:

$$\delta E \cdot \delta t \sim \frac{\hbar}{2},$$

это соотношение получило название *неравенство Бора-Гейзенберга*. Оно фактически означает, что определение энергии с точностью до  $\Delta E$  должно занять промежуток времени, равный по меньшей мере  $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$ .

Теперь ответим на второй нерешённый вопрос теории Бора: почему электрон не излучает, находясь на первой орбите? Ответ будет дан в рамках *задачи о размере атома* (водорода).

Энергия электрона

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r},$$

причём  $\delta p \cdot \delta r \sim \hbar$ . Таким образом, при локализации по координате или импульсу энергия стремится к  $\pm\infty$ . Если рассматривать график зависимости  $E(a)$ , где  $a$  — радиус орбиты, то при  $a \rightarrow 0 - E \rightarrow \infty$ , при  $a \rightarrow \infty - E \rightarrow 0$ ,  $E > 0$ . Значит, где-то существует минимум. Найдём его:

$$0 = E'(a) = \frac{e^2}{a^2} - \frac{\hbar^2}{ma^3} \Rightarrow a_{min} = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0.$$

Таким образом, минимум энергии достигается именно на первой боровской орбите. Возникает, конечно, вопрос: почему в атомах с большим порядковым номером все электроны не сваливаются на низшую орбиту? До ответа на него мы дойдём, но в своё время.

цией соотношениями

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \Psi; \quad \nabla \Psi = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) = \frac{i\vec{p}}{\hbar} \Psi.$$

Второе уравнение — векторное. Чтобы получить скаляр, применим оператор  $\nabla$  ещё раз:  $\nabla^2 \Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi$ . Здесь  $\nabla^2$  — всеми нами любимый лапласиан  $\Delta$ , сумма вторых производных. Отсюда получаем уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi = (E - \frac{p^2}{2m}) \Psi = 0; \quad i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi.$$

Но это в свободном пространстве. При движении во внешнем потенциальном поле  $E = p^2/2m + U(\vec{r})$ , а уравнение принимает вид

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

Конечно, уравнений можно придумать бесконечно много. Но только то, что приведено выше, совпадает с экспериментом. Это и есть *уравнение Шрёдингера*.

## Глава 5

# Уравнение Шрёдингера

### 5.1 Вывод волнового уравнения

Мы уже знаем формулу, которой описывается монохроматическая волна де Бройля. Как и соответствующая формула из электродинамики (получаемая как решение уравнений Максвелла), она получается как решение некоторого уравнения. Попробуем восстановить его.

Вообще при построении квантовой теории огромную роль сыграл так называемый *принцип соответствия*, сформулированный Бором: законы квантовой физики должны быть сформулированы таким образом, чтобы в классических границах, когда, например, в изучаемый процесс вовлечено много квантов, эти законы приводили бы к классическим уравнениям для усреднённых величин. Использование принципа соответствия позволило найти вид операторов, сопоставляемых определённым физическим величинам. Но общих правил составления операторов для физических величин указать нельзя.

Может, конечно, возникнуть вопрос: зачем по решению восстанавливать уравнение? Дело в том, что известное нам решение описывает только монохроматическую волну (синусоиду, проще говоря). Но связанные с частицами волны, как мы только что увидели, могут быть и более сложными и представлять целые волновые пакеты; более того, монохроматических волн де Бройля в реальности не существует, это скорее некая идеализация, подобно идеальному газу или абсолютно твёрдому телу. Мы попытаемся найти общее уравнение для всех волновых функций.

Запишем ещё раз выражение для монохроматической волны:

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

Заметим, что производные по времени и координатам связаны с самой функ-

### 5.2 Вновь об уравнениях Максвелла

Вспомним уравнения Максвелла в свободном пространстве<sup>1)</sup>:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -c \operatorname{rot} \vec{B}, \\ \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = c \operatorname{rot} \vec{E}, \\ \operatorname{div} \vec{E} = 0, \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0. \end{cases}$$

Продифференцируем по  $t$  первое уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -c \operatorname{rot} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E},$$

а поскольку, как нам сообщили на электродинамике,

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} = \nabla \operatorname{div} \vec{E} - \Delta \vec{E},$$

<sup>1)</sup> Конечно, на лекции писалось Н, а не В. Но поскольку В — истинное магнитное поле, а Н — вспомогательный вектор, я решил восстановить „справедливость“. Всё равно в вакууме они равны.

то мы приходим к волновому уравнению:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - c^2 \Delta \vec{E} = 0.$$

Его решение хорошо известно:

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}.$$

При этом циклическая частота  $\omega$  и волновой вектор  $\vec{k}$  связаны *дисперсионным соотношением*:

$$\omega^2 = k^2 c^2.$$

С точки зрения квантовой механики интенсивность излучения  $I$  связана с числом фотонов  $n$ :  $I = \overline{E^2} = n \cdot \hbar\omega$ . Это и есть физический смысл величины  $E$ . (Естественно, под  $E$  здесь понимается электрическое поле, а не энергия.)

Если добавить

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k},$$

видно что правые части и левые части кроме корпускулярных, описывают и волновые свойства.

### 5.3 Операторы энергии и импульса

Решая уравнение Шрёдингера для конкретной квантовой системы, мы можем найти её волновую функцию, но этого мало. Мы хотели бы узнать, например, такие её характеристики, как энергия или импульс. Для этого на волновую функцию нужно действовать *операторами*.

Оператор импульса  $\hat{p}$  определяется так:

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

В частности, для монохроматической волны

$$\hat{p}\Psi = -i\hbar\nabla(Ce^{-\frac{i}{\hbar}(E - \vec{p}\vec{r})}) = \vec{p}\Psi.$$

Волновые функции, удовлетворяющие уравнению  $\hat{p}\Psi = \vec{p}\Psi$ , называются *собственными функциями*. Таким образом, для собственных функций действие оператора импульса сводится к умножению на вектор, который называется *собственным значением*. Только для этих функций импульс точно определён; измеряя импульс системы, мы всегда будем получать один и тот же результат.

Оператор энергии, или *оператор Гамильтона*, или *гамильтониан*, определяется так:

$$\hat{H}\Psi := \frac{1}{2m}\hat{p}^2\Psi + U(\vec{r})\Psi.$$

Если расписать участвующий здесь оператор импульса, то видно, что это просто правая часть уравнения Шрёдингера. Собственными функциями оператора являются функции, удовлетворяющие уравнению  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ .

Особый интерес представляют волновые функции, отвечающие состояниям с определённой энергией (*стационарным состояниям*):

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\psi(\vec{r}). (*)$$

Запишем теперь уравнение Шрёдингера:  $i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$ . Для функций вида (\*)  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , то есть они являются собственными функциями оператора. Более того,

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

Это — уравнение Шрёдингера для стационарных состояний.<sup>II)</sup>

В классическом пределе  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \rightarrow \rho$ , то есть плотность вероятности обнаружения частицы переходит в плотность вещества. Стационарными состояниями являются те, в которых плотность вещества не зависит от времени.

### 5.4 Переход от уравнения Шрёдингера к классическому описанию

Любая новая теория в области, правильно описываемой старой теорией, должна давать те же результаты (иначе новая теория неверна). Так, квантовая механика в классическом пределе ( $\hbar \rightarrow 0$ ) должна давать те же результаты, что и классическая.

Нам известно уравнение Ньютона<sup>III)</sup>:

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}}.$$

Нам неизвестно уравнение Лагранжа, но сделаем вид, что оно известно:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}}, \quad L = \frac{m\dot{r}^2}{2} - U(\vec{r}), \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}} = \vec{p}.$$

Здесь  $L$  — *лагранжиан* (функция Лагранжа).

<sup>II)</sup> Естественно, не надо путать строчную букву  $\psi$  с заглавной  $\Psi$ . От руки они пишутся несколько по-другому, впрочем, вы наверняка писали их на семинарах. Кроме того, не стоит „сокращать“ на  $\Psi$  в уравнении  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  и ему подобных, так же, как в уравнении на собственные векторы  $A\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$  не надо „сокращать“ на  $\mathbf{v}$  (иначе получится бессмысленное „равенство“  $A = \lambda$ , где слева стоит матрица, а справа — число).

<sup>III)</sup> Как пояснил лектор,  $\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} = \nabla U = \text{grad } U = \left(\frac{\partial U}{\partial x}, \frac{\partial U}{\partial y}, \frac{\partial U}{\partial z}\right)$ . Вон сколько обозначений. Производная по  $\vec{r}$  записывается так же, только там будут соответствующие компоненты вектора  $\vec{r}$  (скорости).

Кроме того, есть уравнения Гамильтона для функции Гамильтона  $H$ :

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \quad \dot{\vec{p}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{r}}, \quad H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

Наконец, существует уравнение Гамильтона-Якоби:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad p = \nabla S, \quad \frac{\partial S}{\partial t} + H(\vec{p}, \vec{r}) = 0.$$

Теперь можно расписать  $H$ :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U(\vec{r}) = 0. \quad (**)$$

Вопрос состоит в следующем: в какое уравнение переходит уравнение Шрёдингера в классическом пределе? Напишем его:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2m} \Delta \Psi + U \Psi, \quad \Psi = a e^{i \cdot S / \hbar}.$$

Расписывая, получаем:

$$-i\hbar \dot{a} e^{i \frac{S}{\hbar}} + \dot{S} a e^{i \frac{S}{\hbar}} - \frac{\hbar}{2m} \nabla \cdot ((\nabla a) e^{i \frac{S}{\hbar}} + a \frac{i}{\hbar} (\nabla S) e^{i \frac{S}{\hbar}}) + U a e^{i \frac{S}{\hbar}} = 0,$$

или, сокращая на экспоненту,

$$a \frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} a \Delta S - \frac{i\hbar}{m} \nabla S \nabla a - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta a + U a = 0.$$

Выделим действительную и мнимую часть, разделив первую на  $a$ , а вторую на  $-\hbar$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma} \Delta a = 0, \\ \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} \Delta S + \frac{1}{m} \nabla S \nabla a = 0. \end{cases}$$

Первое уравнение совпадает с уравнением Гамильтона-Якоби (\*\*), за исключением последнего слагаемого, содержащего  $\hbar$ . Этим слагаемым можно пренебречь, когда<sup>IV)</sup>

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1,$$

то есть изменения потенциальных полей должны быть достаточно плавными.

<sup>IV)</sup> На самом деле должна быть перечёркнутая лямбда. Увы, мои скудные знания в области ТеХне позволяют этого достичь...

Далее, заметим, что  $\rho = |\Psi|^2 = a^2$ , а

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \left( \rho \frac{\nabla S}{m} \right) = 0, \quad \text{где } \frac{\nabla S}{m} = \frac{\vec{p}}{m} = \vec{v}.$$

Отсюда получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0.$$

Но это не что иное, как известное из классической физики уравнение неразрывности.

## 5.5 Частицы в потенциальной яме

### 5.5.1 Одномерная яма с бесконечными стенками

Пусть частица находится в яме ширины  $a$  с бесконечно высокими стенками. Это значит, что функция  $u(x)$  — „высота“ потенциального барьера (фактически — потенциальная энергия) равна 0 в промежутке  $(0, a)$  и  $\infty$  в остальных точках. В классической механике движение частицы описывается очень просто: она движется внутри ямы, упруго отражаясь от стенок, но энергия её остаётся постоянной. Посмотрим, что происходит в квантовом случае.

Мы должны решать общее уравнение Шрёдингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + u(x) \Psi.$$

Поскольку мы ищем решение, соответствующее стационарному состоянию, то  $\Psi = e^{-i \cdot Et / \hbar} \psi(x)$ . При этом вероятность проникновения частицы в область  $u(x) = \infty$  равна нулю, а значит, и функция  $\Psi$  в этой области есть ноль. Это участки слева и справа от ямы.

Там, где  $u(x) = 0$ , уравнение приводится к виду:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' = E \psi,$$

где штрихи означают производную по  $x$ . Это уравнение гармонического осциллятора, решение которого легко найти:

$$\psi = A \sin \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x + B \cos \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x.$$

Теперь выпишем граничные условия:

1.  $\psi(0) = 0$ , откуда  $B = 0$ .

$$2. \psi(a) = A \sin \sqrt{2mE/\hbar^2}a = 0 \Rightarrow \sqrt{2mE/\hbar^2}a = \pi n, \quad n = 1, 2, \dots$$

Отсюда

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

Такие значения  $E_n$  определяют энергетические уровни, каждому из которых соответствует волновая функция

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x,$$

где коэффициент  $\sqrt{2/a}$  введён из условия нормировки:

$$\int_0^a |\Psi_n|^2 dx = 1$$

(мы помним, что квадрат модуля волновой функции — это плотность вероятности).

Волновая функция для энергетического уровня имеет вид синусоиды, которая в точках 0 и  $a$  (левом и правом концах) равна нулю. Но сколько периодов синусоиды войдёт в промежуток между этими точками? Справедлива *осцилляционная теорема*: волновая функция для более высокого энергетического уровня имеет большее число узлов, чем для нижележащего.

В нашем случае легко понять, что число полупериодов синусоиды, которое укладывается в промежуток, совпадает с номером энергетического уровня.

Уравнение и граничные условия линейны; как известно, любая линейная комбинация решений линейного уравнения сама является решением, таким образом для функции  $\Psi$  можно задать произвольное начальное условие:  $\Psi(x, 0) = f(x)$ , и тогда частица будет находиться в суперпозиционном состоянии, отличном от всех стационарных. Функция  $\Psi$  разлагается по стационарным состояниям однозначно:

$$\Psi(x, t) = \sum_n A_n e^{-iEt/\hbar} \psi_n(x), \quad A_k = \int_0^a \psi_k^*(x) f(x) dx.$$

Важно понимать, что энергия частицы однозначно определена только в стационарных состояниях. Если же состояние является суперпозицией состояний с разными энергиями, то от эксперимента к эксперименту мы будем получать разные значения энергии, причём для данного  $n$  вероятность получить  $E_n$  пропорциональна  $|A_n|^2$ .

## 5.5.2 Условие на излучения электромагнитных ВОЛН

В стационарном состоянии  $e|\Psi|^2 = e|\Psi_n|^2$ . В них частица может находиться относительно долго.

При переходе из одного стационарного состояния в другое частица находится в суперпозиционном состоянии:

$$\begin{aligned} e\rho = e|\Psi|^2 &= e \cdot \left| A_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n + A_k e^{-iE_k t/\hbar} \psi_k \right|^2 = \\ &= e \cdot |A_n \psi_n(x)|^2 + e \cdot |A_k \psi_k(x)|^2 + 2e \operatorname{Re} \left( A_n A_k^* \psi_n \psi_k^* e^{-i(E_n - E_k)t/\hbar} \right). \end{aligned}$$

Первые два слагаемых в этой сумме отвечают за два стационарных состояния, старое и новое. Третье же слагаемое меняется по гармоническому закону:

$$\cos \omega_{nk} t, \quad \omega_{nk} = \frac{E_n - E_k}{\hbar}.$$

Это и вызывает излучение.

## 5.5.3 Давление на стенку

Пусть частица налетает на стенку и отлетает в противоположном направлении. По классической механике средняя сила воздействия частицы на стенку

$$\bar{F} = \frac{2p}{2a/v} = \frac{p^2}{ma} = \frac{2E}{a}.$$

В случае квантовой механики частица, находясь на  $n$ -м энергетическом уровне, имеет энергию

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

Если передвинуть стенку на  $\delta a$ , то затраченная на перемещение работа  $\delta A = -F\delta a$ . Изменение энергии частицы, которое должно совпадать с затраченной работой, составит при этом

$$\delta E_n = -\frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^3} n^2 \delta a = \delta A = -F\delta a.$$

Отсюда находим силу:

$$F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^3} n^2 = \frac{2E_n}{a}.$$

Как видим, это выражение совпадает с „классической“ средней силой.

### 5.5.4 Трёхмерный случай

Рассмотрим теперь случай трёхмерной ямы (ящика) с измерениями  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Уравнение Шрёдингера принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right). \quad ((5.5.1))$$

Решение при этом ищется в виде

$$\Psi = e^{-iEt/\hbar} \cdot \psi_{xn_x} \psi_{yn_y} \psi_{zn_z},$$

где  $\psi_x$ ,  $\psi_y$  и  $\psi_z$  — решения одномерных задач.

Решение имеет вид

$$\Psi = e^{-iEt/\hbar} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{a}\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{\pi n_y y}{b}\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{\pi n_z z}{c}\right),$$

а энергии соответствующих энергетических уровней вычисляются так:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right).$$

### 5.5.5 Уравнение непрерывности и нахождение средних значений физических величин

В очередной раз вспоминаем, что плотность вероятности  $\rho = |\Psi|^2$ . Возьмём от неё производную по времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \dot{\Psi}^* \Psi + \Psi^* \dot{\Psi} = \frac{i}{\hbar} ((\hat{H}\Psi)^* \Psi - \Psi^* \hat{H}\Psi).$$

Теперь перепишем уравнение Шрёдингера  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$  в несколько ином виде:

$$\dot{\Psi} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}\Psi, \quad \dot{\Psi}^* = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}^* \Psi^*.$$

Подставим выражение для  $\hat{H}$  из (5.5.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{i\hbar}{2m} \left( (\Delta\Psi)^* \Psi - \Psi^* \Delta\Psi \right) = -\frac{i\hbar}{2m} \nabla \left( (\nabla\Psi^*) \Psi - \Psi^* \nabla\Psi \right) \stackrel{def}{=} -\operatorname{div} \vec{j}, \\ \vec{j} &= \frac{i\hbar}{2m} \left( (\nabla\Psi^*) \Psi - \Psi^* \nabla\Psi \right) = \operatorname{Re} \left( \Psi^* \frac{\hat{p}}{m} \Psi \right). \end{aligned}$$

Мы получили известное из классической механики уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0.$$

Оно означает, что изменение плотности вещества в точке пространства равно потоку вещества в эту точку с противоположным знаком. В классическом пределе  $\vec{j} \rightarrow \vec{v}\rho$ . Закон легко привести к интегральной форме (вспоминаем электродинамику):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \Psi^* \Psi dV + \oint \vec{j} d\vec{S} = 0.$$

Если  $\operatorname{div} \vec{j} = 0$ , то  $\frac{\partial}{\partial t} \int \Psi^* \Psi dV = 0$  (закон сохранения нормировки).

Перейдём к нахождению средних значений. Поскольку физическая величина может принимать разные значения с разными вероятностями, то среднее значение естественно понимать как матожидание:  $\langle q \rangle = \sum_i W_i q_i$ . Для  $\langle \vec{r} \rangle$   $W_i = |\Psi|^2 dV$  — вероятность обнаружить частицу в данном элементе объёма. Отсюда  $\langle \vec{r} \rangle = \int |\Psi|^2 \vec{r} dV$  — среднее значение координат частицы. И вообще,

$$\langle F(\vec{r}) \rangle = \int |\Psi|^2 F(\vec{r}) dV.$$

Найдём среднее значение импульса. Для этого вспомним разложение  $\Psi(\vec{r})$  в ряд по состояниям, в которых импульс определён строго

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int C(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k}, \quad C(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int \Psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r}.$$

Вероятность получить определённое значение  $\vec{k}$  равна  $|C(\vec{k})|^2$ , а соответствующее значение импульса  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Отсюда среднее значение

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \hbar \cdot \int \vec{k} \cdot |C(\vec{k})|^2 d^3\vec{k} = \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int C^*(\vec{k}) \cdot \vec{k} \left( \int \Psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV \right) d^3\vec{k} = \\ &= \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int C^*(\vec{k}) \cdot \left( \int \Psi(\vec{r}) \vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{r}} dV \right) d^3\vec{k}. \end{aligned}$$

Теперь заметим, что

$$\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{r}} = -\frac{1}{i} \nabla e^{-i\vec{k}\vec{r}},$$

причём  $i \cdot (-i) = 1$ . Остаётся во внутреннем интеграле (по  $dV$ ) перебросить градиент на первый множитель с помощью интегрирования по частям. (Законность таких действий может показаться сомнительной, но она становится

легко понятной в одномерном случае, когда  $dV = dx$ , а  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$ .)

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle &= \frac{i\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int C^*(\vec{k}) \left( \Psi(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \nabla \Psi(\vec{r}) dV \right) d^3\vec{k} = \\ &= -\frac{i\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \int C^*(\vec{k}) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} \nabla \Psi(\vec{r}) d^3\vec{k} dV.\end{aligned}$$

Здесь мы занесли всё под внутренний интеграл и поменяли местами переменные интегрирования.<sup>V)</sup> После этого выносим из-под внутреннего интеграла (внутренним является уже интеграл по  $\vec{k}$ ) всё, что от  $\vec{k}$  не зависит

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle &= \int \left( \int \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot C^*(\vec{k}) \cdot e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{k} \right) (-i\hbar \nabla) \Psi(\vec{r}) dV = \\ &= \int \left( \int \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \cdot C(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{k} \right)^* (-i\hbar \nabla) \Psi(\vec{r}) dV.\end{aligned}$$

Теперь то, что стоит под внутренним интегралом, преспокойно сворачивается в  $\Psi^*(\vec{r})$ . Итак,

$$\langle \vec{p} \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) \hat{p} \Psi(\vec{r}) dV,$$

и вообще

$$\langle Q(\vec{p}) \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) Q(\hat{p}) \Psi(\vec{r}) dV.$$

<sup>V)</sup> На самом деле, конечно, интеграл шестикратный, но шесть закорючек рисовать неохота... Я ж не Демидович.

## Глава 6

# Операторы квантовой механики

### 6.1 Эрмитовы операторы

Здесь идёт практически повторение алгебры. Скалярное произведение в пространстве функций, как мы знаем, определяется по формуле

$$f \cdot g = \int f^*(x)g(x) dx.$$

Эта формула получается как предел формулы скалярного произведения векторов  $\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum a_i^* b_i$ . Чтобы понять это, достаточно представить функции  $f$  и  $g$  как векторы своих значений в неких точках  $x_i$ . Тогда  $f(x) \cdot g(x) = \sum f_i^* g_i$ , в пределе  $\int f^*(i)g(i) di$ .

Понятие *эрмитовосопряжённый оператор* (эрмитово пространство — над полем комплексных чисел, если не забыли) целиком переносится из алгебры:

$$(A^+ a) \cdot b = a \cdot (Ab).$$

Матрица эрмитовосопряжённого оператора строится как комплексно-сопряжённая и транспонированная:  $A^+ = (A^*)^T$ . Для функций сопряжённый оператор (если он, конечно, существует) определяется так:

$$\int f^*(\hat{A}g) dx = \int (A^+ f)^* g dx.$$

Все операторы, соответствующие физическим величинам, являются *эрмитовыми* (самосопряжёнными). Выполняются свойства

$$\triangleright A^{++} = A;$$

$$\triangleright (AB)^+ = A^+ B^+;$$

$$\triangleright h^+(x) = h^*(x), \text{ так как } \int f^*(h \cdot g), dx = \int (h^* f)^* \cdot g, dx;$$

$$\triangleright \vec{p}^+ = \vec{p};$$

$$\triangleright H^+ = H.$$

Как опять же известно из алгебры, собственные функции эрмитова оператора ( $A\psi = \lambda\psi$ ) являются ортогональными, то есть  $\int \psi_i^* \psi_k dx = 0$ . (Функции рассматриваются с точностью до постоянного множителя.) Действительно, пусть  $\hat{Q}\psi_i = q_i\psi_i$ ,  $\hat{Q}^*\psi_k^* = q_k^*\psi_k^*$ . Тогда

$$\begin{aligned} \int \psi_k^* \hat{Q}\psi_i dx - \int (Q_k^+ \psi_k)^* \psi_i dx &= \int \psi_k^* \hat{Q}\psi_i dx - \int \psi_k^* \hat{Q}\psi_i dx = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow (q_i - q_k^*) \int \psi_k^* \psi_i = 0. \end{aligned}$$

Правда, тут виден один нюанс: собственные функции необязательно ортогональны в случае  $q_i = q_k^*$  (*вырожденном случае*). Поскольку  $q_i, q_k \in \mathbb{R}$  (спектр самосопряжённого оператора вещественный! — см. алгебру), то невырожденным случаем является  $q_i \neq q_k$ .

Теперь ответим на вопрос: при каком условии операторы  $\hat{Q}$  и  $\hat{R}$  имеют общий набор собственных функций? (То есть обе физические величины определены одновременно.) Оказывается — тогда и только тогда, когда *коммутатор*  $[\hat{Q}\hat{R}] := \hat{Q}\hat{R} - \hat{R}\hat{Q} = 0$ , покажем это, пусть

$$\begin{cases} \hat{Q}\psi_k = q_k\psi_k, \\ \hat{R}\psi_k = r_k\psi_k. \end{cases},$$

покажем достаточность, умножим первое на  $r_k$ , второе на  $q_k$  и отнимем, получится

$$(\hat{Q}\hat{R} - \hat{R}\hat{Q})\psi_k = (r_k q_k - q_k r_k)\psi_k = 0 \Rightarrow [\hat{Q}\hat{R}]\psi_k = 0.$$

Произвольная же функция представима в виде линейной комбинации собственных. Поскольку равенство  $[\hat{Q}\hat{R}]\psi = 0$  выполняется для любых функций, то  $[\hat{Q}\hat{R}] = 0$ .

Докажем обратное, пусть

$$\begin{cases} \hat{Q}\psi_k = q_k\psi_k, \\ [\hat{Q}\hat{R}] = 0. \end{cases},$$

рассмотрим невырожденный случай

$$\hat{R}\hat{Q}\psi_k = \hat{Q}\hat{R}\psi_k = q_k \hat{R}\psi_k, \quad \hat{Q}(\hat{R}\psi_k) = q_k(\hat{R}\psi_k),$$

таким образом,  $\hat{R}\psi_k$  — собственная функция оператора  $\hat{Q}$ .

Некоторые свойства коммутатора:

- ▷  $[\hat{R}, \hat{Q}] = -[\hat{Q}, \hat{R}]$ ;
- ▷  $[\hat{R}, \alpha\hat{Q}] = \alpha[\hat{R}, \hat{Q}]$ ;
- ▷  $[\hat{R}\hat{Q}, \hat{S}] = \hat{R}[\hat{Q}, \hat{S}] + [\hat{R}, \hat{S}]\hat{Q}$ , так как  $\hat{R}(\hat{Q}\hat{S} - \hat{S}\hat{Q}) + (\hat{R}\hat{S} - \hat{S}\hat{R})\hat{Q} = (\hat{R}\hat{Q})\hat{S} - \hat{S}(\hat{R}\hat{Q})$ ;
- ▷  $[r_i, r_k] = 0$ , где  $r_i$  — функции;
- ▷  $[\hat{p}_i, \hat{p}_k] = 0$ ;
- ▷  $[\hat{p}_i, \hat{r}_k]$ , рассмотрим подробно

$$\begin{aligned} &= -i\hbar\delta_{ik} \cdot \left[ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}x_k - x_k \left( -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i} \right) \right] = \\ &= -i\hbar\delta_{ik} \cdot \left[ -i\hbar x_k \frac{\partial}{\partial x_i} + x_k \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \right]. \end{aligned}$$

А дальше начинаются опять всякие непонятные извращения с тензорами и индексами. Что ж поделать, если подразумевается, что мы этот аппарат знаем... Прежде всего определим *оператор момента импульса* (количества движения):  $\hbar\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$ . Его компонента

$$\hbar L_i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} r_j \hat{p}_k,$$

где  $\varepsilon_{ijk}$  — символ Чевы-Левита, или абсолютный антисимметричный тензор третьего ранга. Если два индекса совпадают, то  $\varepsilon_{ijk} = 0$ . Кроме того,  $\varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{ikj}$ ,  $\varepsilon_{123} = 0$ .

$$[L_i, r_k] = i \cdot \varepsilon_{ikl} r_l, [L_i, p_k] = i \cdot \varepsilon_{ikl} p_l, [L_i, L_k] = i \cdot \varepsilon_{ikl} L_l, [L^2, L_i] = 0, [\vec{r}, \vec{p}] \neq 0.$$

## 6.2 Изменение средних величин со временем

Операторный метод позволяет быстро находить средние значения физических величин, не выводя никаких формул (как мы поступали в случае оператора импульса), а зная только волновую функцию  $\Psi(\vec{r}, t)$ . Если физической величине соответствует оператор  $\hat{Q}(\vec{p}, \vec{r})$ , то

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi dV.$$

Квантовая механика, в отличие от классической, определяет все величины статистическим образом: физическая величина имеет несколько возможных значений, при каждом измерении проявляется только одно из них с некоторой вероятностью.

На самом деле можно не вычислять даже волновую функцию, а сразу написать уравнение для средних значений. Пусть  $\hat{Q}$  не зависит явно от времени, тогда

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

Здесь мы воспользовались уравнением Шрёдингера  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$ .

Итак, производная по времени от средней величины равна среднему значению от коммутатора:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle Q \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}\hat{Q}] \rangle.$$

Обобщением понятия среднего значения является понятие *матричного элемента*:

$$Q_{mn} \stackrel{def}{=} \int \Psi_m^* \hat{Q} \Psi_n dV.$$

Для матричных элементов справедливо то же уравнение:  $\frac{\partial}{\partial t} Q_{mn} = [\hat{H}\hat{Q}]_{mn}$ .

## 6.3 Законы сохранения

Из выписанного уравнения следует, что  $\langle Q \rangle$  сохраняется со временем

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \langle Q \rangle = 0 \right) \Leftrightarrow [\hat{H}\hat{Q}] = 0,$$

в частности, поскольку  $[\hat{H}\hat{H}] = 0$ , то  $\frac{\partial}{\partial t} \langle E \rangle = 0$  (закон сохранения энергии).

## 6.4 Теорема Эренфеста

В квантовой механике частица описывается волновым пакетом. При каких условиях квантовые уравнения для операторов переходят в классические?

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}\vec{r}] \rangle.$$

Поскольку „потенциальная“ часть гамильтониана с радиус-вектором коммутирует ( $u(\vec{r})\vec{r} - \vec{r}u(\vec{r}) = 0$ ), остаётся только „кинетическая“ часть:

$$[\hat{H}\vec{r}] = \frac{1}{2m} \cdot [\hat{p}^2, \vec{r}] = \frac{1}{2m} \cdot \left( \hat{p}[\hat{p}, \vec{r}] + [\hat{p}, \vec{r}]\hat{p} \right) = \frac{\hat{p}}{m},$$

то есть

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} \rangle = \frac{\hat{p}}{m} \quad ((6.4.1))$$

Теперь найдём среднее значение импульса. Здесь в гамильтониане уничтожится уже „кинетическая“ часть  $p^2/2m$ . Имеем:

$$[\hat{H}\vec{p}] = [u(\vec{r})\vec{p}] = -i\hbar\nabla u(\vec{r}), \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{p} \rangle = -\langle \nabla u \rangle.$$

итоги

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{p} \rangle = \langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle \quad ((6.4.2))$$

Кроме того:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \langle \vec{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle \quad ((6.4.3))$$

Вместе тождества (6.4.1), (6.4.2) и (6.4.3) составляют содержание *теоремы Эренфеста*.

Мы видим, что (6.4.3) в точности совпадало бы с уравнением Ньютона в случае  $\langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle = \vec{F}(\langle \vec{r} \rangle)$ . Для выяснения того, в каких случаях разницей между этими величинами можно пренебречь, воспользуемся разложением в ряд Тейлора. А именно, пусть  $\vec{r} = \langle \vec{r} \rangle + \delta\vec{r}$ , тогда

$$\langle \vec{F}(\vec{r}) \rangle = \langle \vec{F}(\langle \vec{r} \rangle) \rangle + \overbrace{(\vec{r} - \langle \vec{r} \rangle) \nabla \vec{F}}^{=0} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,k} (r_i - \langle r_i \rangle) \cdot (r_k - \langle r_k \rangle) \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_k} \cdot \vec{F} + \dots,$$

последнее выражение — длина волны, но она  $\leq$  длины волны де Бройля, следовательно это равно  $\lambda^2 F/R^2 \ll F$  и можно пренебречь, то есть  $\lambda \ll R$ . Мы можем определить, как быстро этот пакет расплывается:  $\Delta x = \Delta x_0 + \delta b \cdot t$ , таким образом  $\Delta x \sim \Delta x_0 + \hbar t / \Delta x_0 m$ , так как  $\delta v = \delta p/m \sim \hbar / \Delta x_0$ .

## Глава 7

# Некоторые задачи квантовой механики

### 7.1 Частица в одномерной яме конечной глубины

Мы уже рассматривали случай одномерной потенциальной ямы бесконечной глубины и ширины  $a$ , когда левый конец ямы находился в нуле. Пусть теперь яма имеет конечную глубину  $U_0$ .

Разобьём ось  $x$  на три области: слева от ямы  $(-\infty, 0)$ , внутри неё  $(0, a)$  и справа  $(a, \infty)$ . В каждой области решим уравнение на собственные функции  $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ .

Рассмотрим по отдельности области

1., 3.  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' = +U_0\psi = E$ . Если теперь обозначить<sup>1)</sup>

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)}, \text{ то } \psi'' - \varkappa^2\psi = 0,$$

таким образом

$$\psi_1 = C_1 e^{\varkappa x} + D_1 e^{-\varkappa x},$$

$$\psi_3 = C_3 e^{-\varkappa x} + D_3 e^{\varkappa x},$$

однако  $D_1 = D_3 = 0$  в силу ограниченности функции  $\psi$ .

<sup>1)</sup>  $\varkappa$  — это каппа. У неё два печатных варианта, а от руки — вообще третий вариант. Здесь использую тот, что ближе к рукописному начертанию.

2.  $U_0 = 0$ , пусть теперь

$$l = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

тогда  $\psi'' + k^2\psi = 0$ , откуда

$$\psi_2 = C_2 \sin(kx + \delta).$$

Теперь выпишем граничные условия:

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0), & \psi_2(a) = \psi_3(a), \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0), & \psi_2'(a) = \psi_3'(a). \end{cases}$$

Равенство производных необходимо из-за конечности вторых производных (в  $\hat{H}$  есть  $\Delta$ ).

$$\begin{cases} C_1 = C_2 \sin \delta, & C_2 \sin(ka + \delta) = c_3 e^{-\varkappa a}, \\ \varkappa C_1 = k C_2 \cos \delta, & k C_2 \cos(ka + \delta) = -\varkappa c_3 e^{-\varkappa a}. \end{cases}$$

Отсюда  $\operatorname{tg}(\delta + ka) = -k/\varkappa$ ,  $\operatorname{tg} \delta = k/\varkappa$ .

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \delta}{\sqrt{1 - \sin^2 \delta}} = \frac{k}{\varkappa} = \frac{k/k_0}{\sqrt{1 - (k/k_0)^2}}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}}.$$

Таким образом,  $\delta = -\arcsin \frac{k}{k_0} + \pi n_1$ ,  $\delta + ka = -\arcsin \frac{k}{k_0} + \pi n_2$ , или

$$\arcsin \frac{k}{k_0} = -\frac{ka}{2} + \pi n.$$

Возможны два случая: когда  $n$  чётно и когда  $n$  нечётно. Пусть сначала  $n$  чётно, то есть  $n = 2n'$ .

$$\arcsin \frac{k}{k_0} = -\frac{ka}{2} + 2\pi n' \Rightarrow \sin \frac{ka}{2} = \pm \frac{k}{k_0}.$$

Искомые числами  $k$  — решениями этого уравнения — будут абсциссы точек пересечения синусоиды  $y = \sin(ka/2)$  и двух лучей  $y = \pm k/k_0$ ,  $k > 0$ . Ясно, что таких точек конечное число; более того, при достаточно малых  $k_0$  и  $a$  (яма мелкая и узкая) решений у уравнения может и не быть.

Пусть теперь  $n$  нечётно,  $n = 2n' + 1$ .

$$\arcsin \frac{k}{k_0} = -\frac{ka}{2} + \pi + 2\pi n' \Rightarrow \cos \frac{ka}{2} = \pm \frac{k}{k_0}.$$

Таким образом, сколь бы узкой и мелкой ни была яма, хотя бы одно связанное решение существует, поскольку косинусоида всегда имеет точку пересечения с функцией  $y = ax$ ,  $a > 0$ .

## 7.2 Отражение частицы от потенциального барьера

Пусть частица с энергией  $E$  налетает на бесконечный потенциальный барьер (ступеньку) высоты  $U_0$ . В классической физике результат вполне ясен и однозначен: при  $E < U_0$  частица отражается от барьера, при  $E > U_0$  — пролетает над ним.

Посмотрим, как обстоит дело в квантовой механике. Решения уравнения Шрёдингера для обеих областей (1 — перед барьером,  $(-\infty, 0)$  и 2 — за барьером,  $(0, \infty)$ ) мы уже знаем:

$$\psi_1 = e^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \psi_2 = Ae^{-\kappa x},$$

где

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}.$$

Это решение легко понять с точки зрения здравого смысла: падающая волна разделяется на отражённую (с коэффициентом отражения  $B$ ) и прошедшую (с коэффициентом прохождения  $A$ ). Из граничных условий  $\psi_1(0) = \psi_2(0)$ ,  $\psi_1'(0) = \psi_2'(0)$  мы получаем уравнения на коэффициенты:

$$\begin{cases} 1 + B = A, \\ ik - ikB = -\kappa A. \end{cases}$$

Теперь, если ввести обозначения  $k_1 = k$ ,  $k_2 = i\kappa$ , то коэффициенты  $A$  и  $B$  записываются так:

$$A = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad B = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.$$

Итак, отражённая волна есть во всех случаях — даже тогда, когда частица летит выше барьера. И даже при  $E < U_0$  существует прошедшая волна — то есть существует вероятность попадания частицы под барьер, хоть это и кажется невероятным.<sup>II)</sup>

12.04.05

<sup>II)</sup> Представьте себе — вы едете на машине и вдруг врезаетесь в столб, находящийся в пяти метрах от дороги. Или проходите сквозь стенку. С точки зрения квантовой механики оба события вероятны — другой вопрос, что для макроскопических объектов вероятность ничтожно мала.

## Глава 8

# АТОМЫ И ИХ СВОЙСТВА

У фотона, мы знаем,  $\ell = 1$ ,  $m = \pm 1$ , а вот  $m = 0$  почему-то нет, плюс ко всему есть ещё  $s$  — спин.

### 8.1 Атом водорода

Это чуть ли не единственное соединение, которое удалось рассчитать с порядочной точностью (как-то соответствующей опытам) теоретически, более сложные соединения для расчётов требуют слишком много сложных вычислений.

Что мы знаем, поле на электрон, если представить заряд ядра как  $Ze$  выражается

$$U = -\frac{Ze^2}{2},$$

распишем для неё гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar^2}{2m}\hat{\ell}^2 + U(\vec{r}),$$

где мы опять разложили  $\Psi = R(\vec{r}) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ , рассмотрим действие углового момента на угловую составляющую

$$\hat{\ell}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell + 1) \cdot Y_{\ell m} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r}R(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\ell(\ell + 1)R}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} \cdot R = ER,$$

перепишем

$$R'' + \frac{2\beta}{r}R' + \left(\frac{q}{r} - \beta^2 - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}\right) \cdot R = 0,$$

где

$$q = \frac{2me^2Z}{\hbar^2} \cdot \beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2},$$

теперь подействуем на оставшуюся часть

$$\hat{\ell}_{\pm} \Psi_{\ell m} = A \cdot \Psi_{\ell m \pm 1}.$$

Попробуем поискать решение в виде

$$R = \frac{\nu(\vec{r})}{\vec{r}} \cdot e^{-\beta\vec{r}}, \text{ то есть } \nu'' - 2\beta\nu' + \left(\frac{q}{r} - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2}\right) = 0,$$

а для  $\nu$  ищем решение в виде ряда

$$\nu(\vec{r}) = \sum_{k=j}^{\infty} a_k r^k,$$

приравняем коэффициенты при  $r^{j-2}$ :

$$j(j-1) - \ell(\ell+1) = 0 \Rightarrow j = \ell + 1 \text{ или } j = -\ell.$$

Если  $j = -\ell$ , то  $\Psi \sim 1/r^{\ell+1}$ , в нуле — бесконечность, поэтому решение провозглашаем не физическим. Приравняем нулевые коэффициенты при  $r^{k-1}$ :

$$\left[k(k+1) - \ell(\ell+1)\right] \cdot a_{k+1} = (2\beta k - q) \cdot a_k, \quad k \neq j;$$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta k - q}{k(k+1) - \ell(\ell+1)} \rightarrow \frac{2\beta}{k+1},$$

но для

$$k \rightarrow \infty, \quad e^{\beta r} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\beta r)^k}{k!},$$

получаем

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2\beta}{k+1} \Rightarrow R(\vec{r}) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e^{2\beta r},$$

а для  $R \rightarrow \infty - a_{k+1} = 0$ .

При каких условиях ряд будет обрываться? Когда  $2\beta r - q = 0$ , следовательно  $a_{k+1} = 0$  и так далее. Только тогда получим конечное решение в пространстве

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

$$\nu(\vec{r}) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k r^k, \quad 2 \cdot \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2n \cdot \frac{1 + 2(n-1) + 1}{2} = 2n^2,$$

так как у нас  $\ell = 1/2$ , а  $m = \pm 1/2$ .

Видно, что

$$r^{\ell+1} \cdot P_{n-(\ell+1)} \Rightarrow n_r = n - (\ell + 1),$$

$n$  — это главное квантовое число,  $\ell$  — орбитальное квантовое число,  $m$  — магнитное орбитальное число,  $p_z$  — квантовое магнитное число и, наконец,  $s_z = \pm 1$  — спин электрона. Иногда вместо  $n$  вводят число  $n_r = n - (\ell + 1)$ , всегда выполняется

$$-\ell \leq m \leq \ell, \quad 0 \leq \ell \leq n - 1,$$

энергия выражается

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

кратность выражения  $2n^2$ .

Итого получаем для  $R$

$$R_{n\ell} = A\rho^\ell \cdot e^{-\rho/n} \cdot \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} \left[ e^\rho \cdot \frac{d^{n+\ell}}{d\rho^{n+\ell}} (\rho^{n+\ell} \cdot e^{-\rho}) \right],$$

где  $\rho = r/a_0$ , где  $a_0 = r_B$  — радиус Бора, мы его вводили, это формула (4.1.1) на стр. 16.

Что для нашего случая

$$R_{10} = 2 \cdot e^{-\rho}, \quad R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \cdot e^{-\rho/2} \cdot \rho = \frac{r}{a_0}.$$

## 8.2 Периодическая система элементов Минделеева

Что известно из спектроскопии

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} \cdot \frac{n^2}{Z},$$

числа  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  и  $g$ , вводятся буквенные обозначения слоёв и оболочек

Слой	K	L	M	N	O	Оболочка	s	p	d	f	g
$n$	1	2	3	4	5	$2(2\ell + 1)$	2	6	10	14	18
$N = 2n^2$	2	8	12	32	50						

19.04.05

Известно, что  $\Psi \sim e^\ell$  и если  $\ell = 0$ , то электрон может близко подойти к ядру и чем больше  $\ell$ , тем будет больше и  $E_{n\ell}$ .

Начертим табличку

${}_1H \dots {}_2He$	$1S^2$	1
${}_3Li \dots {}_{10}Ne$	$2S^2 P^6$	8
${}_{11}Na \dots {}_{18}Ar$	$3S^2 P^6$	8
$K \dots Kr$	$4S^2 [3d^{10}] 4P^6$	18
$Cr \dots Xe$	$5S^2 [4d^{10}] 5P^6$	18
$Pb \dots Rn$	$6S^2 [4f^{14} 5d^{10}] 6P^6$	32
$Fr \dots 104?$	$7S^2 [5f^{14} 6d^{10}] 7P^6$	32

$\vec{L}$  — общий орбитальный момент атома,  $\vec{S}$  — спиновой, здесь  $jj$ -связь, то есть  $\vec{S}_i, \vec{\ell}_j \rightarrow \vec{J}_i$ , то есть для чисел  $m_1, \ell_1, m_2, \ell_2$ , у нас  $\Psi_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2} \rightarrow \Psi_{LM}$ ; всего  $(2\ell_1 + 1) \cdot (2\ell_2 + 1)$ .

Пусть  $\ell_1 = 2, \ell_2 = 1$ , тогда  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ , нарисуем все состояния и выберем возможные переходы

$m_1$	-2	-1	0	1	2	$m_2$
$M$	<u>-1</u>	0	1	<u>2</u>	<u>3</u>	1
$M$	<u>-2</u>	-1	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	0
$M$	<u>-3</u>	<u>-2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	-1

получается

$$\begin{array}{l} M = -3, \dots, 3 \\ M = -2, \dots, 2 \\ M = -1, \dots, 1 \end{array} \left| \begin{array}{l} L = 3 \\ L = 2 \\ L = 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} L = \ell_1 + \ell_2 \\ L = \ell_1 + \ell_2 - 1 \\ \vdots \\ L = |\ell_1 - \ell_2| \end{array}$$

то есть  $\|M\| = 2\ell + 1$ .

Сосчитаем, сколько получилось

$$\sum_{\ell=\ell_2-\ell_1}^{\ell_2+\ell_1} (2L+1) = (2\ell_1+1) \cdot (2\ell_2+1),$$

момент  $\vec{I} = \vec{L} + \vec{S}, \dots, |\vec{L} - \vec{S}|$ , а самый полный момент  $I_z = \overline{I_1 - I}$ .

Здесь проявил себя Лунд, при найденных  $S$  и  $L$  соответственно максимальном возможном орбитальном моменте количества движения для данной конфигурации элементов с учётом принципа Павлова  $\vec{L} = |L - S|$ ,  $I = L + S$ , полный орбитальный момент количества движения  ${}^{2S+1}L_y$ , таким образом для атома водорода это  ${}^2S_{1/2}$ .

## 8.3 Образование молекул, их энергетический спектр

Рассмотрим  $NaCl$ , у  $Na$  выше уровень, в результате молекула представляет из себя две ионизированные части  $Na^+$  и  $Cl^-$ , из соотношения неопределённости  $\delta x \cdot \delta p \sim \hbar$ .

Энергии связи соответствует электрический спектр, колебательная энергия с  $\Omega = |R/\mu|$  для  $\mu = \mu_1 \mu_2 / (\mu_1 + \mu_2)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$

Энергия вращения

$$E_{вр} = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot \ell(\ell+1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots,$$

так же как везде  $-\ell \leq m \leq \ell$ , получаем соотношения

$$\delta E_{\text{кол}} \sim \sqrt{m/\mu} \cdot \delta E_{\text{эл}}, \quad \sqrt{m/\mu} \sim 10^{-2}, \quad E_{\text{вр}} \sim \sqrt{m/\mu} \cdot \delta E_{\text{кол}}.$$

Другой способ оценить

$$\frac{\delta E_{\text{вр}}}{\delta E_{\text{кол}}} = \frac{\delta E_{\text{кол}}}{\delta E_{\text{эл}}},$$

действительно, рассмотрим колебания, ясно, что когда амплитуда колебания порядка размеров атомов, то  $E_{\text{кол}} \sim E_{\text{эл}}$ , то есть  $x \sim a$  и запишем

$$E_{\text{кол}} = \frac{ka^2}{2} \approx E_{\text{эл}}$$

и далее через соотношение неопределённости делаем соответствующую оценку

$$E_{\text{кол}} \approx \frac{ka^2}{2},$$

теперь умножим и разделим на  $\hbar^2$ , вспомним, что  $a^2 \hbar^2 = p^2$  и запишем что получилось

$$E_{\text{кол}} \sim \frac{p^2}{2m}, \quad E_{\text{вр}} \sim \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{\mu a^2} = E_{\text{эл}} \cdot \frac{m}{\mu}.$$

Электронные уровни

$$kT \ll \delta E_{\text{эл}}, \quad \delta E_{\text{вр}} \ll kT,$$

опыты Гелаха-Штейнера показали, что

$$\vec{M} = \frac{I}{c} \sigma, \quad U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}, \quad U = -d\vec{\varepsilon}, \quad \vec{\sigma} = \frac{1}{2} \cdot \oint [\vec{r} \times d\vec{r}],$$

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \frac{1}{2} \cdot \oint \frac{I}{c} \cdot [\vec{r} \times d\vec{r}] = \frac{1}{2c} \cdot \oint [\vec{r} \times d\vec{r}] dq = \frac{1}{2c} \cdot \sum_i [\vec{r}_i \times \vec{p}_i] \cdot \frac{q_i}{m_i} = \\ &= \frac{\ell}{2m\ell} \cdot \sum_i [\vec{r}_i \times \vec{p}_i] = \frac{\ell}{2mi} \cdot \vec{L}, \end{aligned}$$

$$\vec{\mu} = \Gamma \vec{L}, \quad \hat{\mu} = \Gamma \cdot \hat{L}, \quad M_z = -\frac{p}{2mc} = \mu_B m, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9 \cdot 10^{-21} \text{ эрг} \cdot \text{Гс}^{-1}.$$

Дальше ещё

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = m_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z}, \quad \vec{M} = p \cdot \vec{L}, \quad \ell_z = 2\ell + 1, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots,$$

но эксперимент показал, что не может получиться нечётное количество пятен. Для  $\ell = 0$  и должно быть одно пятно, но получается два. Оказалось, что орбитальный момент связан с собственным вращением вокруг своей оси и  $s_z = \pm 1/2$ , так и появилось понятие спина (только более понятно, пожалуй) [§6.04.05](#)

## 8.4 Операторы для спинового момента количества движения

Что было для орбитального момента

$$\begin{cases} \hat{\ell}^2 \Psi &= \ell(\ell+1) \cdot \Psi, \\ \hat{\ell}_z \Psi &= m \Psi. \end{cases},$$

общая теория говорит, что  $(2\ell+1) \in \mathbb{Q}$ , здесь появляется спин, принимающий значения  $s = 1/2, 3/2, \dots$  — из общей теории операторных соотношений. Рассмотрим случай спина  $s = 1/2$ , пусть

$$\Psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ — со спином вверх и } \Psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ — со спином вниз.}$$

В общем случае  $\Psi = C_+ \Psi_+ + C_- \Psi_-$ , где  $|C_{\pm}|^2$  — вероятность состояния частицы со спином вверх, вниз и это *спинор*  $\hat{\ell}_z \Psi_{\pm} = \pm \Psi_{\pm}/2$ , то есть это просто матрица

$$\ell_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

или тензор  $\hat{\ell}_z \Psi_- = \Psi_+$ , можно разбить на две составляющие

$$\ell_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ и } \ell_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

или взять  $\ell_{\pm} = \mathcal{S}_x + i\mathcal{S}_y$ , в результате

$$\mathcal{S}_x = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{а } \mathcal{S}_y = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

получается взаимосвязь  $\hat{\ell} \rightarrow \hat{\mathcal{S}}$ , мы полностью описали оператор импульса

$$\hat{\ell}^2 \rightarrow \hat{\mathcal{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

то есть при воздействии на волновую функцию

$$\hat{\mathcal{S}}^2 \Psi_{\pm} = \frac{3}{4} \Psi_{\pm},$$

а должно быть  $s(s+1)$ , подставляем туда наше значение

$$s(s+1) = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{1}{2} + 1 \right) = \frac{3}{4}$$

— правильное собственное число, осталось теперь только сигма-представление

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \cdot \hat{\sigma}, \text{ где } \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Рассмотрим сложение спинов двух частиц, пусть у них будут спины  $\mathcal{S}_1$  и  $\mathcal{S}_2$ , тогда общий момент меняется как

$$L = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2, \dots, |\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2|,$$

пусть в нашем случае  $\mathcal{S}_1 = \mathcal{S}_2 = 1/2$ , тогда или  $L = 1$ , или  $L = 0$ , если ноль, то  $S_z = 0$ , а если один, то  $S_z = \pm 1, 0$ , рассмотрим для них волновые функции  $\Psi_{\pm}^{(1)}$  и  $\Psi_{\pm}^{(2)}$ , тогда общая функция  $\Psi = \Psi_{+}^{(1)} \cdot \Psi_{+}^{(2)}$ , для неё  $S = 1, S_z = 0$ , это нетрудно проверить, так  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$  — оператор полного спина и, соответственно,  $\vec{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ .

Подействует на суммарную волновую функцию

$$\hat{S}_z \Psi = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) \Psi_{+}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)} = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \cdot \Psi,$$

теперь рассмотрим комбинации

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2), \quad \hat{S}_1 \hat{S}_2 = \hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} = \frac{1}{2} \cdot (\hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+}).$$

Теперь подействует другим оператором

$$S_- \Psi = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-}) \Psi_{+}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)} = \Psi_{+}^{(1)} \Psi_{-}^{(2)} + \Psi_{-}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)},$$

а с другой стороны это равно

$$= \sqrt{(S + S_{max}) \cdot (S - S_{min})} \Psi = \sqrt{2} \cdot \Psi \Rightarrow \Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\Psi_{+}^{(1)} \Psi_{-}^{(2)} + \Psi_{-}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)}).$$

Чтобы получить  $\Psi_{1-1}$  надо подействовать ещё раз, но можно по аналогии  $\Psi_{1-1} = \Psi_{-}^{(1)} \Psi_{-}^{(2)}$ . Здесь  $S_z = \pm 1, 0$  — триплет, ещё бывает синглет  $\Psi_{+}^{(1)} \Psi_{-}^{(2)} \pm \Psi_{-}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)}$ ,  $S_z = 0$ , то есть, если записать

$$\Psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\Psi_{+}^{(1)} \Psi_{-}^{(2)} - \Psi_{-}^{(1)} \Psi_{+}^{(2)}).$$

Нетривиально видеть, что если поменять местам интервал, триплет не меняется, а у синглета всё меняется местами — антисимметричность.

## 8.5 Обменные взаимодействия

### 8.5.1 Принцип тождественно одноптипных частиц

Все элементарные частицы одинаковые,  $\Psi(q_1, q_2)$ , где  $q_i$  — полный набор квадратных чисел  $i$ -ой частицы,  $gP(q_2, q_1)$  — волновая функция, на сколько они различаются? Могут отличаться на число  $e^{i\varphi}$ . Введём оператор замещения частицы местами

$$\hat{p}\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1), \quad \hat{p}^2\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_1, q_2),$$

то есть что-то вроде  $\hat{p}^2 = 1, \hat{p} = \pm 1$ . Тогда рассмотрим что-то

$$\Psi_s(q_2, q_1) = \Psi_S(q_1, q_2), \quad \Psi_a(q_2, q_1) = -\Psi_a(q_1, q_2),$$

тогда для  $q_2 = q_1$  получается, что  $\Psi_a = 0$ , следовательно  $p = 0$ . Так что выберем  $\Psi = \Psi \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ,  $S = 1$ , а если синглет состоит, то наоборот.

Если две одинаковые частицы столкнутся, будут взаимодействовать, пусть  $S = 1$  и атом имеет максимальный спин, тогда взаимодействие ослабляется согласно принципу Фунда:

$$S_{max} \rightarrow \Psi \rightarrow E_{min}.$$

Теория возмущений будет справедлива, только когда оператор Гамильтона может быть представлен в виде суммы двух членов

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(x, p, t),$$

где  $\hat{H}_0$  — оператор Гамьтона невозмущённой системы. для которого предполагается, что собственные значения и собственные функции известны, а  $\lambda \hat{V}$  — малый возмущающий член. Коэффициент  $\lambda$  — безразмерная постоянная, определяющая величину возмущения. Примером такой задачи может служить задача об атоме водорода, который помещён в однородное электрическое поле, слабое по сравнению с электрическими полями атомов. Тогда гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + e \mathfrak{E}x,$$

где  $\mathfrak{E}$  — напряжённость возмущающего электрического поля, приложенного в направлении  $x$ . В этом случае

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r},$$

а возмущающий потенциал равен  $\lambda \hat{V} = e \mathfrak{E}x$ ; здесь параметр  $\lambda$  можно считать равным электрическому полю  $\mathfrak{E}$ . В более общем случае возмущающий член  $\lambda \hat{V}$  может зависеть и от операторов импульса  $\hat{p}$ , а также координат  $x$ . Он может также зависеть и от времени. Например, внешнее электрическое поле в разбираемом выше примере может быть функцией времени.

Если параметр  $\lambda$  достаточно мал, то есть если возмущающие силы достаточно слабы, то решение волнового уравнения не будет сильно отличаться от решения, соответствующего отсутствию возмущения при  $\lambda = 0$ . Но когда  $\lambda = 0$ , решение можно разложить в ряд по собственным функциям  $\hat{H}_0$ , которые мы обозначим через  $U_n(x) \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar}$  ( $E_n^0$  представляет  $n$ -ое собственное значение  $\hat{H}_0$ ):

$$\Psi_{\lambda=0} = \sum_n C_n U_n \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar},$$

где  $C_n$  — произвольная постоянная.

В методе решения при  $\lambda \neq 0$  предполагается, что и в общем случае можно в любой момент  $t$  разложить произвольную функцию  $\Psi(x)$  в ряд по функциям  $U_n(x)$ . Так как функция  $\Psi$  изменяется со временем, то коэффициенты при  $U_n(x)$  должны быть в общем случае функциями времени. Если зависимость коэффициентов от времени даётся выражением  $C_n \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar}$ , где  $C_n$  — постоянная, то эти ряды будут давать решение невозмущённого волнового уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi.$$

## Глава 9

# Теория возмущения

### 9.1 Стационарная теория

#### 9.1.1 Невырожденный случай

Опишем, например, суть случая малого возмущения. В этом случае имеет смысл начать с рассмотрения системы, для которой волновое уравнение может быть точно решено, а затем выяснить, что произойдёт с этой системой под действием малых внешних возмущений. Например, рассмотрим атом водорода или гармонический осциллятор, к которому приложено слабое внешнее электромагнитное поле, могущее создаваться падающей световой волной или источником постоянного приложенного извне электрического поля. Из опытов известно, что атом может поглотить световой квант и перейти на более высокий энергетический уровень. Если внешнее электрическое поле постоянно во времени, то мы получим смещение энергетических уровней, известное под названием *эффект Штарка*. Таким образом, внешнее возмущение вызывает изменение в системе, которую мы рассматривали как исходную.

В принципе, влияние внешних возмущений можно получить теоретически, из решения уравнения Шрёдингера, если включить в него внешний скалярный потенциал  $\varphi$  и векторный потенциал  $A$ . В большинстве случаев получающееся в результате этого уравнение, к сожалению, слишком сложно, чтобы его можно было точно решить. Однако можно развить приближённые методы, которые основаны на разумном предположении, что небольшие изменения гамильтониана создают соответственно малые изменения в волновых функциях. С помощью этого предположения можно развить метод последовательных приближений, метод этот известен как *теория возмущений*.

Применение этого метода начнём с рассмотрения волнового уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi.$$

В более общем случае коэффициенты изменяются со временем сложнее, так что если выразить волновую функцию в виде ряда

$$\Psi = \sum_n C_n \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar} U_n(x),$$

то  $C_n$  в свою очередь будут функциями времени. Вот поэтому-то рассматриваемый метод и называется *метод вариации постоянных*.

Для получения решения подставим написанный выше ряд (где  $C_n$  — функция времени) в уравнение Шрёдингера. В результате получим

$$\begin{aligned} \sum_n (i\hbar \dot{C}_n + E_n^0 C_n) \cdot U_n(x) \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar} = \\ = \sum_n E_n^0 \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar} \cdot U_n(x) C_n + \lambda \cdot \sum_n \hat{V} C_n U_n(x) \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar}. \end{aligned}$$

После сокращения имеем

$$i\hbar \cdot \sum_n \dot{C}_n(t) \cdot U_n(x) \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar} = \lambda \cdot \sum_n C_n \hat{V} U_n(x) \cdot e^{-i \cdot E_n^0 t / \hbar}.$$

Умножим это уравнение на  $U_m^*(x) \cdot e^{i \cdot E_m^0 t / \hbar}$ , а затем проинтегрируем почленно по всей области изменения  $x$ . Используя нормировку и ортогональность функций  $U_n$ , получим

$$i\hbar \dot{C}_m = \lambda \cdot \sum_n C_n \cdot e^{i \cdot (E_m^0 - E_n^0) t / \hbar} V_{mn}, \quad ((9.1.1))$$

$$V_{mn} = \int U_m^*(x) \hat{V}(x, p, t) U_n(x) dx, \quad ((9.1.2))$$

$dx$  — элемент объёма  $dx dy dz$ .  $V_{mn}$  означает  $(m, n)$ -ый матричный элемент оператора  $\hat{V}$  в представлении, для которого гамильтониан  $\hat{H}_0$  диагонален. Заметим, что в общем случае элементы  $V_{mn}$  являются функциями времени.

Вообще уравнения (9.1.1) представляют систему бесконечного числа линейных уравнений, определяющих каждый данный коэффициент  $C_m$  через все величины  $C_n$ . Точное решение зависит от значения каждого  $V_{mn}$  и от начальных значений каждого  $C_n$ . Значение  $V_{mn}$  в свою очередь определяется формой возмущающего потенциала и собственными функциями  $U_n$  невозмущённого гамильтониана. Поэтому временная зависимость  $C_n$  зависит и от формы возмущающего потенциала, и от типа исходной невозмущённой системы.

Описанная здесь процедура по существу эквивалентна разложению волновой функции в ряд по решениям уравнения Шрёдингера невозмущённой системы. Если бы энергия взаимодействия была равна нулю, то это было бы точным решением для всей системы и мы имели бы гейзенберговское представление для волновой функции. Однако, когда энергия взаимодействия не исчезает,

мы имеем дело с гейзенберговским представлением, потому что члены  $U_n$  не являются больше собственными функциями оператора энергии, который теперь равен  $\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ .

**Граничные условия** В этих уравнениях обычно определяются в предположении, что до некоторого времени  $t_0$  возмущающий потенциал отсутствовал или был ничтожно мал. Наиболее общее выражение волновой функции возможного состояния до  $t = t_0$ , согласно теореме разложения, имеет вид

$$\Psi = \sum_n A_n \exp\left(\frac{-i E_n^0 t}{\hbar}\right) \cdot U_n(x),$$

где  $A_n$  — произвольные постоянные, удовлетворяющие лишь условию нормировки. Практически очень часто реализуется такой случай, когда система находится в каком-то определённом одном стационарном состоянии, так что волновая функция равна

$$U_s \cdot e^{-i \cdot E_s^0 t / \hbar} \cdot e^{i\varphi},$$

где  $\varphi$  — постоянный фазовый множитель, не имеющий физического значения.

**Методы приближения** Для моментов времени, больших  $t = t_0$ , прежняя волновая функция не будет уже больше решением волнового уравнения. Нашей задачей теперь будет являться приближённое определение изменения коэффициентов  $C_n$ , возникающего в результате появления возмущающего потенциала. Мы предполагаем, что при  $t = t_0$  все  $C_n$  равны нулю, за исключением одного, а именно  $C_s$ , который можно принять равным единице с точностью до несущественного произвольного фазового коэффициента. Вследствие малости  $\dot{C}_n$  мы можем сказать, что по крайней мере для некоторого интервала времени после  $t = t_0$  (величина которого зависит от  $\lambda$ ) все  $C_n$  (кроме  $C_s$ ) малы и действительно пропорциональны  $\lambda$ , в то время как коэффициент  $C_s$  остаётся близким к единице. Таким образом, в первом приближении можно получить решение для  $\dot{C}_m$ , когда  $m \neq s$ , подставляя в правую часть уравнения (9.1.1)  $C_n = 0$  и  $C_s = 1$ . Это даёт

$$i\hbar \dot{C}_m = \lambda \cdot e^{i \cdot (E_m^0 - E_s^0) t / \hbar} \cdot V_{ms}(t). \quad ((9.1.3))$$

Это уравнение будет являться хорошим приближением, пока коэффициенты  $C_m$ , определяемые из него, не станут большими.

Интегрирование этого уравнения даёт

$$C_m = -\frac{i}{\hbar} \lambda \cdot \int_{t_0}^t e^{i \cdot (E_m^0 - E_s^0) t / \hbar} \cdot V_{ms}(t) dt. \quad ((9.1.4))$$

Интересно также вычислить первое приближение к  $C_s$ , то есть к коэффициенту исходной собственной функции. Заметим, что

$$i\hbar \dot{C}_s = \lambda \cdot V_{ss}(t) \cdot C_s + \lambda \cdot \sum_{n \neq s} C_n \cdot e^{i \cdot (E_s^0 - E_n^0) t / \hbar} \cdot V_{sn}(t).$$

Так как  $C_n \sim \lambda$  при  $n \neq s$ , то сумма в правой части записанного уравнения пропорциональна  $\lambda^2$ , и потому в первом приближении ею можно пренебречь. Тогда мы получаем

$$i\hbar\dot{C}_s \simeq \lambda V_{ss}(t) \cdot C_s.$$

Это уравнение легко проинтегрировать

$$C_s \simeq \exp\left(-i\lambda \cdot \int_{t_0}^t \frac{V_{ss}}{\hbar} dt\right).$$

Если  $V_{ss}$  не зависит от времени, то уравнение принимает вид

$$C_s \simeq e^{-i\lambda V_{ss}(t-t_0)/\hbar}.$$

Но

$$\lambda V_{ss} = \lambda \cdot \int U_s^* V U_s dx,$$

что как раз равно среднему значению возмущающего потенциала, взятого с невозмущенной волновой функцией. Подобные результаты получались в классической теории возмущений, где первое приближение для поправки энергии может быть получено из среднего по времени возмущающего потенциала, взятого за период.

**Вычисление коэффициентов  $C_m$**  Общее выражение  $C_m$  существенно зависит от того, как матричные элементы  $V_{mn}$  изменяются со временем. Однако имеет смысл выделить три случая, когда задача легко решается и которые весьма часто встречаются в практических условиях. Эти три случая следующие:

- $V_{mn}$  возникают внезапно в момент  $t = t_0$ ;
- $V_{mn}$  гармонически колеблются со временем;
- $V_{mn}$  возникают очень медленно со временем (адиабатический случай).

В случае а коэффициенты  $C_m$  можно определить непосредственно, интегрируя уравнения (9.1.4), когда первоначально система была в  $s$ -ом собственном состоянии. В результате получаем

$$C_m = \frac{e^{i \cdot (E_m^0 - E_s^0)t_0/\hbar}}{E_m^0 - E_s^0} \cdot \left(1 - e^{i \cdot (E_m^0 - E_s^0) \cdot (t-t_0)/\hbar}\right) \cdot \lambda V_{ms}.$$

Отсюда видно, что величины  $C_m$  являются колеблющимися функциями времени. Вероятность того, что система находится в  $m$ -ом собственном состоянии

$H_0$ , равна

$$\begin{aligned} |C_m|^2 &= \frac{\lambda^2 |V_{ms}|^2 \cdot \left|1 - e^{i \cdot (E_m^0 - E_s^0) \cdot (t-t_0)/\hbar}\right|^2}{(E_m^0 - E_s^0)^2} = \\ &= \frac{4\lambda^2 |V_{ms}|^2}{(E_m^0 - E_s^0)^2} \cdot \sin^2 \left[ \frac{(E_m^0 - E_s^0) \cdot (t-t_0)}{2\hbar} \right]. \end{aligned} \quad ((9.1.5))$$

Полная вероятность того, что система совершает переход из  $s$ -состояния, равна сумме величин  $|C_m|^2$  для всех  $m$ , за исключением  $m = s$ . Эта вероятность равна

$$P = \sum_{s \neq m} |C_m|^2 = 4\lambda^2 \cdot \sum_{m \neq s} \frac{|V_{ms}|^2}{(E_m^0 - E_s^0)^2} \cdot \sin^2 \left[ \frac{(E_m^0 - E_s^0) \cdot (t-t_0)}{2\hbar} \right].$$

В рамках принятого здесь приближения теория возмущений будет справедлива, если вероятность  $P$  мала по сравнению с единицей. Когда это требование выполнено, то все  $C_m$  (при  $m \neq s$ ) будут малы, а коэффициент  $C_s$  не будет сильно изменяться по сравнению с единицей. Так как

$$\sin^2 \left[ \frac{(E_m^0 - E_s^0) \cdot (t-t_0)}{2\hbar} \right] \leq 1,$$

то можно написать

$$P \leq 4\lambda^2 \cdot \sum_{m \neq s} \frac{|V_{ms}|^2}{(E_m^0 - E_s^0)^2}.$$

Таким образом, достаточным условием справедливости теории возмущений для любого момента времени является следующее:

$$4\lambda^2 \cdot \sum_{m \neq s} \frac{|V_{ms}|^2}{(E_m^0 - E_s^0)^2} \leq 1.$$

Это условие всегда может выполняться, если сделать параметр  $\lambda$  достаточно малым и если нет вырожденных энергетических уровней (то есть равенство  $E_m^0 = E_s^0$  не имеет места при всех  $m \neq s$ ). Отсюда ясно, что случай вырожденных энергетических уровней может быть существенным в задачах теории возмущений.

**Возмущение вырожденных состояний.** Если есть энергетические уровни, для которых  $E_m^0 = E_s^0$ , то уравнение (9.1.5) становится неприменимым. В этом случае коэффициенты  $C_m$  могут быть получены из уравнения (9.1.3):

$$C_m = -\frac{i}{\hbar} \cdot \lambda V_{ms}(t-t_0).$$

Отсюда видно, что величины  $C_m$  неограниченно возрастают со временем. Следовательно, если система вырождена, то развитая здесь теория возмущений становится неприменимой по истечении достаточно большого промежутка времени.

Нам известен следующий случай  $\hat{H}_0$ ,  $\Psi_0$ , рассмотрим  $\hat{H}_0\Psi_k = E_k\Psi_k^0$ , надо анализировать задачу

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{H}', \quad \hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (\hat{H}_0 + g\hat{H}')\Phi = E\Phi, \quad \Phi = \sum_n C_n\Psi_n^0,$$

$$\int \Psi_m^*\Psi_n^0 d^3\vec{r} = \delta_{mn}, \quad \sum_n (E_n^0 + g\hat{H}') \cdot C_n\Psi_n^0 = E \cdot \sum_n C_n\Psi_n^0,$$

$$E_m^0\delta_{mn} \cdot (E - E_m) \cdot C_m = g \cdot \sum_n C_n \cdot H_{mn},$$

$$H'_{mn} = \int (\Psi_m^0)^* \hat{H}' \Psi_n^0 d^3\vec{r}, \quad E_k^0, \Psi_k^0 \xrightarrow{gH}, \quad E = E_k^{(0)} + gE_k^{(1)} + g^2E_k^{(2)} + \dots,$$

$$C_m = \delta_{mk} + gC_m^{(1)} + g^2C_m^{(2)} + \dots,$$

$$(E_k^0 - E_m^0 + g^2E_k^{(2)} + \dots) \cdot (\delta_{mk} + gC_m^{(1)} + g^2C_m^{(2)} + \dots) =$$

$$= g \cdot \sum_n H'_{mn} \cdot (\delta_{nk} + gC_n^{(1)} + g^2C_n^{(2)} + \dots), \quad E_k^{(1)} = H'_{kk},$$

$$g^2, E_k^{(2)} = -E_n^{(1)}C_k^{(1)} + \sum_n H'_{kn}C_n^{(1)}, \quad (E_k^0 - E_m^0) \cdot C_m^{(1)} = H'_{mk} \rightarrow C_m^{(1)},$$

$$E_k = E_k^0 + gH_{kk} + g^2 \sum_{n \neq k} \frac{|H'_{kn}|}{E_k^0 - E_n^0}, \quad \Psi_k = \Psi_k^0 + g \cdot \sum_{n \neq k} \frac{H'_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \Psi_n^0.$$

Мы рассматривали невырожденный случай, то есть  $E_k^0 \neq E_n^0$ , посему

$$\frac{|H'_{kn}|}{E_k^0 - E_n^0} \ll 1, \quad \langle \vec{a} \rangle = 0, \quad \hat{H} = [\hat{d}_1 \cdot \hat{d}_2 - 3(\vec{n}\hat{d}_1)(\vec{n}\hat{d}_2)]/R^3, \quad E^{(1)} = 0, \quad \langle \vec{d} \rangle = 0,$$

$$k = 0, \quad E_k^0 - E_n^0 < 0, \quad E_0 = E_0^0 - \frac{const}{R^6}, \quad f \sim \frac{const}{R^7}, \quad E_k^0 - E_n^0 \sim 0, \quad gH'_{nk}.$$

(Это для тех, кто не любит слова.)

03.05.2005

## 9.1.2 Теория возмущений. Второй случай.

Случай, когда  $E_1 \simeq E_2$  и этот общий второй случай через гамильтониан возмущений:

$$E^{(0)} = \Phi$$

— волновая функция, где

$$\Phi = C_1\Psi_1^{(0)} + C_2\Psi_2^{(0)}.$$

Далее, за счёт взаимодействия образуется сдвиг:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')\Phi = E\Phi, \quad \hat{H}_0\Psi_{1,2} = E_{1,2}^{(0)}$$

и нужно решить соответствующее уравнение:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}')(C_1\Psi_1^{(0)} + C_2\Psi_2^{(0)}) = E(C_1\Psi_1^{(0)} + C_2\Psi_2^{(0)}).$$

Умножим на сначала  $(\Psi_1^{(0)})^*$ , а потом на  $(\Psi_2^{(0)})^*$  и проинтегрируем, обозначив  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ . Тогда получим:

$$\begin{cases} H_{11}C_1 + H_{12}C_2 = EC_1, \\ H_{21}C_1 + H_{22}C_2 = EC_2, \end{cases} \quad \text{где } H_{ik} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_k d^3\vec{r}$$

$$\det \begin{pmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} \\ h_{21} & (H_{22} - E) \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{22} + H_{11}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{22} - H_{11})^2 - 4|H_{12}|^2},$$

здесь мы воспользовались свойством, что  $H_{21} = H_{12}^*$ , где  $E_2^{(0)} = H_{22}$ ,  $E_1^{(0)} = H_{11}$ . Рассмотрим теперь два случая:

I.  $|H_{12}| \ll H_{22} - H_{11}$ , тогда

$$\sqrt{1 + 4 \frac{|H_{12}|^2}{(H_{22} - H_{11})^2}} \simeq 1 + \frac{k}{2}.$$

В этом случае мы получаем решение

$$E_{\pm} = [H_{22}, H_{11}] \pm \frac{|H_{12}|^2}{L} (H_{11} - H_{22});$$

II.  $H_{22} = H_{11} = E^{(0)}$ . В этом случае  $E = E^{(0)} \pm |H_{12}|$ , чем больше возмущение, тем больше раздвигаются уровни.

Попробуем решить конкретную задачу. Мы знаем

$$\hat{H}' = -\hat{\mu}H', \quad \vec{H} = \frac{1}{2}[\vec{\varepsilon} \times \vec{v}], \quad \vec{m} = \Gamma_s \cdot \vec{s}, \quad \vec{\varepsilon} = -\nabla\varphi,$$

$$\hat{H}' = \frac{\Gamma_s \vec{s}}{me} \cdot \frac{1}{c} [\nabla\varphi \times \vec{v}_m] = r \frac{\Gamma_s}{mec} \cdot \vec{s} \cdot [\hat{r} \times \hat{\varphi}] \frac{1}{r} U'_r, \quad \nabla U = \frac{r}{\vec{r}} \frac{\partial U}{\partial r}$$

и окончательная формула

$$\hat{H}' = \left( \frac{\Gamma_s}{mec} \frac{r}{\vec{r}} \frac{\partial U}{\partial r} \right) \cdot (\hat{s} \cdot \hat{\ell})$$

Какие  $\Gamma_s$  выбрать? При отсутствии возможности сохранения орбитального момента количества движения, спиновой и полный:  $\vec{\ell}, \vec{s}, \vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$ . Так как фигурирует величина  $\vec{s}_x \vec{\ell}_x + \vec{s}_y \vec{\ell}_y + \vec{s}_z \vec{\ell}_z$ , то ясно, что  $\ell_x, \ell_y, \ell_z$  не коммутируют. Сохраняются  $\hat{\ell}^2, \hat{s}^2$  и  $\hat{j} = \hat{\ell} + \hat{s}$ . Вот какие надо выбирать для наиболее правильного ответа. Рассчитаем

$$\hat{j}^2 = \hat{\ell}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{\ell}\hat{s}, \quad \hat{\ell}\hat{s} = \frac{1}{2}[\hat{j}^2 - \hat{s}^2 - \hat{\ell}^2].$$

Далее, выбираем волновую функцию с заданными  $\ell, s, j - \Psi_{\ell,s,j}$ . Тогда видно, что

$$H_{\ell s j; \ell' s' j'} = \int \Psi_{\ell s j}^* \hat{H} \Psi_{\ell' s' j'} d^3 \vec{r} \sim \delta_{\ell \ell'} \delta_{s s'} \delta_{j j'}.$$

Мы видим, что

$$\hat{H}' \Psi_{\ell' s' j'} = (j'(j' + 1) - \ell'(\ell' + 1) - s'(s' + 1)) \Psi.$$

Получается ответ:

$$E_{\ell,s,j} = E^{(0)} + \frac{\Gamma_s}{mec} W_{\ell s j, \ell s j} \frac{1}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)).$$

Эта формула позволяет предсказать кол-во подуровней.

## 9.2 Стационарная теория возмущений.

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad \vec{\varepsilon} = \vec{\varepsilon}_0 e^{i\omega t} + \vec{\varepsilon}_0^+ e^{-i\omega t}; \quad |\omega - \omega_{21}| \ll \omega;$$

$$\hat{H}' = -d\vec{\varepsilon} = \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^+ e^{-i\omega t}, \quad \text{где } \hat{V} = -d\vec{\varepsilon}_0$$

— подчеркнули эрмитовость оператора. Далее, при  $t < 0$ :  $\varepsilon = 0$  и при  $t > 0$ :  $\varepsilon \neq 0$ . Начальное воздействие электромагнитного поля с атомной системой.

Запишем уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = (\hat{H}_0 + \hat{H}') \Phi,$$

в котором основные состояния есть:

$$\Psi_{1,2} = e^{-i\frac{E_{12}t}{\hbar}} \cdot \Psi_{1,2}(\vec{r}), \quad \Phi = C_1(t)\Psi_1 + C_2(t)\Psi_2.$$

Подставим эти значения в уравнение Шредингера, получим:

$$i\hbar \dot{C}_1 \Psi_1 + i\hbar \dot{C}_2 \Psi_2 = \hat{H}(C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2).$$

Если мы умножим на  $\Psi_1^*$  и  $\Psi_2^*$  и проинтегрируем, то в силу ортогональности  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , получим:

$$i\hbar \dot{C}_1 = \hat{V}_{12} e^{i(\omega - \omega_{12})t} \cdot C_2; \quad i\hbar \dot{C}_2 = \hat{V}_{21} e^{-i(\omega - \omega_{21})t} \cdot C_1.$$

Здесь мы выкинули не резонансные слагаемые.

Рассмотрим случай резонансного когерентного ...  $\exp \rightarrow 1$ .

$$\ddot{C}_i + \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2} C_i = 0; \quad \begin{cases} C_1 = \cos(\Omega t), \\ C_2 = \sin(\Omega t), \end{cases} \quad \Omega = \frac{\vec{\varepsilon}_0 d}{\hbar}$$

— частота Рабби. Рассмотрим

$$|C_1|^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos(2\Omega t)); \quad |C_2|^2 = \frac{1}{2}(1 - \cos(2\Omega t)).$$

Если  $2\Omega t = 2\pi$ , то реализуется следующая картина:

$$|C_1|^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos(2\Omega t)); \quad |C_2|^2 = \frac{1}{2}(1 - \cos(2\Omega t)); \quad \omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar};$$

$$C_1 \simeq 1, \quad C_2 \simeq 0, \quad C_2 = -\frac{i\hat{V}_{21}}{\hbar} \cdot \int_0^t e^{-i(\omega - \omega_{21})t} = \frac{V_{21}}{\hbar(\omega_{21} - \omega)} [1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}];$$

$$|C_2|^2 = \frac{|V_{21}|^2}{(E_2 - E_1 - \hbar\omega)^2} 4 \sin^2 \left( \frac{E_2 - E_1 - \hbar\omega}{2\hbar} t \right).$$

В случае точного резонанса  $E_2 - E_1 - \hbar\omega = 0$ :

$$|C_2|^2 = \frac{|V_{12}|^2 t^2}{\hbar^2}.$$

при  $t \rightarrow \infty$  выразим через  $\delta$ -функцию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_2|^2 dt = 4|V_{21}|^2 \frac{t}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{21}|^2 t;$$

$$|C_2|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{21}|^2 t \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega); \quad d_{if} = \int \Psi_i^* (-e\vec{r}\Psi_f d^3 \vec{r}.$$

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{21}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega); \quad W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

где  $V_{21} = \varepsilon_i \cdot d_{21}$  — напряженность электромагнитного поля.  $W_{if} \sim |\varepsilon|^2 d_{if}^2$ .

## Глава 10

# Взаимодействие излучения с атомами

10.05.2005

### 10.2 Квантовый подход

Электромагнитное поле описывается уравнением

$$\ddot{\varepsilon} - v^2 \varepsilon = 0.$$

Можем разложить по резонаторам

$$\varepsilon = \sum_k e_k \sin\left(\frac{2\pi k}{L}x\right).$$

Если подставим в предыдущее уравнение, получим

$$\ddot{e}_k + \omega_k^2 e_k = 0.$$

А задачу об осцилляторах мы решали и энергия

$$E_{nk} = \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

( $n$ -ый энергетический уровень  $k$ -го осциллятора). Гамильтониан взаимодействия

$$\hat{V} = -\hat{d}e.$$

$e_k$  имеют смысл координаты, а  $\dot{e}_k \rightarrow p$  (имеют смысл импульса). Мы знаем, что  $x = A(a^+ + a)$ , электромагнитная система характеризуется квантовым числом  $n$ , а атомная система — 1.

$$W_{\vec{1}2} \sim |V_{12}|^2 \sim \left| \int \Psi_{n,2}(\hat{a}^+ + \hat{a})\Psi_{n,1}d^3\vec{q} \right|^2 \sim |d_{12}\sqrt{n}|^2 \sim d_{12}^2 n.$$

$\vec{q}$  означает, что рассматриваются и атомные координаты и электромагнитные. Из теории осцилляторов

$$\int \Psi_{n1}a\Psi_n d\vec{q} \sim \sqrt{n}.$$

Но число фотонов в осциляторе  $n \sim J$  и таким образом

$$W_{\vec{1}2} \sim D_{12}^2 n$$

— то же, что и в классике.

Теперь рассмотрим  $W_{\vec{2}1}$ :

$$W_{\vec{2}1} \sim |V_{12}|^2 \sim \left| \int \Psi_{n+1,1}(\hat{a}^+ + \hat{a})\Psi_{n,2}d^3\vec{r} \right|^2$$

$$\int \Psi_{n+1} + 1\hat{a}^+\Psi_n dq \sim \sqrt{n+1}.$$

И конечный ответ:

$$W_{\vec{2}1} \sim d_{12}^2(n+1)$$

И мы видим разницу перехода вверх-вниз  $W_{10} \simeq 10^{-9}$  сек. и время жизни атома на верхнем уровне  $\tau \simeq 10^{-9}$  сек.

### 10.2.1 Квантовый генератор.

$W_{21} = W_{\vec{2}1}$ , когда атомов на верхних уровнях больше, называется инвертированная среда и она пульсирует.

### 10.3 Правила отбора

$\vec{d}_{12} = -\ell \int \Psi_1^* \vec{r} \Psi_2 d^3\vec{r}$ ,  $\Psi_1 = \ell_1 \sim \Psi_{\ell_1, m_1}$ ,  $\Psi_2 = \ell_2 \sim \Psi_{\ell_2, m_2}$ . Теперь представим  $\vec{r}$  через сферическую функцию:  $\vec{r} \sim Y_{1m}$ ,  $Y_{10} \sim \cos\Theta$ ,  $Y_{1\pm 1} \sim \sin\Theta$ ,  $e^{i\varphi}$  — сферические функции, поэтому  $\vec{r} \sim \ell_r = 1 \sim Y_{1m}$

Если есть система  $\ell_1, \ell_2 \rightarrow L = \ell_1 + \ell_2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$  и таким образом

$$\vec{d}_{12} = \ell \int \sum_{L=\ell_1+\ell_2}^{|\ell_1-\ell_2|} SY_{LM} \cdot Y_{1m}.$$

Далее, мы знаем, что сферические функции ортогональны,  $L = 1$ : условие  $|\ell_1 - \ell_2| = 1$  и орбитальные моменты должны отличаться на 1, иначе  $s = 0$ .

### 10.3.1 Правило отбора по проекции.

$d_{12} = - \int \ell \Psi_1^* \vec{r} \Psi_2 d^3 \vec{r}$ , здесь  $\Psi_1^* \rightarrow Y_{\ell_1 m_1}$ ,  $\vec{r} \rightarrow Y_{1 m}$ ,  $\Psi_2 \rightarrow Y_{\ell_2 m_2}$  и мы получим

$$\int_0^{2\pi} e^{-im_1\varphi + im_2\varphi} d\varphi \Rightarrow m_2 = m_1, m_2 = m_1 \pm 1.$$

### 10.3.2 Правило отбора по функции.

Если  $\vec{r}$  нечётная функция,  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , тогда  $\Psi_1^* \Psi_2$  — нечётная и получается тот же интеграл со знаком «-», это возможно, тогда  $A = -A = 0$ .

## Глава 11

# Элементы физики твёрдого тела.

### 11.1 Энергетические зоны кристаллов.

Дублетные состояния.  $\Delta E \sim kT$  — полупроводники.

#### 11.1.1 Дираковская потенциальная яма.

$x = ka \Rightarrow U = \infty$ , иначе 0. Такой потенциал — *Дираковский потенциал*.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

мы видим

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x), U(x+a) = U(x), \hat{H}(x+na) = \hat{H}(x).$$

$$\hat{H}(x+an)\Psi(x+an) = E\Psi(x+an).$$

Рассмотрим случай, когда нет вырождения:  $\Psi(x+na) = e^{iq}\Psi(x)$ :

$$\Psi(x+an+am) = e^{iq(n)}\Psi(x+am) = e^{iq(n)} \cdot e^{iq(m)}\Psi(x) = e^{iq(n+m)}\Psi(x),$$

то есть  $g(n+m) = g(n) + g(m)$ . Это возможно когда  $q(n+m) = b \cdot (n+m)$ . 2005

$$\frac{\partial}{\partial q(n)} \ln(C(q(n)+q(m))) = \frac{\partial}{\partial q(n)} \ln(Cq(n));$$

$$Psi(x+q(n)) = e^{iCq(n)}\Psi(x).$$

Надо решить уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + U\delta(x-an)\Psi = E\Psi.$$

После интегрирования получим:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \Psi \Big|_{an+0} - \Psi \Big|_{an-0} \right) + \Psi(an) = 0$$

— это условие не скачок производной, и второе

$$\Psi \Big|_{an+0} - \Psi \Big|_{an-0} = 0.$$

Соответственно, решение имеет вид

$$\Psi(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m};$$

$$\Psi \Big|_{0+0} = A + B, \Psi' \Big|_{0+0} = ik(A - B);$$

$$\Psi(a-0) = Ae^{ika} + Be^{-ika}, \Psi'(a-0) = ik(Ae^{ika} - Be^{-ika});$$

$$\Psi(a+0) = Ae^{ika} + Be^{-ika}, \Psi'(a+0) = ik(Ae^{ika} - Be^{-ika});$$

Таким образом получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} e^{iqa}(A+B) - (Ae^{ika} + Be^{-ika}) = 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} [e^{iqa}ik(A-B) - ik(Ae^{ika} - Be^{-ika})] + Ue^{iqa}(A+B) = 0, \end{cases}$$

перепишем в виде

$$\begin{pmatrix} - & - \\ - & - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \det(\dots) = 0 - \text{не тривиальное решение.}$$

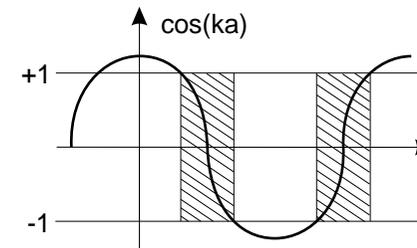
получается

$$\cos(qa) = \cos(ka) + \frac{mUa \sin(ka)}{\hbar^2 ka}$$

Получаем:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Если можем подобрать  $k$ , то такое значение энергии существует, иначе запрещено.



Если устремим  $U$  к  $\infty$ , естественно ожидать уровни энергии для изолированной потенциальной ямы

$$E_n = \frac{\pi \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad ka = \pi n \Rightarrow k = \frac{\pi n}{a}.$$

## 11.2 Фононы

В двуатомной молекуле  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ . В кристалле так же колебания и надо определить энергетический спектр колебаний. Рассмотрим предыдущую задачу.

Рассмотрим цепочку атомов, расстояния между которыми равно  $a$ . Обозначим через  $\xi_n$  величину отклонения  $n$ -го атома. Запишем уравнение Ньютона, где  $\kappa$  — жесткость „пружины“, тогда

$$\kappa(\xi_n - \xi_{n-1}) = F, \quad m\ddot{\xi}_n = \kappa(\xi_{n+1} - 2\xi_n + \xi_{n-1}).$$

Решаем систему

$$\begin{aligned} \xi_n &= \xi_0 e^{i(\omega t - kx_n)}, \quad x_n = an, \quad -m\omega^2 = \kappa(e^{-iak} - 2 + e^{iak}) = 2\kappa(\cos(ka) - 1) \Rightarrow \\ &\Rightarrow \omega = 2\sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right), \quad \lambda_{min} = 2a, \quad k_{max} = \frac{\pi}{4}. \end{aligned}$$

И приблизительно

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \cdot ak, \quad \frac{d\omega}{dk} = v_{Гр} = a\sqrt{\frac{\kappa}{m}},$$

для коротковолновой области

$$\ddot{\xi} = \frac{\kappa}{m} a^2 \frac{1}{a} \left( \frac{\xi_{n-1} - \xi_n}{a} - \frac{\xi_n - \xi_{n+1}}{a} \right) - \frac{\kappa a^2}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \xi_n \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial t^2} - v_{Гр}^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = 0.$$

Фононы — колеблющаяся кристаллическая решётка.

Рассмотрим разные атомы, уравнения

$$\begin{cases} M\xi_n &= \kappa(\eta_n - 2\xi_n - \eta_{n+1}), \\ M\eta_n &= \kappa(\xi_{n-1} - 2\eta_n + \xi_{n+1}). \end{cases} \Rightarrow \\ \Rightarrow \omega^2 = \frac{\kappa}{Mm} \cdot \left( M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cdot \cos(\kappa a)} \right),$$

всего три ветви.

# Литература

- [1] Д. Бом. „Квантовая теория“
- [2] Фейнмановские лекции по физике, „Квантовая механика“
- [3] Е.И. Бутиков, А.А. Быков, А.С. Кондратьев „Физика“.