

# Квантовая Механика

О.В. Жиров

3 сентября 2024 г.

## Содержание

<b>1</b>	<b>Основные понятия</b>	<b>16</b>
1.1	Квантовая природа микромира. . . . .	16
1.1.1	Микромир и дискретность свойств микро- объектов. . . . .	18

1.1.2	Парадокс устойчивости атома. . . . .	19
1.1.3	Дискретность атомных уровней и излучение фотонов. . . . .	24
1.1.4	Неделимость кванта света (фотона), квантовый скачок. Формула Планка. . . . .	28
1.1.5	Корпускулярно-волновой дуализм. . . . .	33
1.1.6	Проявления квантовых эффектов в <i>макром мире</i> . . . . .	38
1.2	Волны де Бройля. Принцип суперпозиции. Волновые пакеты. Соотношение неопределенностей Гейзенберга. . . . .	40
1.2.1	Волновые свойства микрочастиц. . . . .	40
1.2.2	Прохождение через щели в экране классических и квантовых частиц. . . . .	41
1.2.3	Волны де Бройля. Вероятностная интерпретация Борна. . . . .	46
1.2.4	Принцип суперпозиции. . . . .	49

1.2.5	Волновые пакеты, фазовая и групповая скорость. . . . .	51
1.2.6	Средние значения координаты и импульса. . . . .	56
1.2.7	Соотношение неопределенностей Гейзенберга. . . . .	59
<b>2</b>	<b>Волновая функция и операторы</b>	<b>66</b>
2.1	Операторы координаты и импульса. Координатное и импульсное представление. . . . .	66
2.2	Операторы динамических величин, их свойства. . . . .	72
2.2.1	Алгебраические свойства операторов квантовых величин. . . . .	73
2.3	Собственные функции и собственные значения операторов. . . . .	77
2.4	Общая теория представлений. Матричная картина Гейзенберга. Соотношение неопределенностей Гейзенберга. . . . .	87

2.4.1	Матричная картина Гейзенберга . . . . .	88
2.4.2	Соотношение неопределенностей Гейзенберга для произвольной пары наблюдаемых величин. . . . .	99
2.5	Матрица плотности, чистые и смешанные состояния. . . . .	102
<b>3</b>	<b>Квантовая динамика.</b>	<b>107</b>
3.1	Квантовый принцип причинности, уравнение Шредингера. . . . .	107
3.2	Закон сохранения числа частиц, уравнение непрерывности. . . . .	110
3.3	Зависимость средних значений механических величин от времени. Теоремы Эренфеста. . . . .	112
3.4	Временное и стационарное уравнение Шредингера.	117
3.4.1	Временное уравнение Шредингера . . . . .	117
3.4.2	Стационарное уравнение Шредингера . . . . .	118

<b>4</b>	<b>Движение в потенциальном поле.</b>	<b>123</b>
4.1	Общие свойства движения, дискретный и непрерывный спектр. . . . .	123
4.2	Движение в прямоугольной потенциальной яме. Состояния с определенной четностью. . . . .	139
4.3	Гармонический осциллятор. . . . .	150
4.4	Гармонический осциллятор в представлении чисел заполнения. . . . .	156
4.4.1	Операторы рождения и уничтожения, энергетический спектр и стационарные состояния. . . . .	156
4.4.2	Волновая функция основного состояния в координатном представлении. . . . .	160
4.4.3	Построение произвольного стационарного состояния. . . . .	161

4.4.4	Вычисление матричных элементов физических величин с использованием операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$ . . . . .	165
4.4.5	Когерентные состояния и классический предел. . . . .	168
4.4.6	Эволюция когерентного состояния во времени. . . . .	173
4.5	Движение частиц в периодическом потенциале .	176
4.5.1	Случай двух потенциальных ям. . . . .	177
4.5.2	Одномерная модель кристалла – “гребенка Дирака” . . . . .	182
<b>5</b>	<b>Матричный метод Гейзенберга</b>	<b>188</b>
5.1	Формальное решение уравнения Шредингера . .	188
5.2	Представление Гейзенберга . . . . .	190
<b>6</b>	<b>Квазиклассическое приближение</b>	<b>194</b>

6.1	Классический предел уравнения Шредингера. Связь с уравнениями классической динамики. . . . .	194
6.2	Приближение ВКБ для стационарных состояний.	197
6.2.1	Движение волнового пакета в квазиклассическом пределе. . . . .	199
6.3	ВКБ-решения при наличии классических точек поворота. . . . .	201
6.4	Движение в квазиклассической потенциальной яме и правила квантования Бора-Зоммерфельда. . . .	209
6.5	Принцип соответствия Бора . . . . .	212
6.6	Прохождение через квазиклассический потенциальный барьер. . . . .	215
6.7	Квазистационарные состояния. . . . .	218
<b>7</b>	<b>Движение в центральном поле</b>	<b>225</b>
7.1	Задача двух тел: сведение к задаче о движении частицы в центральном поле. . . . .	225

7.2	Уравнение Шредингера в центральном потенциальном поле. . . . .	228
7.3	Свойства оператора момента количества движения (углового момента). . . . .	231
7.4	Радиальное уравнение Шредингера . . . . .	236
7.4.1	Асимптотическое поведение радиальной волновой функции на больших и малых расстояниях . . . . .	241
<b>8</b>	<b>Теория атомов и молекул.</b>	<b>246</b>
8.1	Атом водорода. . . . .	246
8.1.1	Простейшие оценки, система атомных единиц. . . . .	246
8.1.2	Решение радиальной задачи для атома водорода . . . . .	250
8.1.3	Случайное вырождение . . . . .	253

8.1.4	Классификация электронных состояний. Четность состояний . . . . .	257
8.2	Излучение атома водорода, формула Бальмера. . . . .	261
8.3	Колебания двухатомных молекул. . . . .	263
8.4	Вращение двухатомных молекул. . . . .	267
8.5	Силы Ван-дер-Ваальса, простая осцилляторная модель. . . . .	270
<b>9</b>	<b>Спин, общие понятия, движение в магнитном поле, сложение моментов.</b>	<b>274</b>
9.1	Движение частицы в магнитном поле, опыты Штерна-Герлаха. . . . .	274
9.2	Спин электрона. . . . .	279
9.2.1	Оператор спина, матрицы Паули . . . . .	280
9.2.2	Геометрические свойства спинора. Оператор конечного поворота спина. . . . .	284
9.2.3	Уравнение Паули. . . . .	287

9.2.4	Прецессия спина в постоянном магнитном поле. . . . .	288
9.3	Оператор полного момента импульса. Векторная модель. . . . .	295
9.4	Сложение моментов, волновые функции. . . . .	297
9.5	Вычисление коэффициентов Клебша-Жордана. . . . .	299
9.5.1	Понижающие и повышающие операторы проекции момента $j_{\pm}$ . . . . .	299
9.5.2	Сложение моментов $j_1 = l$ , и $j_2 = 1/2$ . . . . .	302
9.5.3	Сложение двух спинов $j_1 = 1/2$ , и $j_2 = 1/2$ . . . . .	304
<b>10</b>	<b>Тожественные частицы.</b>	<b>306</b>
10.1	Тожественность частиц, бозоны и фермионы, связь со спином частиц. . . . .	306
10.2	Принцип Паули . . . . .	309
10.3	Обменное взаимодействие. . . . .	311

<b>11</b>	<b>Стационарная теория возмущений.</b>	<b>314</b>
11.1	Общая постановка задачи. . . . .	314
11.2	Невырожденный случай ( $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$ при $n \neq k$ ). . . . .	318
11.3	Теория возмущений при наличии вырождения. .	324
11.4	Пересечение термов. . . . .	327
11.5	Атом в электрическом поле, эффект Штарка. . .	334
11.5.1	Квадратичный эффект Штарка . . . . .	334
11.5.2	Оценка сверху и оценка снизу, правило сумм.	337
11.5.3	Линейный эффект Штарка. . . . .	339
11.6	Спин-орбитальное взаимодействие. . . . .	341
11.7	Атом в магнитном поле, эффект Зеемана, фактор Ланде. . . . .	345
<b>12</b>	<b>Нестационарная теория возмущений.</b>	<b>348</b>
12.1	Общий подход. . . . .	348
12.2	Решение в рамках теории возмущений. . . . .	351

12.2.1	Возмущение, действующее конечное время.	352
12.2.2	Возмущение, остающееся в пределе $t \rightarrow \infty$ .	353
12.2.3	Переходы под воздействием периодического возмущения. Золотое правило Ферми.	356
<b>13</b>	<b>Квантование электромагнитного поля.</b>	<b>358</b>
13.1	Электромагнитная волна как <i>квантовый осциллятор</i> .	358
13.2	Операторы рождения и уничтожения фотонов.	360
13.2.1	Спектральная плотность квантовых мод электромагнитного поля.	361
13.3	Дипольное излучение атомов.	363
13.3.1	Электрический дипольный переход (E1)	363
13.3.2	Оценки вероятности магнитно-дипольного (M1) и электрического квадрупольного излучения (E2) атомов.	368

<b>14 Теория рассеяния</b>	<b>372</b>
14.1 Рассеяние частицы на внешнем потенциале. . . .	373
14.2 Оптическая теорема. . . . .	380
14.3 Борновское приближение. . . . .	383
14.3.1 Формула Борна. . . . .	383
14.3.2 Условие применимости для медленных ча- стиц. . . . .	385
14.3.3 Условие применимости для быстрых частиц.	386
14.4 Формула Резерфорда. . . . .	387
14.5 Атомный формфактор . . . . .	388

# Список литературы

- [1] *А.С. Давыдов.* Квантовая механика.
- [2] *В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин.* Курс теоретической физики, т.2.
- [3] *Вихман.* Квантовая физика (т.4 берклеевского курса).
- [4] *Д.В. Сивухин.* Общий курс физики: Т.5 ч.1: Атомная физика.
- [5] *А. Львовский.* Отличная квантовая механика, изд. М.: Альпина нон-фикшн, 2019.
- [6] *А. Львовский.* Отличная квантовая механика. Решения задач, изд. М.: Альпина нон-фикшн, 2019.
- [7] *.В.Г. Дубровский, Г. В. Харламов.* Механика, термодинамика и статистическая физика: сборник задач и примеры их решения, 2010.
- [8] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц,* Теоретическая физика, т.3 Квантовая механика.

- [9] И. В. Савельев. Основы теоретической физики. Т.2 : Квантовая механика, 1996.
- [10] *В.Г. Дубровский.* Введение в квантовую и статистическую физику, 2005.
- [11] *Д.И. Блохинцев.,* Основы квантовой механики.
- [12] *Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс* Фейнмановские лекции по физике, тт.8 и 9.
- [13] *О.В. Жиров* Квантовая механика. Сборник задач и примеры их решения, 2023 (в печати).

<https://www.inp.nsk.su/~zhirov/qm-lect.pdf>

<https://www.inp.nsk.su/~zhirov/qm-tasks.pdf>

<https://www.inp.nsk.su/~zhirov/qmprog.pdf>

# 1 Основные понятия

## Лекция 1

### 1.1 Квантовая природа микромира.

В основе окружающего привычного нам мира классических явлений лежит *квантовая физика*. В этом мире проявления квантовых явлений обычно незаметны – они становятся существенными лишь в *микромире*, на масштабах, задаваемых новой фундаментальной константой, ***постоянной Планка***:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$$

Типичные масштабы физических величин в микромире:

- масса электрона  $m_e = 9.1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ ,
- масса протона  $m_p = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ ,
- радиус протона  $r_p \sim 10^{-13} \text{ см} = 1 \text{ ферми}$ ,
- элементарный заряд  
 $e = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. CGSE} = 1.67 \cdot 10^{-19} \text{ кулон}$ ,
- единица энергии – электронвольт  
 $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ , причем  
 $m_e c^2 = 0.512 \text{ МэВ}$ ,  $m_p c^2 = 938 \text{ МэВ} \simeq 1 \text{ ГэВ}$ .
- боровский радиус  $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  
( $10^{-8} \text{ см} = 1 \text{ \AA}$ ).

### 1.1.1 Микромир и дискретность свойств микрообъектов.

Особенность микромира проявляется в *дискретности* свойств микрочастиц.

Например, дискретным является:

- спектр масс элементарных частиц,
- их заряд,
- спин (внутренний момент импульса)

а также такие характеристики, как *изоспин*, *странность* и т.п.

Дискретность проявляется в характеристиках и *составных* частиц, таких как ядра, атомы и молекулы. В частности, из спектроскопических опытов известно, что энергия таких систем также принимает дискретный набор значений.

***В рамках классической физики это необъяснимо.***

### 1.1.2 Парадокс устойчивости атома.

Другой, неразрешимой в рамках классической физики является *проблема устойчивости атомов*. Поясним это на примере атома водорода, состоящего из положительно заряженного протона (ядра) и движущегося вокруг него отрицательно заряженного электрона.

Начнем с того, что в рамках классической физики минимально возможный размер атома водорода ничем не ограничен снизу и может быть *сколь угодно мал* — вплоть до падения электрона на ядро.

Соответствующая энергия такой системы, если считать ядро точечным, ничем не ограничена снизу.

В частности, отсюда следует также, что *энергия связи* электрона с протоном, определяющая *энергию ионизации* атома водорода может быть сколь угодно велика.

Далее, в рамках такой картины даже само существование *устойчивого состояния* в атоме водорода выглядит необъяснимым парадоксом.

Действительно, финитное движение электрона в ограниченном объеме атома сопряжено с изменением направления его движения, т. е. является *ускоренным*. В соответствии с законами классической электродинамики

ускоренно движущийся электрон должен непрерывно терять энергию на излучение электромагнитной волны и, в конечном итоге, должен упасть на ядро.

В действительности это не так: из экспериментов по ионизации атома водорода следует, что существует *наинизшее* состояние атома, называемое **основным состоянием**, с энергией  $E_0 \approx -13.6$  эВ и размером  $r \sim 10^{-8}$  см, т. е. гораздо большим, чем размер ядра ( $\sim 10^{-13}$  см).

Существование устойчивого наинизшего состояния *вопреки* привычным ожиданиям в рамках классической физики обязано наличию **квантовых эффектов**, принципиально меняющих динамику физических явлений на *микроскопических* (атомных) масштабах.

То же самое относится ко всем остальным атомам — в рамках классической физики все электроны упали бы на ядра, образовав нейтральные объекты размером  $\sim 10^{-13}$  см, вместо сегодняшних, привычных нам *атомарных* размеров  $\sim 10^{-8}$  см!

Другими словами, данное природой *многообразие химических элементов*, представленное таблицей Менделеева и лежащее в самой основе существования привычного нам мира (включая и феномен жизни!), обязано исключительно **квантовой природе** окружающего нас мира!

Отметим также, что упомянутые только что квантовые эффекты ответственны в том числе и за т.н. *нулевые колебания* в *основном* (наинизшем) состоянии гармонического осциллятора. Энергию этих колебаний легко оценить (*по порядку величины*) из соображений размерности, поскольку единственно возможная комбинация частоты  $\omega$  и квантового параметра  $\hbar$ , имеющая размерность энергии, дается их произведением:  $E_0 \sim \hbar\omega$  (точное значение равно  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ ).

**Задача 1** Используя соображения размерности, оценить размер и энергию основного состояния атома водорода.

Решение: Набор размерных параметров задачи состоит из: массы электрона  $m_e$ , его заряда  $e$  и постоянной Планка  $\hbar$  (ядро можно считать бесконечно тяжелым и неподвижным).

Единственная комбинация этих параметров, имеющая размерность длины, определяет **боровский радиус**

$$a_B = \hbar^2 / m_e e^2$$

Комбинация, имеющая размерность энергии, получаемая как

$$E_h = e^2 / a_B = m_e e^4 / \hbar^2 = 27.2 \text{ эВ}$$

называется **атомной единицей энергии Хартри** (Д. Хартри, 1928).

Энергия (связанного) основного состояния атома водорода отрицательна:  $E_B \sim -E_h$ . Точный расчет дает для энергии основного состояния атома водорода дополнительный множитель  $\frac{1}{2}$ :

$$E = -\frac{1}{2} E_h = -Ry$$

. где величина  $Ry = \frac{1}{2} E_h = 13.6 \text{ эВ}$  называется **постоянной Ридберга**.

□

### 1.1.3 Дискретность атомных уровней и излучение фотонов.

К моменту первой попытки создания квантовой теории (Н. Бор, 1914) наиболее ярко квантовые эффекты проявили себя в спектрметрических исследованиях начала XX века, посвященных изучению спектров излучения и поглощения света атомами, входящими в состав различных веществ.

Был установлен важный факт, что спектры частот, *излучаемые* и *поглощаемые* атомами, состоят из ***узких линий***.

Другим важным обстоятельством явилось также открытие ***квантов света (фотонов)***, в соответствии с которым энергия кванта света оказалась связана с его частотой  $\omega$  как

$$E_{\text{ф}} = \hbar\omega. \quad (1)$$

Экспериментально это было обнаружено в опытах А. Столетова (1888) и Ф. Ленарда (1900), теоретическое обоснование су-

ществования квантов света дано А. Эйнштейном (1905), получившего за это Нобелевскую премию.<sup>1</sup>

Из этих двух обстоятельств следует, что в силу закона сохранения энергии дискретность частоты испускаемого атомом кванта

$$\hbar\omega = \Delta E \equiv E_{i+1} - E_i \quad (2)$$

фактически означает *дискретность энергетических уровней*  $\{E_i\}$  атома.

Таким образом, дискретность атомных спектров явилась первым экспериментальным свидетельством того, что в случае финитного движения электронов в атомах энергия *квантовой* системы принимает дискретные значения — в отличии от *непрерывного* спектра, ожидаемого в рамках традиционной *классической* динамики.

---

<sup>1</sup>Впервые гипотезу о квантах света была предложена М. Планком в 1900 году. Однако Планк считал, что за "дробление" энергии света на кванты ответственен источник излучения, в отличии от Эйнштейна, выдвинувшего гипотезу, что квантование света есть свойство самого электромагнитного излучения.

Однако, из формулы (2) вытекает еще одно обстоятельство, выходящее за рамки традиционной классической картины:

частота испускаемого кванта в общем случае не может быть связана с частотой обращения электрона в атоме ни в начальном, но в конечном состоянии!

Действительно, с какой же частотой должен быть излучен квант, если дискретность  $\Delta E$  настолько велика, что частоты обращения электрона в атоме  $\omega_{\text{эл}}(E_{i+1})$  и  $\omega_{\text{эл}}(E_i)$  *значительно* отличаются друг от друга?

В рамках классической картины естественно ожидать, что излученный фотон будет содержать *все частоты*, лежащие в интервале

$$\omega_{\text{эл}}(E_i) < \omega < \omega_{\text{эл}}(E_{i+1})$$

в отличие от экспериментально наблюдаемой *узкой* спектральной линии с частотой

$$\omega = \Delta E / \hbar \equiv (E_{i+1} - E_i) / \hbar,$$

В свою очередь, если принять за основу формулу (2), то возникает вопрос: как эта формула поведет себя в *классическом пределе* — где, как мы знаем, частота излучаемой электромагнитной волны должна совпадать с частотой колебания заряда?

Остановимся на этом вопросе подробнее.

Классический предел для квантовой системы означает, что мы рассматриваем высоколежащие уровни, с номером  $i \gg 1$ . Ниже, в рамках строгой квантовой теории мы покажем, что в этом (квазиклассическом) пределе расстояние между соседними уровнями (*принцип соответствия Бора*, 1923 г.)

$$\Delta E \equiv E_{i+1} - E_i \approx \hbar \omega_{\text{кл}}(E),$$

где  $\omega_{\text{эл}}(E) \approx (E_{i+1} - E_i)/\hbar$  есть частота и  $T(E) = 2\pi/\omega_{\text{эл}}$  — период классического финитного движения электрона внутри атома (см. (214)). Тем самым, в классическом пределе частота испускаемого кванта  $\omega$  совпадет с частотой движения электрона  $\omega_{\text{эл}}(E) \approx \omega(E_{i+1}) \approx \omega(E_i)$ .

### 1.1.4 Неделимость кванта света (фотона), квантовый скачок. Формула Планка.

Остановимся подробнее на физическом содержании формулы (2). В 1914 году датским физиком Нильсом Бором было сформулировано правило, в соответствии с которым частота света, излучаемого атомной системой при переходе из состояния с энергией  $E'$  в состояние с энергией  $E$  в случае, когда  $\Delta E = E' - E \sim E' \sim E$  определяется исключительно лишь *разностью* энергий в начальном и конечном состоянии системы:

$$\omega = \frac{E' - E}{\hbar}. \quad (3)$$

Как мы уже отметили выше, в соответствии с этим правилом частота излучаемого фотона (вопреки классическим представлениям!) при этом *не совпадает* с частотой колебаний атомной системы ни в начальном, ни в конечном состоянии!

Фактически это правило предполагает, что свет излучается *одномоментно* в виде **неделимого** кванта (фотона), причем энергия  $E_{\text{ф}}$  этого кванта связана с его частотой как

$$E_{\text{ф}} = \hbar\omega. \quad (4)$$

а сам процесс перехода системы из начального в конечное состояние называется **квантовым скачком**.

Гипотеза о квантах света, как **неделимых** частицах, была ранее в 1905 году предложена А. Эйнштейном для объяснения обнаруженной 1889 году Столетовым пороговой зависимости фотоэффекта от частоты падающего света:

фототок возникает, когда частота падающего света  $\omega$  превышает некоторое пороговое значение  $\omega_c$ .

В соответствии с формулой Эйнштейна кинетическая энергия  $E_{\text{кин}} = mv^2/2$  выбитых электронов связана с частотой падающего света  $\omega$  как

$$E_{\text{кин}} = \hbar\omega - U, \quad (5)$$

где  $U$  - работа выхода, определяемая свойствами металла. Соответственно, пороговая частота света, при которой возникает фотоэффект  $\omega_c = U/\hbar$ . Таким образом,

пороговый характер фотоэффекта свидетельствует о том, что *свет состоит из неделимых частиц* с энергией  $\hbar\omega$ !

Тем самым, упомянутая выше пороговая зависимость фотоэффекта от *частоты* и независимость *положения порога* от *интенсивности* падающего света является прямым доказательством дискретной природы света: *недостаточность энергии* отдельного фотона не может быть компенсирована *количеством* этих фотонов.

Кроме того, гипотеза о корпускулярной природе света потребовалась также и для объяснения энергетического спектра *равновесного теплового излучения* (Планк, 1900):

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (6)$$

В классическом пределе  $\hbar\omega \ll kT$  формула Планка переходит в формулу Рэля-Джинса:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3} kT$$

(Рэлей 1900г., Джинс 1905г.). Экстраполяция этой *классической*<sup>2</sup> формулы Рэля-Джинса в область больших частот ведет к абсурду: полная (просуммированная по всем частотам) энергия теплового излучения обращается в бесконечность!

---

<sup>2</sup>Отметим, что она *не* зависит от квантового параметра  $\hbar$ !

В области больших частот  $\hbar\omega \gg kT$  формула Планка переходит в формулу Вина (*В. Вин*, 1893):

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

где экспоненциальный множитель по сути и отражает тот факт, что фотоны с частотой  $\omega$  ведут себя как неделимые частицы с энергией  $\hbar\omega$ .

### 1.1.5 Корпускулярно-волновой дуализм.

Таким образом, в начале XX века появились новые аргументы в пользу *корпускулярной* теории света, как о газе световых частиц. Впервые такая теория рассматривалась еще во времена Ньютона (1642-1727), но последовавшее открытие явлений *дифракции* и *интерференции* легли в основу **волновой теории света** (Гюйгенс (1629-1695), Френель (1788-1827)). Создание Максвеллом классической электродинамики (1864) и опыты Герца (1885-1889) позволили отождествить эти волны с волнами электромагнитного поля, что рассматривалось, как триумф классической физики. Поэтому, новые аргументы в пользу **корпускулярной теории света** явились полной неожиданностью для физики начала XX века, т.к. она находилась в серьезном противоречии с прекрасно зарекомендовавшей себя к тому времени **волновой** теорией света, подкрепленной многочисленными экспериментами по *дифракции* и *интерференции*.

В итоге, в начале XX века физика столкнулась с совершенно новым явлением – **корпускулярно-волновым дуализмом** света.

С одной стороны, было установлено, что свет представляет собой волны электромагнитного поля, описываемого уравнениями Максвелла.

С другой стороны, он состоит из неделимых частиц — **фотонов**, энергия и импульс которых определяются частотой  $\omega$  и волновым вектором  $k$  электромагнитной волны:

$$\varepsilon = \hbar\omega, \vec{p} = \hbar\vec{k}. \quad (7)$$

Количественным подтверждением этих соотношений послужили эксперименты по рассеянию света на электронах (эффект Комптона), позволившие проверить связь между волновым вектором и импульсом фотона.

**Упражнение 1** Оценим типичную величину дискретности в макроскопическом и в микроскопическом случае.

а) в макроосцилляторе характерная масса  $M = 1\text{г}$ , частота  $\Omega = 1\text{сек}^{-1}$  и амплитуда  $A = 1\text{см}$ , тогда

$$E = \frac{M\Omega^2 A^2}{2} = 0.5\text{эрг}; \Delta E = \hbar\Omega = 1.05 \cdot 10^{-27}\text{эрг},$$

что дает  $\Delta E/E = 2.1 \cdot 10^{-27}$ .

б) для микроосциллятора возьмем  $m = m_e = 9 \cdot 10^{-28}\text{г}$ , частоту  $\omega = 5 \cdot 10^{16}\text{сек}^{-1}$  и амплитуда  $a = a_B = 0.5 \cdot 10^{-8}\text{см}$ , откуда  $E = \frac{m_e\omega^2 a_B^2}{2} = 2.7 \cdot 10^{-11}\text{эрг}$  и  $\Delta E = \hbar\omega = 5.25 \cdot 10^{-11}\text{эрг}$ , что дает  $\Delta E/E \sim 1$ .

**Задача 2** Для рассеяния фотона на свободном электроне найти связь между частотой и углом рассеянного фотона (*эффект Комптона*).

Решение: 4-вектор энергии-импульса фотона до рассеяния  $k = (\hbar\omega/c, \hbar\omega\vec{n}/c)$  и после  $k' = (\hbar\omega'/c, \hbar\omega'\vec{n}'/c)$ . Для покоящегося электрона  $p = (mc, 0)$ , после рассеяния:  $p' = (E/c, \gamma m\vec{v})$ . Записывая закон сохранения энергии-импульса в 4-мерном виде как  $p - p' = k' - k$  и возводя обе части в квадрат, получим

$$\begin{aligned} (p - p')^2 &= 2m^2c^2 - 2mE = \\ &= (k' - k)^2 = -2\frac{\hbar^2\omega\omega'}{c^2}(1 - \cos\theta) \end{aligned}$$

где использовано  $p^2 = (p')^2 = m^2c^2$ ,  $k^2 = (k')^2 = 0$ ,  $(\vec{n}\vec{n}' = \cos\theta)$ . Выражая  $E$  из закона сохранения энергии  $mc^2 + \hbar\omega = E + \hbar\omega'$  и разрешая получившееся уравнение относительно  $\omega'$ , приходим к ответу

$$\omega' = \omega \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{mc^2}(1 - \cos\theta)} \quad (8)$$

□

**Задача 3** Предполагая, что электрон вокруг ядра атома водорода движется по круговой орбите, и момент импульса электрона принимает дискретные значения  $|\vec{M}| = |[\vec{r} \times \vec{p}]| = n\hbar$  (где  $n$  – целые числа), найти спектр энергетических уровней атома водорода (*Н. Бор, (1914)*)

Решение: Для круговой орбиты момент импульса равен  $M = mvr$ , где  $r$  – радиус орбиты электрона, а  $p = mv$  – его импульс. Баланс центробежной силы и силы притяжения электрона к ядру дает связь между радиусом орбиты и моментом импульса электрона

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{M^2}{mr^3} = \frac{e^2}{r^2}, \quad r = \frac{M^2}{me^2}. \quad (9)$$

Подставляя для момента импульса дискретные значения  $M = n\hbar$ , получим дискретные значения для радиуса орбиты  $r_n = \hbar^2 n^2 / me^2$ , откуда энергия

$n$ -того уровня атома водорода

$$E_n = \frac{M^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2 n^2} = -\frac{Ry}{n^2} \quad (10)$$

Отметим, что в рамках такой модели  $n = 1, 2, 3, \dots$ , т.к. при  $n = 0$  электрон падает на ядро. Соответственно, во всех состояниях *магнитный момент атома отличен от нуля*, что противоречит эксперименту.  $\square$

### 1.1.6 Проявления квантовых эффектов в *макром мире*.

В действительности квантовая природа микромира имеет вполне наблюдаемые проявления и в макром мире, в частности:

- электронная жидкость в металле, электронная теплоемкость металлов  $C \propto T$ .
- сверхпроводимость,
- сверхтекучесть  $\text{He}^4$  и ее отсутствие в  $\text{He}^3$ ,
- эффекты тождественности частиц в газах,
- температурный ход теплоемкости многоатомных газов, “вымерзание” степеней свободы при низких температурах,
- решеточная теплоемкость твердых тел, закон Дюлонга и Пти  $C = 3Nk$ , при низких температурах переходящий в закон Дебая  $C \propto T^3$ , характеристическая температура Дебая (*Pb*:  $T_D = 88^\circ K$ , алмаз:  $1860^\circ K$ )

*Литература:* [1] §1,

## 1.2 Волны де Бройля. Принцип суперпозиции. Волновые пакеты. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

### 1.2.1 Волновые свойства микрочастиц.

Опыты с естественной радиоактивностью и с катодными лучами <sup>3</sup> привели к открытию дифракционных и интерференционных свойств для частиц. Тем самым, было установлено, что корпускулярно-волновой дуализм так же является фундаментальным свойством и материальных частиц, а не только фотонов. Далее мы рассмотрим причины, лежащие в основе этого дуализма. Одним из наиболее ярких и выразительных проявлений волновых свойств является явление *интерференции*.

---

<sup>3</sup>Пучками электронов.

## 1.2.2 Прохождение через щели в экране классических и квантовых частиц.

а) *Прохождение классических частиц.* Рассмотрим прохождение через *одну* узкую щель потока классических частиц. щель вырезает из потока его часть. Если поставить экран близко к щели, форма потока повторяет форму щели.

Если же экран находится достаточно далеко (например, по сравнению с размерами щели и т.п.), то начинают проявляться даже слабые эффекты взаимодействия частиц с краем щели и между собой, а также — наличие случайных неконтролируемых (малых) поперечных импульсов. В результате распределение частиц по сечению пучка “размазывается”, и распределение частиц на достаточно удаленном экране стремится к гауссовскому:

$$n(x) = \text{const} \cdot N e^{-x^2/2\sigma^2}$$

Вероятность того, что данная частица попадет в интервал  $dx$  вблизи точки  $x$

$$dW(x) = \frac{n(x)dx}{N} = \text{const} e^{-x^2/2\sigma^2} dx$$

где  $N$  – полное число прошедших частиц. Условие нормировки распределения вероятности позволяет определить константу нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} dW(x) = 1; \quad \text{const} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$$

Плотность вероятности

$$w(x) = \frac{n(x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2}$$

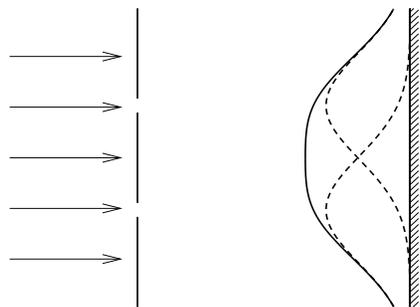


Рис. 1: Прохождение классических частиц через две щели

Рассмотрим теперь прохождение частиц через две щели. Если расстояние до экрана по-прежнему далеко, то распределение частиц, прошедших через каждую щель, так же будет гауссовским, а полное распределение будет описываться суммой этих распределений:

$$n(x) = n_1(x) + n_2(x) \quad (11)$$

Если расстояние  $d$  между щелями мало ( $d \ll \sigma$ ), то и суммарное распределение будет также стремиться к гауссовскому

$$n(x) \approx 2 \text{const } N e^{-x^2/2\sigma^2}$$

б) *Прохождение квантовых частиц.* В случае квантовых частиц суммарное распределение частиц на экране может значительно отличаться от суммы распределений через каждую щель

$$n(x) \neq n_1(x) + n_2(x)$$

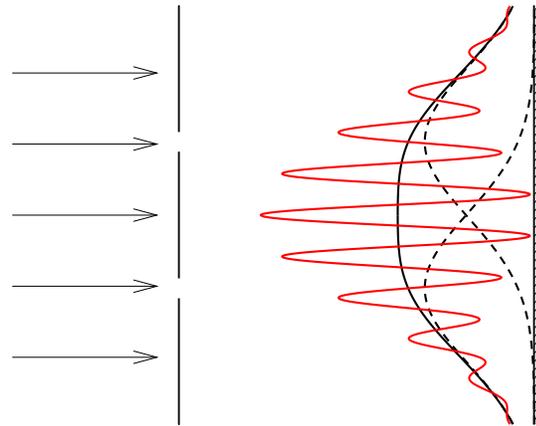


Рис. 2: Интерференция квантовых частиц при их прохождении через две щели

Если открыта одна из щелей, то распределение частиц оказывается близким к классическому гауссовскому. Однако открытие *второй* щели приводит — в некоторых областях экрана — не к увеличению, а к *уменьшению* вероятности обнаружения частиц.

В оптике такое явление известно как ***волновая интерференция света***. В квантовой физике мы имеем дело уже не только с интерференцией фотонов, но и других материальных частиц, например, электронов. Другими словами, с точки зрения квантовой физики волновыми свойствами обладают не только фотоны, но и другие материальные частицы.

### 1.2.3 Волны де Бройля. Вероятностная интерпретация Борна.

В 1924 году де Бройлем была выдвинута гипотеза, что каждой материальной частице может быть сопоставлена т.н. **волновая функция**, которая для свободно движущейся частицы имеет вид плоской волны

$$\psi(\vec{r}, t) = \text{const} \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}, \quad (12)$$

где частота волны связана с ее энергией как  $\omega = E/\hbar$  (в нерелятивистском пределе  $E = p^2/2m$ ), а волновой вектор с импульсом как  $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ . Легко видеть, что в *классическом пределе*  $\hbar \rightarrow 0$  волновая функция становится *быстроосциллирующей* функцией — небольшая погрешность в измерении физических параметров частицы делает экспоненциальный множитель неопределенным, результат усреднения которого даже по небольшой области пространства стремится к нулю.

В *отличии* от распределения вероятности волновая функция *не является положительно определенной* — фактически это означает, что при сложении двух волновых функций они могут не только усиливать, но и *ослаблять* друг друга: тем самым, при таком описании частиц заложена возможность их *интерференции*. Волновую функцию называют также ***амплитудой вероятности***, подчеркивая тем самым произвольность ее знака, и даже — *комплексозначного* фазового множителя.

***Функция распределения вероятности*** — которая, соответственно, *положительно определена*, связана с амплитудой вероятности как

$$w(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (13)$$

(*М. Борн, 1924*).

Стандартное условие нормировки для полной вероятности дает условие нормировки и для волновой функции:

$$1 = \int d^3r w(\vec{r}, t) = \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (14)$$

Гипотеза де Бройля позволила объяснить все результаты, известные ранее лишь для дифракции и интерференции света, обобщив их и на случай обычных (квантовых!) частиц.

**Амплитуда вероятности** в случае квантовых частиц играет ту же роль, что и амплитуда электромагнитной волны (в случае света), а **плотность вероятности** частиц является аналогом *интенсивности* светового потока.

**Задача 4** Найти длину волны для:

- а) фотона,
- б) электрона,
- в) нейтрона,

если кинетическая энергия частицы равна 1 эВ.

**Задача 5** Плотность жидкого  $\text{He}^4$   $0.07 \text{ г/см}^3$ . Оценить температуру при которой длина волны де Бройля для атомов  $\text{He}^4$  будет порядка среднего расстояния между ними.

### 1.2.4 Принцип суперпозиции.

В классической механике *принцип суперпозиции* (11) относится непосредственно к распределению вероятностей. Т.к. вероятность *положительно определена*, в классическом мире явление интерференции *отсутствует*.

В квантовом случае принцип суперпозиции предполагает сложение уже не вероятностей, а амплитуд вероятностей:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}, t) + \psi_2(\vec{r}, t) \quad (15)$$

Подобная ситуация имеет место в классической электродинамике, где принцип суперпозиции определен для полей, которые могут как *складываться*, так и — в зависимости от знака — *гасить* друг друга.

При этом для *квантовой* вероятности мы имеем:

$$\begin{aligned} w(\vec{r}, t) &= |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_1(\vec{r}, t) + \psi_2(\vec{r}, t)|^2 = \\ &= |\psi_1(\vec{r}, t)|^2 + |\psi_2(\vec{r}, t)|^2 + \psi_1^*(\vec{r}, t)\psi_2(\vec{r}, t) + \psi_2^*(\vec{r}, t)\psi_1(\vec{r}, t) \\ &= w_1(\vec{r}, t) + w_2(\vec{r}, t) + (\text{интерференционный вклад}) \end{aligned}$$

Помимо суммы вероятностей здесь присутствуют перекрестные слагаемые, т.н. ***интерференционный вклад***.

В классическом пределе  $\hbar \rightarrow 0$  этот интерференционный вклад становится быстро осциллирующим, и *при усреднении* пропадает.

В результате мы воспроизводим обычный классический результат:

$$w(\vec{r}, t) = w_1(\vec{r}, t) + w_2(\vec{r}, t)$$

т.е. принцип суперпозиции для вероятностей.

Разумеется, в *этом пределе* явление интерференции исчезает.

### 1.2.5 Волновые пакеты, фазовая и групповая скорость.

Плоская волна (12) описывает *делокализованное* состояние частицы, т.к. плотность вероятности  $w(\vec{r}, t) \propto |\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv 1$  постоянна *по всему* пространству и, тем самым, координата частицы *неопределенна*.

Напомним, что в классической физике положение частицы описывается ее *траекторией*, определяющей ее положение в последовательные моменты времени.

В квантовой физике понятие траектории отсутствует, и состояние частицы полностью описывается совершенно новой фундаментальной характеристикой — ее ***волновой функцией***.

Поскольку квантовая физика лежит в основе классической механики, именно волновая функция является *более фундаментальной* характеристикой, чем привычная нам траектория (координата, скорость) частицы.

Более привычные с точки зрения классической физики *локализованные* состояния свободной квантовой частицы описываются ***волновыми пакетами*** — суперпозицией плоских волн:

$$\Psi(\vec{r}, t) = C \int d^3p a(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E(p)t - \vec{p}\vec{r})} = \int d^3p a(\vec{p}) \psi_{\vec{p}}(r) e^{-\frac{i}{\hbar}E(p)t} \quad (16)$$

Удобно положить  $C = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$ , тогда функции

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \quad (17)$$

нормированы условием

$$\int d^3r \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) = \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (18)$$

Функции  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$  описывают ***квантовое состояние частицы с заданным импульсом  $\vec{p}$*** .

В свою очередь, коэффициент  $a(\vec{p})$  можно найти используя разложение начального состояния частицы, описываемого волновой функцией  $\Psi(\vec{r}, t = 0)$

$$a(\vec{p}) = \int d^3r \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t = 0) \quad (19)$$

является *амплитудой вероятности данного значения импульса  $\vec{p}$* , а сама вероятность обнаружить в частицу в состоянии с данным  $\vec{p}$  дается квадратом модуля этой амплитуды

$$w(\vec{p}) = |a(\vec{p})|^2 \quad (20)$$

В случае свободного движения импульс частицы сохраняется, поэтому данная вероятность  $w(\vec{p})$  и соответствующая ей амплитуда вероятности  $a(\vec{p})$  *не зависят* от времени  $t$ .

Так же как и в электродинамике, можно определить **фазовую скорость** волны

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} \equiv \frac{E}{p} \quad (21)$$

которая определяет скорость перемещения фронта постоянной фазы.

Отметим, что

для нерелятивистской частицы ( $E = p^2/2m$ ) фазовая скорость равна  $v_{\text{ф}} = p/2m = v/2$  (т.е. *вдвое меньше*, чем классическая скорость частицы !)

Скорость распространения *волнового пакета* как целого определяется *групповой скоростью*

$$\vec{v}_{\text{гр}} = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \vec{v} \quad (22)$$

которая совпадает с классическим определением скорости частицы. Фактически это отражает тот факт, что движение классических частиц есть ни что иное, как распространение узких (в пределе  $\hbar \rightarrow 0$ ) волновых пакетов.

Отметим, что групповая скорость волны *зависит* от импульса частицы  $p$ , поэтому компоненты волнового пакета, отвечающие различным значениям импульса, будут распространяться с разными скоростями. Это приводит к явлению “расплывания” пакета — зависимости его ширины от времени

$$\Delta x(t) \propto \Delta v_{\text{гр}} \cdot t = \frac{\Delta p \cdot t}{m}$$

где разброс скоростей  $\Delta v_{\text{гр}} = \Delta v \equiv \frac{\Delta p}{m}$ .

### 1.2.6 Средние значения координаты и импульса.

Знание распределения вероятностей случайной величины дает возможность вычислять ее средние.

В нашем случае *пространственное* распределение вероятностей нахождения частицы в заданной точке

$$w(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

позволяет вычислить *среднюю координату* частицы как

$$\langle x(t) \rangle = \int dx w(x, t) \cdot x = \int dx |\Psi(x, t)|^2 \cdot x \quad (23)$$

а также средний квадрат ширины  $\Delta x$  ее волнового пакета:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Аналогичным образом знание амплитуды вероятности распределения по импульсу  $\Phi(p, t)$  позволяет вычислить соответствующие средние для импульса частицы:

$$\langle p(t) \rangle = \int dp w(p, t) \cdot p = \int dp |\Phi(p, t)|^2 \cdot p \quad (24)$$

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2$$

Напомним, что “импульсная” амплитуда вероятности  $\Phi(p, t)$  может быть получена из “пространственной” разложением последней по плоским волнам (сравни с (19), где соответствующее выражение записано для 3-мерного пространства):

$$\Phi(p, t) = \int dx \psi_p^*(x) \Psi(x, t) \quad (25)$$

Заметим, что для волновой функции (17), описывающей свободную частицу с определенным импульсом  $p$ , энергия частицы постоянна  $E(p) = p^2/2m$  и не зависит ни от времени, ни от положения частицы в пространстве. В соответствии с определением де Бройля (12) зависимость амплитуды  $\Phi(p, t)$  от времени тривиальна и дается лишь фазовым множителем  $e^{-iE(p)t/\hbar}$ .

$$\Phi(p, t) \rightarrow a(p) \cdot e^{-iE(p)t/\hbar}$$

а соответствующая вероятность не зависит от времени:  $w(p, t) \rightarrow |a(p)|^2$ .

### 1.2.7 Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

На примере электромагнитных волн известно, что для волнового пакета возникают соотношения вида

$$\Delta\omega \cdot \Delta t \gtrsim 1, \quad \Delta k \cdot \Delta x \gtrsim 1 \quad (26)$$

накладывающие ограничения на разброс временных и пространственных частот  $\Delta\omega$  и  $\Delta k$ , в зависимости как от длительности пакета от времени  $\Delta t$  так и от его размера  $\Delta x$ .

Соответствующие ограничения, известные как *соотношения Гейзенберга*, возникают и для квантовой частицы:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (27)$$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (28)$$

Первое означает, за время  $\Delta t$  невозможно измерить энергию частицы точнее, чем  $\Delta E = \hbar/2\Delta t$ . Из второго следует, что локализация частицы в области размером  $\Delta x$  приводит к неопределенности ее импульса  $\Delta p \geq \hbar/2\Delta x$ .

Поскольку для квантовой частицы невозможно одновременно сколь угодно точно измерить и координату, и скорость, то

понятие *траектории* для квантовой частицы не существует.

т.к. для задания траектории в классическом смысле требуется в каждый момент времени (одновременно!) знать и точное положение, и точное значение импульса (скорости) частицы.

Соотношения Гейзенберга (27),(28), известные также как *соотношение неопределенностей* составляют суть *принципа дополнительности* Бора:

*Дополнительными* являются величины, которые не могут быть измерены сколь угодно точно в одно и то же время. Увеличение точности задания физической величины приводит к росту неопределенности сопряженной ей дополнительной величины.

Из принципа дополнительности Бора следует, что для фиксации квантового состояния достаточно задать для каждой пары сопряженных величин точное значение только одной — любое "уточнение" сопряженной к ней величины *принципиально* невозможно, т.к. противоречит соотношению неопределенностей.

Примерами таких пар являются пары *координата* и *импульс*, *время* и *энергия*.

В частности, задание точного значения импульса квантовой частицы отвечает квантовому состоянию, описываемому волной де Бройля, в котором *пространственное положение* частицы *полностью неопределено*.

**Задача 6** Пусть начальная волновая функция для свободной частицы имеет вид

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{(2\pi a_0^2)^{1/4}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4a_0^2} + i\lambda x\right)$$

Найти:

- a) волновую функцию в последующие моменты времени;
- b) зависимость положения центра пакета от времени;
- c) зависимость ширины пакета от времени.
- d) найти средний импульс  $\langle p(t) \rangle$  и его дисперсию  $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ . Как они зависят от времени? Результат объяснить.

*Указание:* разложить исходную амплитуду на плоские волны, умножить каждую волну на фазовый множитель  $\exp(-iE(p)t/\hbar)$ ,  $E(p) = p^2/2m$  и вычислить соответствующую суммарную амплитуду.

**Задача 7** Исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга для импульсов и координат, оценить энергию основного состояния гармонического осциллятора.

Решение: Энергия гармонического осциллятора

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (29)$$

В силу симметрии системы очевидно  $\langle x \rangle = 0$  и  $\langle p \rangle = 0$ . Пусть характерный размер квантового состояния (неопределенность положения частицы в координатном пространстве) равна  $l$ , тогда неопределенность импульса частицы  $\Delta p \gtrsim \hbar/\Delta x \sim \hbar/l$ , и для энергии состояния имеем

$$E \gtrsim E(l) = \frac{\hbar^2}{2ml^2} + \frac{m\omega^2 l^2}{2} \quad (30)$$

Минимально возможное значение  $E(l)$  из условия  $\frac{d}{dl}E(l) = 0$ , откуда соответствующее  $l = \sqrt{\hbar/m\omega}$ . Подстановка полученного значения в выражение (30) дает оценку для энергии основного состояния осциллятора

$$E_0 \sim \hbar\omega. \quad (31)$$

(Точное решение дает вдвое меньший результат:  $E_0 = \hbar\omega/2$ .)



**Задача 8** Исходя из соотношения неопределенностей, оценить энергию основного состояния частицы в поле  $U(x) = \alpha|x|$ .

**Задача 9** Используя соотношение неопределенностей, оценить глубину уровня в одномерной прямоугольной мелкой яме.

*Литература:*

## 2 Волновая функция и операторы

### 2.1 Операторы координаты и импульса. Координатное и импульсное представление.

*Волновая функция* (амплитуда вероятности) квантовой частицы полностью задает ее квантовое состояние. Выше мы уже видели, что знание волновой функции позволяет найти среднюю координату и среднее значение импульса частицы, дисперсию, характеризующую отклонения измеряемых величин от их средних значений.

Другими словами, в квантовом мире *волновая функция* оказывается более фундаментальной характеристикой, чем *координата* и *импульс* (скорость), фиксирующие состояние частицы в классической физике.

Ранее мы уже видели, что для одного и того же **квантового состояния** волновая функция может быть определена двумя способами:

- как функция *координат* и времени  $\Psi(\vec{r}, t)$ , что позволяет находить пространственное распределение вероятности (13) и вычислять средние значения координат и их функций (23);
- как функция *импульса* и времени  $\Phi(\vec{p}, t)$ , что позволяет находить импульсное распределение вероятности и вычислять средние значения импульсов и их функций (24);

Первый способ отвечает **координатному представлению** амплитуды вероятности, а второй — **импульсному представлению**.

Оба представления *эквивалентны* и взаимно однозначно связаны друг с другом линейным преобразованием (25):

$$\Phi(\vec{p}, t) = \int d^3r \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t), \quad (32)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int d^3p \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \Phi(\vec{p}, t). \quad (33)$$

*Координатное представление* удобно для вычисления среднего значения координаты, а также — функций, *зависящих от координат*, например — средней потенциальной энергии.

В свою очередь, в *импульсном представлении* удобно вычислять средний импульс, *выражающуюся через импульс* средней кинетической энергии частицы и т.п.

Важно понимать, что

оба представления содержат *одну и ту же* информацию о квантовом состоянии частицы.

В частности, это означает, что средний *импульс* может быть вычислен и с помощью волновой функции, взятой в *координатном* представлении:

$$\langle \vec{p} \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{p}} \Psi(\vec{r}, t) \quad (34)$$

где  $\hat{\vec{p}}$  – так называемый *оператор импульса*, который (как мы покажем далее) в координатном представлении имеет вид

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla} = -i\hbar\partial/\partial\vec{r}. \quad (35)$$

Совершенно аналогичным образом и средняя *координата* может быть вычислена с помощью волновой функции заданной в импульсном представлении:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int d^3p \Phi^*(\vec{p}, t) \hat{\vec{r}} \Phi(\vec{p}, t) \quad (36)$$

где соответствующий *оператор координаты* в импульсном представлении принимает вид

$$\hat{\vec{r}} = i\hbar \vec{\nabla}_p = i\hbar \partial / \partial \vec{p}. \quad (37)$$

**Задача 10** Доказать (34), (36), используя связь (66) и (33) между координатным и импульсным представлениями для волновой функции частицы.

Решение: Подставляя в (34) разложение координатной волновой функции по состояниям с определенным импульсом (33), имеем

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \int d^3r \left( \int d^3p' \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) \Phi(\vec{p}', t) \right)^* (-i\hbar \partial / \partial \vec{r}) \int d^3p \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \Phi(\vec{p}, t) = \\ &= \int d^3p' \int d^3p \Phi^*(\vec{p}', t) \Phi(\vec{p}, t) \int d^3r \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) (-i\hbar \partial / \partial \vec{r}) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Вспоминая, что  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar}/(2\pi)^{3/2}$  (см. (17)), и что  $\int d^3r \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) = \delta(\vec{p} - \vec{p}')$  (18), получим

$$\langle \vec{p} \rangle = \int d^3p' \int d^3p \Phi^*(\vec{p}', t) \Phi(\vec{p}, t) \int d^3r \psi_{\vec{p}'}^*(\vec{r}) \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \quad (38)$$

$$= \int d^3p' \int d^3p \Phi^*(\vec{p}', t) \Phi(\vec{p}, t) \vec{p} \delta(\vec{p} - \vec{p}') \quad (39)$$

$$= \int d^3p |\Phi(\vec{p}, t)|^2 \vec{p}, \quad (40)$$

что и требовалось доказать.

Совершенно аналогичным образом доказывается (36).

□

## 2.2 Операторы динамических величин, их свойства.

Выше мы убедились, что (например) средние функции импульса могут быть вычислены не только в импульсном, но и в координатном представлении.

Обобщая, можно ожидать, что среднее значение *любой* квантовой динамической величины  $F$  может быть вычислено как

$$\langle F \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) \quad (41)$$

где  $\hat{F}$  — оператор, соответствующий этой динамической величине.

Остановимся подробнее на свойствах операторов, используемых в квантовой механике.

### 2.2.1 Алгебраические свойства операторов квантовых величин.

1. Прежде всего, действие оператора на волновую функцию обладает свойством *линейности*:

$$\hat{F}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{F}\Psi_1 + c_2\hat{F}\Psi_2 \quad (42)$$

2. Над квантовыми операторами определены операции сложения (аддитивность операторов):

$$(\hat{F}_1 + \hat{F}_2)\Psi = \hat{F}_1\Psi + \hat{F}_2\Psi, \quad (43)$$

и умножения (транзитивность операторов)

$$\hat{F}_1\hat{F}_2\Psi = \hat{F}_1(\hat{F}_2\Psi). \quad (44)$$

3. Среднее значение *наблюдаемых* (измеримых) величин должно быть вещественно

$$\begin{aligned}
 \langle F \rangle^* &= \langle F \rangle = \int d^3r \left( \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) \right)^* \\
 &= \int d^3r (\Psi^*(\vec{r}, t))^* (\hat{F})^* (\Psi(\vec{r}, t))^* = \int d^3r \Psi(\vec{r}, t) \hat{F}^* \Psi^*(\vec{r}, t) \\
 &= \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) (\hat{F}^*)^T \Psi(\vec{r}, t) = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F}^\dagger \Psi(\vec{r}, t)
 \end{aligned}$$

откуда следует, что оператор наблюдаемой величины должен быть *эрмитов*:

$$\hat{F}^\dagger \equiv (\hat{F}^*)^T = (\hat{F}^T)^* = \hat{F}. \quad (45)$$

(напомним, что операция *эрмитовского* сопряжения включает в себя операцию *комплексного* сопряжения и *транспонирования*).

4. В общем случае умножение операторов *некоммутативно*:  $\hat{F}_1\hat{F}_2 \neq \hat{F}_2\hat{F}_1$ , и **коммутатор**, определяемый как

$$[\hat{F}_1, \hat{F}_2] = \hat{F}_1\hat{F}_2 - \hat{F}_2\hat{F}_1 \quad (46)$$

отличен от нуля. Для операторов определен также и **антикоммутатор**

$$\{\hat{F}_1, \hat{F}_2\} = \hat{F}_1\hat{F}_2 + \hat{F}_2\hat{F}_1. \quad (47)$$

Примером пары некоммутирующих операторов являются операторы импульса и координаты:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (48)$$

Убедиться в этом можно, используя явные выражения для операторов в координатном представлении:

$$\begin{aligned} \hat{r}_i &= r_i, \\ \hat{p}_i &= -i\hbar\nabla_i. \end{aligned} \quad (49)$$

В общем случае операторы механических величин являются функциями оператора импульса и координаты

$$F(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow F(\hat{r}, \hat{p}) = \hat{F}$$

К таким операторам относятся

$$\hat{L} = \frac{1}{\hbar}[\hat{r} \times \hat{p}] \quad \text{— оператор момента импульса} \quad (50)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{r}) \quad \text{— оператор энергии} \quad (51)$$

Отметим, что определенный в (50) оператор момента импульса безразмерен. Причина выбора такого определения станет понятна ниже.

## 2.3 Собственные функции и собственные значения операторов.

*Излагаемые ниже свойства операторов и квантовых состояний приобретут наглядный смысл, если вспомнить курс линейной алгебры.*

Свойства *операторов* аналогичны свойствам *матриц*, а свойства *квантовых состояний* — свойствам комплекснозначных *векторов*, образующих *унитарное* пространство.

Аналогия эта не случайна — каждому квантовому состоянию может быть сопоставлен вектор в унитарном пространстве. Действие оператора на квантовое состояние порождает новое состояние, в общем случае отличающееся от исходного. Соответствующий новый вектор имеет в общем случае и другое *направление*, и другую *длину*.

Если в таком пространстве выбрать базис, то каждый вектор может быть представлен набором (в общем случае *комплекснозначных*) чисел — числовым вектором  $X$ , описывающим проекции на соответствующие вектора выбранного базиса <sup>4</sup>. Связь между новым числовым вектором  $X'$ , полученным действием на исходный числовой вектор  $X$  может быть выражена соответствующей матрицей  $F_{ij}$

$$X'_i = \sum_j F_{ij} X_j \quad (52)$$

где коэффициенты  $F_{ij}$  связывают между собой проекции векторов  $X$  и  $X'$  на вектора выбранного базиса. Таким образом выбор конкретного базиса в унитарном пространстве квантовых состояний превращает оператор в обычную числовую (в общем случае *комплекснозначную*) матрицу !

---

<sup>4</sup>Аналогично тому, как обычный пространственный вектор может быть представлен конкретным набором чисел при выборе осей координат

Дисперсия наблюдаемой механической величины  $F$  может быть вычислена с помощью усреднения по заданному квантовому состоянию  $\Psi$  оператора

$$(\Delta\hat{F})^2 = (\hat{F} - \langle F \rangle)^2 = \hat{F}^2 - \langle F \rangle^2. \quad (53)$$

где  $\langle F \rangle$  – среднее значение величины  $F$  по квантовому состоянию  $\Psi$ .

Ее величина характеризует точность, с которой может быть в принципе измерена наблюдаемая в данном квантовом состоянии  $\Psi$ .

Состояния  $\Psi_n$ , в которых значение наблюдаемой величины  $F$  определено *точно*, играют особую важную роль.

С математической точки зрения, это те состояния, для которых действие оператора сводится лишь к умножению вектора состояния на числовой множитель, без изменения его направления в векторном пространстве

$$\hat{F}\Psi_n = F_n\Psi_n. \quad (54)$$

Легко убедиться, что как раз именно в этом случае дисперсия (53) наблюдаемой величины  $F$  равна нулю!

В квантовой механике такие состояния и соответствующие им волновые функции принято (как и в линейной алгебре!) называть ***собственными состояниями*** и ***собственными функциями***, а числа  $F_n$  соответствующими ***собственными значениями*** оператора  $\hat{F}$ . Соответственно, результат действия оператора  $\hat{F}$  на собственную функцию  $\Psi_n$  к простому ее умножению на число  $F_n$ .

Ранее мы уже выяснили, что операторы для вещественных наблюдаемых величин должны быть эрмитовы (45). Очевидно, это справедливо и в обратную сторону:

Для эрмитовых операторов (каким в данном случае является оператор  $\hat{F}$  наблюдаемой величины  $F$ ) собственные значения  $F_n$  вещественны.

Отметим, что собственные значения  $F_n$  могут иметь как и *дискретный*, и *непрерывный* спектр.

Для собственных функций выполняются соотношения **ортогональности** и **полноты**, которые в случае *дискретного* спектра соответственно принимают вид

$$\int d^3r \Psi_m^*(\vec{r})\Psi_n(\vec{r}) = \delta_{mn} \quad (55)$$

$$\sum_n \Psi_n^*(\vec{r})\Psi_n(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (56)$$

а в случае *непрерывного* спектра

$$\int d^3r \Psi_F^*(\vec{r})\Psi_{F'}(\vec{r}) = \delta(F - F') \quad (57)$$

$$\int dF \Psi_F^*(\vec{r})\Psi_F(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (58)$$

Примером является оператор импульса  $\hat{\vec{p}}$  и (в координатном представлении!) его собственные функции  $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}}$ , оператор координаты  $\vec{r}$  и его собственные функции  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ .

Другим примером является оператор проекции момента импульса, который в координатном представлении принимает вид

$$\hat{L}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Собственные функции этого оператора  $\hat{L}_z\Psi_m = m\Psi_m$  имеют вид

$$\Psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$$

Отметим, что требование однозначности волновой функции как *функции угла  $\varphi$*  приводит к **квантованию** собственных значений проекции момента импульса, условию их *целочисленности*:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Напомним, что в классической механике проекция момента импульса может принимать *любые* значения.

*Для более легкого восприятия стоит уяснить, что математические свойства операторов эквивалентны математическим свойствам матриц.*

Причина проста - выбрав в пространстве квантовых состояний конкретный базис, и спроецировав на него вектора квантовых состояний изучаемой системы и операторы, мы получим их численное представление в виде числовых векторов и матриц — *в точности*, как выбор базиса в нашем обычном координатном пространстве позволяет описать векторные и тензорные физические величины представить в виде числовых векторов и матриц.

Хотя произведение двух матриц в общем случае некоммутативно, из линейной алгебры известно, что коммутирующие матрицы могут быть *одновременно* приведены к *диагональному* виду, и для них может быть построен *общий базис собственных векторов*. В таком базисе действие каждой из (диагональных!) матриц на общий собственный вектор сводится к простому умножению этого вектора на соответствующий диагональный элемент матрицы.

Аналогично, для *коммутирующих операторов* существует общий набор собственных функций, отвечающих состояниям, в которых операторы диагональны, и их собственные значения соответствуют физическим величинам, *измеримым одновременно* сколь угодно точно.

**Задача 11** Прямым вычислением доказать:

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

**Задача 12** Вычислить коммутаторы:

а)  $[\hat{x}, \hat{K}]$ ,  $[\hat{p}, \hat{K}]$ , где  $\frac{\hat{p}^2}{2m}$  — оператор кинетической энергии.

б)  $[\hat{x}, \hat{U}(\hat{x})]$ ,  $[\hat{p}, \hat{U}(\hat{x})]$ , где  $\hat{U}(\hat{x})$  — оператор потенциальной энергии.

Указание: использовать для  $\hat{U}(\hat{x})$  разложение в ряд Тейлора.

в)  $[\hat{L}_i, U(r)]$ , где  $U(r)$  — потенциал центрально-симметричного поля,  $r$  — расстояние до центра.

г)  $[\hat{L}_i, \hat{x}_j]$  и  $[\hat{L}_i, \hat{p}_j]$ ;

д)  $[\hat{L}_i, \hat{L}_j]$

Указание: использовать определение для оператора момента импульса в тензорном виде:  $\hat{L}_i = \frac{1}{\hbar}\epsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k$  где  $\epsilon_{ijk}$  антисимметричный тензор.

**Задача 13** Показать, что

$$\exp\left(i\frac{\hat{p}a}{\hbar}\right)\psi(x) = \psi(x + a)$$

Указание: использовать для  $\exp(i\hat{p}a/\hbar)$  разложение в ряд Тейлора.

## 2.4 Общая теория представлений. Матричная картина Гейзенберга. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Как мы уже видели в гл.2.1, одна и та же информация о квантовом состоянии частицы — квантовая амплитуда может быть представлена различными способами:

как функция координат — в *координатном* представлении, так и функцией импульсов — в *импульсном* представлении. Фактически, речь идет о **проекции** квантовой информации — унитарного вектора квантового состояния на тот или иной набор **базисных векторов квантовых состояний**:

в первом случае, на базис состояний с определенной координатой,

во втором - на базис состояний с определенным импульсом.

### 2.4.1 Матричная картина Гейзенберга

Наиболее выразительно этот факт отражен в т.н. *матричной* формулировке квантовой механики, предложенной В. Гейзенбергом.

Множество квантовых состояний представляет собой *бесконечномерное* векторное (гильбертово) пространство, и каждое квантовое состояние является в таком пространстве вектором, обозначаемым как  $|\Psi\rangle$ . Данное пространство является *унитарным*<sup>5</sup>, т.е. скалярное произведение двух векторов  $|\Psi_a\rangle$  и  $|\Psi_b\rangle$  в нем определено как

$$x_{ab} = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle, \quad (59)$$

где эрмитово сопряженный вектор  $\langle \Psi | \equiv (|\Psi\rangle)^\dagger$ ; в общем случае скалярное произведение *комплекснозначно*.

---

<sup>5</sup>Унитарным называется векторное пространство, компоненты векторов в котором могут принимать комплексные значения

Тем самым, существуют “левые”  $\langle \Psi |$  и “правые”  $|\Psi \rangle$  вектора, связанные между собою операцией эрмитовского сопряжения<sup>6</sup>. Напомним, что операция эрмитовского сопряжения является композицией операции комплексного сопряжения и операции транспонирования.

По традиции, в квантовой механике “левые”  $\langle \Psi |$  и “правые”  $|\Psi \rangle$  вектора принято называть *бра* и *кет* векторами (от английского слова brackets — скобки).

---

<sup>6</sup>В привычном нам пространстве действительных векторов левые и правые вектора — *строки* и *столбцы* связаны между собой операцией транспонирования

Так же, как и в обычном пространстве, в пространстве квантовых состояний может быть выбран ортонормированный базис — набор векторов  $|\alpha\rangle$ , по которым может быть разложен любой вектор пространства:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (60)$$

где индекс  $\alpha$  может пробегать как дискретный, так и непрерывный набор значений. Соответственно, коэффициенты разложения могут быть получены, как проекция вектора состояния  $|\Psi\rangle$  на базисный вектор  $|\alpha\rangle$ :

$$\psi_{\alpha} = \langle \alpha | \Psi \rangle \quad (61)$$

Для ортонормированного базиса векторов  $|\alpha\rangle$  выполняются соотношения *ортogonalности*

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \quad (62)$$

и *полноты*:

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha| = 1. \quad (63)$$

Условие полноты означает, что разложение произвольного вектора по составляющим вдоль базисных векторов может быть снова собрано в исходный вектор — просто как *векторная* сумма этих составляющих

Поясним подход Гейзенберга на примере координатного представления.

Если в (61) взять в качестве набора базисных векторов вектора состояний  $|x\rangle$  с определенным значением координаты, то проецируя вектор квантового состояния  $|\Psi\rangle$  на базисный вектор  $|x\rangle$  получим волновую функцию в координатном представлении:

$$\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle. \quad (64)$$

Данная операция совершенно аналогична проецированию некоторого физического вектора (например, скорости, напряженности электрического поля и т.п.) на единичный вектор (орт) вдоль какой-либо из осей координат). В результате, физическому объекту сопоставляется число — перебирая все орты базиса системы координат мы получаем *числовой* вектор.

Таким же образом, перебирая различные базисные вектора  $|x\rangle$  мы получаем *числовую* функцию  $\Psi(x)$ .

Взяв базисный набор векторов состояний  $|p\rangle$  с определенным импульсом, получим волновую функцию в импульсном представлении

$$\Phi(p) = \langle p|\Psi\rangle. \quad (65)$$

Используя соотношение полноты  $\sum_x |x\rangle \langle x| = 1$ , отсюда легко получить связь между этими представлениями

$$\Phi(p) = \sum_x \langle p|x\rangle \langle x|\Psi\rangle \quad (66)$$

Сравнивая с (66), отождествляем:

$$\sum_x \rightarrow \int dx, \quad \langle p|x\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}, \quad \Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle \quad (67)$$

В рамках матричного подхода переход от координатного представления к импульсному в соответствии с (66) дается умножением *взятого в координатном представлении* вектора  $\langle x|\Psi\rangle$  на унитарную матрицу  $\langle p|x\rangle$ .

Таким образом в матричной картине связь между представлениями оказывается значительно более наглядной: интегральные преобразования сводятся к простому перемножению матриц.

**Задача 14** Доказать, что матрица  $U = \langle p|x \rangle$  унитарна.

Доказательство:  $U^+ = \langle x|p \rangle$ ,  $(U^+U)_{xx'} = \sum_p \langle x|p \rangle \langle p|x' \rangle = \delta_{xx'}$ . □

В рамках рассматриваемого формализма в общем случае среднее значение оператора  $\hat{F}$  по квантовому состоянию  $|\Psi\rangle$  определяется как

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle. \quad (68)$$

Важность данной записи в том, что она не подразумевает *конкретное* (координатное или импульсное) представление ни для вектора квантового состояния  $|\Psi\rangle$ , ни для оператора  $\hat{F}$ .

Т.е. она *универсальна* для *любого* представления.

Далее мы попытаемся в рамках такого универсального подхода рассмотреть операторы наиболее часто встречающиеся наблюдаемых величин.

Вспоминая определение пространственной плотности вероятности для частицы, как квадрата модуля пространственной амплитуды  $\Psi(x)$  (64), можно ввести оператор пространственной плотности вероятности  $\hat{\rho}(x)$ :

$$w(x) = |\Psi(x)|^2 = \langle \Psi | x \rangle \langle x | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\rho}(x) | \Psi \rangle, \quad (69)$$

откуда для оператора пространственной плотности вероятности  $\hat{\rho}(x)$  имеем:

$$\hat{\rho}(x) = |x\rangle \langle x|. \quad (70)$$

**Задача 15** Построить оператор импульсной плотности вероятности  $\hat{\rho}(p)$ .

Соответственно, среднее значение оператора координаты может быть представлено как

$$\langle x \rangle = \sum_x x w(x) = \sum_x \langle \Psi | x \rangle x \langle x | \Psi \rangle. \quad (71)$$

Очевидно, что оператор координаты равен  $\hat{x} \equiv \sum_x |x\rangle x \langle x|$ . Обобщая, для произвольного эрмитового оператора  $\hat{f}$  имеем

$$\hat{f} \equiv \sum_f |f\rangle f \langle f|, \quad (72)$$

где  $\{|f\rangle\}$  — полный ортонормированный набор *собственных* векторов оператора  $\hat{f}$ :  $\hat{f} |f\rangle = f |f\rangle$ .

Отметим, что *вид* выражения (72) универсален, т.е. не зависит от конкретного представления.

**Матричный элемент оператора  $\hat{f}$**  определен как

$$f_{ab} = \langle a | \hat{f} | b \rangle .$$

В частности, взяв в качестве “обкладок” вектора состояний  $|a\rangle = |x\rangle$  и  $|b\rangle = |x'\rangle$ , с определенными координатами  $x$  и  $x'$ , получим выражение для оператора  $\hat{f}$  в *координатном* представлении.

В целом, математический формализм квантовой механики в трактовке Гейзенберга сводится к алгебре унитарных *векторов* и *матриц*. Вектора описывают *квантовые состояния* системы, а матрицы, называемые *операторами*, позволяют вычислить *наблюдаемые* физические величины и, как мы увидим вскоре, квантовую динамику системы.

## 2.4.2 Соотношение неопределенностей Гейзенберга для произвольной пары наблюдаемых величин.

В качестве иллюстрации полезности и эффективности обсуждаемого формализма рассмотрим ниже формулировку и получим доказательство соотношения неопределенностей Гейзенберга в наиболее общем виде.

Пусть  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  — операторы наблюдаемых физических величин, причем

$$[\hat{a}, \hat{b}] = i\hat{C} \neq 0,$$

тогда при усреднении по любому квантовому состоянию  $|\phi\rangle$  выполняется неравенство:

$$\langle (\hat{a} - \langle \hat{a} \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{b} - \langle \hat{b} \rangle)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2. \quad (73)$$

**Задача 16** Доказать соотношение (73).

Доказательство: Введем для простоты  $\hat{A} \equiv \hat{a} - \langle \hat{a} \rangle$ ,  $\hat{B} \equiv \hat{b} - \langle \hat{b} \rangle$ , так что  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{B} \rangle = 0$ . Далее, построим вектор  $|\varphi\rangle = (\hat{A} + i\alpha\hat{B})|\phi\rangle$ , где  $\alpha$  — вещественное число. Используя очевидное неравенство  $\langle \varphi|\varphi\rangle^2 \geq 0$ , с учетом эрмитовости операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , запишем

$$\begin{aligned} 0 &\leq \langle \phi| (\hat{A} - i\alpha\hat{B}) (\hat{A} + i\alpha\hat{B}) |\phi\rangle = \langle \phi| \hat{A}^2 + \alpha^2 \hat{B}^2 + i\alpha (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) |\phi\rangle = \\ &= \langle \phi| \hat{A}^2 |\phi\rangle + \alpha^2 \langle \phi| \hat{B}^2 |\phi\rangle - \alpha \langle \phi| \hat{C} |\phi\rangle \equiv \langle \hat{A}^2 \rangle + \alpha^2 \langle \hat{B}^2 \rangle - \alpha \langle \hat{C} \rangle \end{aligned}$$

Квадратичная форма по  $\alpha$  положительно определена при условии, что дискриминант квадратичной формы по  $\alpha$  отрицателен:

$$\langle \hat{C} \rangle^2 - 4 \langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle \leq 0. \text{ Отсюда следует, что}$$

$$\langle \hat{A}^2 \rangle \langle \hat{B}^2 \rangle = \langle (\hat{a} - \langle \hat{a} \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{b} - \langle \hat{b} \rangle)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \hat{C} \rangle^2$$

что и требовалось доказать. □

**Задача 17** Найти соотношение неопределенностей для случая:

а)  $\hat{a} = \hat{p}$ ,  $\hat{b} = \hat{x}$ ;

б)  $\hat{a} = \hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ ,  $\hat{b} = \hat{U} = \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$  — кинетическая и потенциальная энергия гармонического осциллятора.

## 2.5 Матрица плотности, чистые и смешанные состояния.

Из вектора состояния  $|\Psi\rangle$  можно построить матрицу (оператор) плотности, представляющую собой с математической точки зрения т.н. *тензорное* произведение двух векторов:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle\Psi| \quad (74)$$

С помощью этой матрицы плотности среднее по состоянию  $|\Psi\rangle$  от оператора  $\hat{F}$  может быть вычислено как (сравни с определением (68))

$$\langle F \rangle = \text{Tr } \hat{\rho} \hat{F} = \text{Tr } |\Psi\rangle \langle\Psi| \hat{F} \equiv \langle\Psi| \hat{F} |\Psi\rangle, \quad (75)$$

где  $\text{Tr}$  обозначает операцию взятия следа (суммы диагональных элементов) от произведения матриц  $\hat{\rho}$  и  $\hat{F}$ .

Состояние изолированной квантовой системы полностью описывается зависящем от времени  $t$  вектором ее квантового состояния, определяемым вектором ее квантового состояния в некоторый начальный момент времени  $t_0$ , и соответствующая матрица плотности сводится к тензорному произведению векторов состояния (74):

$$\hat{\rho} = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|$$

В этом случае говорят о **чистом** квантовом состоянии.

В реальности, любая квантовая система всегда испытывает внешнее, в том числе и неконтролируемое воздействие, оказывающее некоторое влияние на динамику ее эволюции во времени. Вектор состояния такой системы оказывается зависящим не только от ее собственных динамических переменных, но и от совокупности внешних параметров  $\{q\}$ :  $|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi, \{q\}\rangle$ , и соответствующая матрица плотности есть результат усреднения по этим внешним параметрам:

$$\hat{\rho} \rightarrow \hat{\rho} = \overline{|\Psi, \{q\}\rangle \langle\Psi, \{q\}|}$$

где черта сверху обозначает усреднение по ансамблю значений параметров  $\{q\}$ . В этом случае матрица плотности не может быть представлена в виде тензорного произведения, построенного из единственного вектора состояния — другими словами, квантовое состояние системы не может быть охарактеризовано каким-либо *одним* вектором состояния  $|\Psi\rangle$ . В таком случае говорят о **смешанном** состоянии квантовой системы.

Поясним это подробнее. Пусть квантовая система может находиться в нескольких квантовых состояниях

$$|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots, |\Psi_n\rangle$$

с соответствующими вероятностями  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , причем полная вероятность  $\sum_{i=1}^n p_i = 1$ . Предположим также, что эти состояния ортогональны:  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Тогда среднее значение наблюдаемой

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \sum_{i=1}^n p_i \langle \Psi_i | \hat{F} | \Psi_i \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^n p_i \text{Tr} \hat{F} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| = \text{Tr} \hat{F} \hat{\rho}_{mix}, \end{aligned} \quad (76)$$

где введена матрица плотности для смешанного состояния

$$\hat{\rho}_{mix} = \sum_{i=1}^n p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|. \quad (77)$$

Для выяснения, является ли состояние, описываемое матрицей плотности чистым или смешанным, удобна величина

$$P = \text{Tr } \hat{\rho}^2 \quad (78)$$

Подставляя в это соотношение определение матрицы плотности (77), получим

$$\begin{aligned} P &= \text{Tr } \hat{\rho}_{mix} \hat{\rho}_{mix} = \text{Tr} \sum_{i=1}^n p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \sum_{j=1}^n p_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \\ &= \text{Tr} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n p_i p_j |\Psi_i\rangle \underbrace{\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}_{=\delta_{ij}} \langle \Psi_j| = \\ &= \text{Tr} \sum_{i=1}^n p_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| = \langle p \rangle < 1 \end{aligned}$$

Поскольку каждое из значений  $p_i < 1$ , среднее значение заведомо меньше единицы.

## Лекция 4

### 3 Квантовая динамика.

#### 3.1 Квантовый принцип причинности, уравнение Шредингера.

В *классической физике* принцип причинности означает, что задание начальных условий (импульса, координаты) позволяет определить дальнейшую траекторию системы. В *квантовой механике* аналогичное утверждение справедливо, но только для волновой функции (вектора состояния) системы: эволюция квантового состояния строго детерминирована и описывается *уравнением Шредингера*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (79)$$

где  $\hat{H}$  - оператор Гамильтона, или *гамильтониан* системы.

В координатном представлении<sup>7</sup> уравнение Шредингера, описывающее эволюцию квантовой частицы в потенциальном поле имеет вид

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}, t) \right] \Psi \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi \end{aligned} \quad (80)$$

где соответствующий гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \quad (81)$$

В частности, в свою очередь гамильтониан системы является также *оператором энергии системы*:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

---

<sup>7</sup>Выбор конкретного (координатного) представления для вектора квантового состояния не снижает общности нашего рассмотрения. Фактически, это то же самое, что выбор конкретной системы координат при описании обычных пространственных векторов.

*Линейность* уравнения Шредингера отражает *принцип суперпозиции* для квантовой амплитуды (15).

Кроме того, волновая функция должна удовлетворять следующим условиям:

- a) однозначности;
- b) непрерывности (для того, чтобы средняя энергия была конечна);
- c) квадратичной интегрируемости <sup>8</sup>:  $\int d^3r |\Psi|^2 = 1$ , для того, чтобы *полная* вероятность была равна 1;
- d) конечности:  $\Psi < \infty$ .

---

<sup>8</sup>Для случая финитного движения. В случае инфинитного движения условие нормировки принимает вид (18)

### 3.2 Закон сохранения числа частиц, уравнение непрерывности.

Плотность вероятности, как мы уже отмечали выше, равна  $w = \Psi^* \Psi$ . Вычисляя ее производную по времени, получим *уравнение непрерывности*,

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi = \frac{i}{\hbar} \left\{ -\Psi^* (\hat{H} \Psi) + (\hat{H}^* \Psi^*) \Psi \right\} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \Psi^* \nabla^2 \Psi - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi \right\} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \left\{ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi \right\} = -\operatorname{div} \vec{j} \end{aligned} \quad (82)$$

где  $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} \left\{ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi \right\}$  - *поток* вероятности. Добавим, что при выводе мы использовали уравнение Шредингера для комплексно сопряженной амплитуды  $\Psi^*$ , полученное ком-

плексным сопряжением уравнения (81):

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = \hat{H}^*\Psi^* = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi^*$$

Интегрируя (82) по *сколь угодно большому* объему, получим, что полная вероятность сохраняется:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \int dV \frac{\partial w}{\partial t} = \\ &= - \int dV \operatorname{div} \vec{j} = - \oint_S d\vec{S} \cdot \vec{j} = 0, \end{aligned}$$

поскольку интеграл по бесконечно удаленной поверхности  $S$  исчезает, если состояние *полностью локализовано внутри объема*, охватываемого поверхностью  $S$ . В частности, это выполняется для любого финитного движения — например, для связанных состояний квантовой системы.

### 3.3 Зависимость средних значений механических величин от времени. Теоремы Эренфеста.

Вычислим производную по времени от среднего значения оператора

$$\begin{aligned}\frac{d\langle F \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int dV \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) = \\ &= \int dV \left\{ \frac{\partial \Psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\} \\ &= \int dV \Psi^*(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \right\} \Psi(\vec{r}, t)\end{aligned}\quad (83)$$

где, как и выше, мы использовали уравнение Шредингера для производной волновой функции по времени.

Таким образом, согласно (83) *оператор производной по времени от наблюдаемой* может быть введен как

$$\dot{\hat{F}} \equiv \frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \quad (84)$$

Для того, чтобы наблюдаемая  $\langle F \rangle$  была *интегралом движения* — т.е. отвечала сохраняющейся во времени величине, достаточно, чтобы соответствующий оператор  $\hat{F}$  не зависел явно от времени, и коммутатор этого оператора с гамильтонианом  $\hat{H}$  был равен нулю:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0, \quad [\hat{F}, \hat{H}] = 0.$$

**Задача 18** Используя гамильтониан (81) для движения в потенциальном поле, вычислить

- a) оператор скорости  $v = \frac{d}{dt}x$ .
- b) оператор ускорения  $a = \frac{d^2}{dt^2}x$ .

Уравнение (84) позволяет получить *операторные* уравнения Гамильтона

$$\dot{\hat{x}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] \quad (85)$$

$$\dot{\hat{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}] \quad (86)$$

которые для движения в потенциальном поле принимают вид

$$\dot{\hat{x}} = \frac{1}{m} \hat{p} \quad (87)$$

$$\dot{\hat{p}} = -\frac{dU}{dx} \quad (88)$$

Усредняя эти уравнения по квантовому состоянию, получим **уравнения Эренфеста** для наблюдаемых

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \langle \dot{\hat{x}} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle p \rangle = \langle \dot{\hat{p}} \rangle = \frac{1}{m} \left\langle -\frac{dU}{dx} \right\rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathcal{F}} \rangle \quad (89)$$

где  $\hat{\mathcal{F}} \equiv -\frac{dU}{dx}$  есть оператор силы.

**Задача 19** Гамильтониан заряженной частицы в электромагнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t)\right)^2}{2m} + e\varphi(\hat{\vec{r}}, t) \quad (90)$$

(в координатном представлении операторные функции  $\vec{A}(\hat{\vec{r}})$  и  $\varphi(\hat{\vec{r}}, t)$  оказываются обычными функциями координат и времени). Вычислить оператор скорости  $\hat{\vec{v}}$  и оператор ускорения  $\hat{\vec{v}}$ .

Решение: Поскольку оператор координаты явным образом от времени не зависит, а также коммутирует со слагаемым  $e\varphi(\hat{\vec{r}}, t)$  гамильтониана  $\hat{H}$ , имеем

$$\hat{v}_i = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{r}_i, \hat{H} \right] = \frac{1}{i\hbar} \left[ \hat{r}_i, \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}(\hat{\vec{r}}, t) \right)^2 \right] = \frac{1}{m} \left( \hat{p}_i - \frac{e}{c}A_i(\hat{\vec{r}}, t) \right),$$

где использован канонический коммутатор  $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ . С учетом этого результата гамильтониан может быть записан как

$$\hat{H} = \frac{m\hat{\vec{v}}}{2} + e\varphi(\hat{\vec{r}}, t) \quad (91)$$

что по форме совпадает с известным результатом классической механики.

При вычислении оператора ускорения следует учесть, что в общем случае оператор скорости зависит явным образом от времени через вектор-потенциал  $A_i(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned}
\hat{a}_i &= \frac{\partial \hat{v}_i}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{v}_i, \hat{H}] = \\
&= -\frac{e}{mc} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \sum_j \frac{m}{2} (\hat{v}_j [\hat{v}_i, \hat{v}_j] + [\hat{v}_i, \hat{v}_j] \hat{v}_j) + \frac{1}{i\hbar} [\hat{v}_i, e\varphi(\vec{r}, t)] = \\
&= \frac{e}{mc} \left( -\frac{\partial A}{\partial t} - \frac{\partial \varphi}{\partial \hat{r}_i} \right) + \frac{e}{2mc} \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} (\hat{v}_j B_k + B_k \hat{v}_j) = \\
&= \frac{e}{m} E_i + \frac{e}{2mc} \left( [\hat{v} \times \vec{B}]_i - [\vec{B} \times \hat{v}]_i \right)
\end{aligned}$$

Здесь использовано соотношение  $[\hat{v}_i, \hat{v}_j] = \frac{i\hbar}{m^2 c} ((\nabla_i A_j) - (\nabla_j A_i)) = \frac{i\hbar}{m^2 c} \sum_k \varepsilon_{ijk} B_k$ , следующее из тождества  $\sum_k \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$ .

□

## 3.4 Временное и стационарное уравнение Шредингера.

### 3.4.1 Временное уравнение Шредингера

Уравнение Шредингера (79) описывает полную эволюцию волновой функции во времени для произвольного квантового состояния и называется *временным* уравнением Шредингера. В общем случае эта эволюция довольно сложна; необходимость его использования возникает в случае, когда гамильтониан квантовой системы явно зависит от времени.

В случае, когда такая зависимость отсутствует, решение задачи становится значительно проще. Ниже мы рассмотрим именно такой случай.

### 3.4.2 Стационарное уравнение Шредингера

Рассмотрим случай, когда явная зависимость гамильтониана от времени отсутствует:  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ . При этом, в соответствии с (84), средняя энергия сохраняется

$$(d/dt) \langle E \rangle = 0,$$

т.е. она является *интегралом движения*. В таком случае существуют квантовые состояния с *точно* определенными значениями энергии, и волновая функция таких состояний может быть представлена в виде

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (92)$$

Подставляя (92) в уравнение Шредингера (79), получим частный случай — *стационарное уравнение Шредингера*:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (93)$$

Очевидно, что в этих состояниях плотность вероятности не зависит от времени, т.к. зависимость от времени из уравнения (93) выпала.

С *математической точки зрения* это уравнение является уравнением на собственные значения и собственные состояния оператора Гамильтона  $\hat{H}$ .

Поскольку оператор Гамильтона эрмитов:  $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ , его собственные состояния образуют полный базис в пространстве квантовых состояний:

$$\int dx \psi_n^*(x)\psi_m(x) = \delta_{nm} \quad (94)$$

$$\sum_n \psi_n(x)\psi_n^*(x') = \delta(x - x') \quad (95)$$

и произвольное состояние может быть представлено как суперпозиция стационарных состояний

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (96)$$

В свою очередь, коэффициенты разложения могут быть вычислены как

$$c_n = \int dx \psi_n^*(x)\Psi(x, t = 0) \quad (97)$$

Подставляя их в (96), получим

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \int dx' \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \psi_n^*(x') \Psi(x', t = 0) = \\ &= \int dx G(x, x', t) \Psi(x', t = 0)\end{aligned}$$

где *оператор эволюции* (функция Грина)

$$G(x, x', t) = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \psi_n^*(x') \quad (98)$$

позволяет по заданной *начальной амплитуде*  $\Psi(x, t = 0)$  построить амплитуду волновой функции  $\Psi(x, t)$  в *произвольный* момент времени  $t$ .

**Задача 20** Построить оператор эволюции для волновой функции свободной частицы.

Решение: Для свободной частицы импульс сохраняется, состояние с определенным импульсом является стационарным. Используя полный набор состояний с определенным импульсом  $p$

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (99)$$

запишем оператор эволюции как

$$\begin{aligned} G(x, x', t) &= \int dp e^{-iE(p)t/\hbar} \psi_p(x) \psi_p^*(x') = \\ &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-ip^2t/2m\hbar + i(x-x')p/\hbar} \end{aligned} \quad (100)$$

Интегрируя по импульсу  $p$ , получим

$$G(x, x', t) = \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar t}} e^{-i(x-x')^2m/2t} \quad (101)$$

□

## 4 Движение в потенциальном поле.

### 4.1 Общие свойства движения, дискретный и непрерывный спектр.

Рассмотрим движение квантовой частицы в произвольном потенциале  $U(x)$  (рис.3). Для определенности также положим, что  $U(x \rightarrow \infty) = 0$  и  $U(x \rightarrow -\infty) = U_0 > 0$ .

Как и в классической динамике, движение квантовой частицы в потенциале возможно лишь при условии, что ее энергия

$$E \geq \min U(x) \equiv U_{\min}$$

Если  $E < 0$ , движение частицы *финитно*, и спектр значений энергии  $E$  дискретный. В случае  $E > 0$  оно *инфинитно*, и спектр значений энергии  $E$  непрерывный.

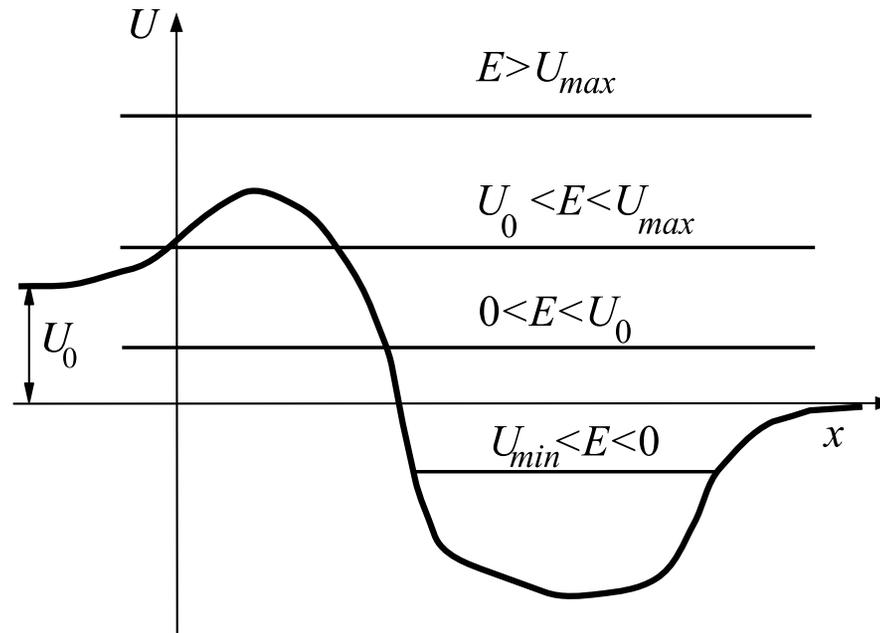


Рис. 3: Различные варианты финитного ( $E < 0$ ) и инфинитного ( $E > 0$ ) движения.

Координаты  $x$ , удовлетворяющие уравнению

$$U(x) = E,$$

называются *классическими точками поворота*.

Стационарное уравнение Шредингера для движения частицы в потенциальном поле в одномерном случае принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi, \quad (102)$$

являясь линейным дифференциальным уравнением второго порядка.

Мы будем исследовать свойства решения этого уравнения при различных значениях полной энергии  $E$ . Обсудим поведение такого решения в различных областях по координате  $x$ .

Общее решение линейного дифференциального уравнения второго порядка есть сумма *двух* независимых решений. В данном случае асимптотика этих решений при  $x \rightarrow +\infty$  и  $U(x) \rightarrow 0$

$$\psi(x) \rightarrow A_+(k)e^{ikx} + B_+(k)e^{-ikx},$$

тогда как при  $x \rightarrow -\infty$  и  $U(x) \rightarrow U_0$  соответствующая асимптотика принимает вид

$$\psi(x) \rightarrow A_-(k)e^{iknx} + B_-(k)e^{-iknx},$$

где квадрат волнового вектора  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  и квадрат введенного здесь “показателя преломления” (по аналогии с оптикой):  $n^2 \equiv (k_{x \rightarrow -\infty}/k_{x \rightarrow +\infty})^2 = 1 - U_0/E$ . В соответствии с рис.3 рассмотрим 4 возможных случая:

а)  $E < 0$ . При этом  $k = i\kappa$ , где  $\kappa^2 = 2m|E|/\hbar^2$  и  $n^2 > 0$ .

Требование нормируемости волновой функции:  $\int dx |\psi|^2 < \infty$  предполагает отсутствие слагаемых, экспоненциально растущих при  $|x| \rightarrow \infty$  ( $A_-(k) = B_+(k) = 0$ ), и в волновой функции должны остаться только экспоненциально затухающие слагаемые

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{-\kappa x} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ B_-(k)e^{\kappa n x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (103)$$

В классически недоступной области волновая функция затухает экспоненциально по мере удаления от классически доступной области. Тем самым, движение ограничено главным образом классически доступной областью, и оно *финитно*.

Условие (103) приводит к **квантованию** уровней, т.е. к дискретности набора допустимых значений энергии  $E$ .

Покажем это с помощью более детального анализа.

Действительно, условие ограниченности волновой функции при  $x \rightarrow -\infty$  заставляет нас выбрать  $\psi(x \rightarrow -\infty) = B_-(k)e^{\kappa nx}$ , полагая  $A_-(k) \equiv 0$ . Однако продолжение такого решения в область  $x \rightarrow +\infty$  приводит в общем случае к появлению суммы *двух* слагаемых  $\psi(x) = \tilde{A}_+(k)e^{-\kappa x} + \tilde{B}_+(k)e^{\kappa x}$ . Требование ограниченности волновой функции и в области  $x \rightarrow +\infty$  ведет к дополнительному условию

$$\tilde{B}_+(k) = 0 \quad (104)$$

Условие (104) представляет собою уравнение, из множества всех  $k$ , а значит и энергий  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  выделяющее дискретный набор допустимых решений. Тем самым мы приходим к выводу, что

*в случае финитного движения  
спектр энергий системы дискретен.*

b)  $0 < E < U_0$ . В этом случае  $k^2 > 0$ ,  $n^2 = 1 - U_0/E < 0$ .

Введем для удобства  $\nu$ :  $n = i\nu$ , где  $\nu^2 = U_0/E - 1 > 0$ . Как и в предыдущем случае, волновая функция остается экспоненциально затухающей при  $x \rightarrow -\infty$ , но при  $x \rightarrow \infty$  осциллирует, оставаясь конечной:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{ikx} + B_+(k)e^{-ikx} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ B_-(k)e^{k\nu x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (105)$$

**Очевидно, что в данном случае движение *инфинитно*.** Условие стационарности состояния — независимости распределения вероятности от времени, и сохранения вероятности подразумевает отсутствие потока вероятности:  $j(x) = 0$ , откуда следует

$$\begin{aligned} |A_+| &= |B_+| \\ \psi(x \rightarrow \infty) &= C(k) \cos(kx + \delta), \end{aligned}$$

где фаза  $\delta = \frac{1}{2} \arg(A_+/B_+)$ ,  $C(k) = 2|A_+| = 2|B_+|$ .

При  $x \rightarrow -\infty$  условие ограниченности волновой функции при  $x \rightarrow -\infty$  из двух независимых решений  $A_-(k)e^{-k\nu x}$  и  $B_-(k)e^{k\nu x}$  оставляет только одно, требуя  $A_-(k) \equiv 0$ . Следует отметить, что это условие приводит лишь к *единственности* решения и *не накладывает ограничение на характер спектра энергий*.

с)  $U_0 < E < U_{\max}$ . При этом  $k^2 > 0$  и  $n^2 > 0$ .

Как и выше, движение инфинитно, но в *обе* стороны  $x \rightarrow +\infty$  и  $x \rightarrow -\infty$ . Требование ограниченности волновой функции не накладывает каких-либо условий, и работают оба независимых решения: имеется двукратное вырождение спектра.

Рассматривая случай, когда поток частиц падает слева, имеем

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{ikx} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ A_-(k)e^{ik\nu x} + B_-(k)e^{-ik\nu x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (106)$$

В данном случае мы имеем

**чисто квантовый эффект — подбарьерное прохождение частиц, или *туннелирование*.**

Напомним, что это явление не имеет аналога в классической физике.

В квантовом случае коэффициент прохождения отличен единицы и коэффициент отражения

$$R = \frac{|j_R|}{|j_0|} = \frac{|B_-|^2}{|A_-|^2}, T = \frac{|j_T|}{|j_0|} = \frac{1}{n} \frac{|A_+|^2}{|A_-|^2},$$

тогда как в рамках классической физики отражение частиц от барьера при  $E < U_{\max}$  является полным:  $R = 1$ ,  $T = 0$ .

Условие сохранения числа частиц дает  $j(x \rightarrow -\infty) = j(x \rightarrow \infty)$ , откуда

$$R + T = 1$$

d)  $E > U_{\max}$ .

Так же как и выше, асимптотика волновой функции имеет вид (106), и все сказанное о поведении волновой функции выше относится и к данному случаю тоже. Здесь так же  $R > 0$  и  $T < 1$ , в отличие от классического случая, для которого при  $E > U_{\max}$  отражение от барьера отсутствует совсем ( $R = 0$  и  $T = 1$ ).

Обсудим базовые свойства волновой функции – ее **непрерывность** и **непрерывность ее производной**:

**Задача 21** Исходя из явного вида уравнения Шредингера (102), доказать, что волновая функция и ее производная должны быть непрерывными функциями координаты.

Доказательство: Непрерывность волновой функции и ее первой производной следует из ограниченности 2-й производной волновой функции в уравнении (102), которая в свою очередь имеет место, если  $E$  и потенциал  $U(x)$  конечны.

Для более строгого доказательства непрерывности первой производной в некоторой точке  $x$  проинтегрируем уравнение (102) по бесконечно малой области  $(x - \epsilon, x + \epsilon)$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$ :

$$\int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} dx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} dx (U - E) \psi \quad (107)$$

$$\implies \frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(x + \epsilon) - \psi'(x - \epsilon)] \simeq 2\epsilon \cdot (U - E) \psi \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 0 \quad (108)$$

Устремляя  $\epsilon \rightarrow 0$ , получим  $\psi'(x + 0) - \psi'(x - 0) = 0$ , при условии, что  $U(x)$  конечно.  $\square$

Однако, если условие конечности  $U(x)$  снять, то возможен скачок производной волновой функции:

**Задача 22** Найти скачок производной волновой функции в сингулярном потенциале  $U(x) = G\delta(x)$ .

Решение: Действуя аналогично решению предыдущей задаче, при интегрировании (107) по области  $(-\epsilon, \epsilon)$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$  в правой части (108) мы получим не зависящий от  $\epsilon$  конечный вклад от интегрирования  $\delta$ -функции:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon)] \simeq (O(\epsilon) + G) \psi(0) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} G\psi(0).$$

Откуда

$$\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon) = \frac{2mG}{\hbar^2} \psi(0). \quad (109)$$

□

*Линейно независимые решения уравнения Шредингера в потенциальном поле (дифференциального уравнения 2-го порядка с вещественными коэффициентами) может быть представлены в виде вещественных функций:*

**Задача 23** Доказать, что волновые функции частицы в потенциальном поле могут быть представлены в вещественном виде:  $\psi = \psi^*$ .

Доказательство: Применяя операцию комплексного сопряжения к уравнению Шредингера (102), видим, что комплексно сопряженная функция  $\psi^*$  также является решением того же самого уравнения:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi^*}{dx^2} + U(x)\psi^* = E\psi^*$  с той же энергией  $E$ . В силу линейности уравнения (102), в таком случае пара независимых решений может быть представлена в виде двух вещественных функций:  $\psi_1 = \psi + \psi^*$ ,  $\psi_2 = (\psi - \psi^*)/i$ .

**Примечание.** Как мы видели выше, для дискретных уровней, отвечающих *финитному* движению, решение уравнения (102), удовлетворяющее требуемым граничным условиям, единственно. В этом случае  $\psi_1$  и  $\psi_2$  будут линейно зависимы. □

Наконец, остановимся теперь на чрезвычайно важном свойстве *невырожденности решений* для *дискретного спектра* (отвечающего *финитному движению*) в одномерном случае.

**Задача 24** Доказать, что в одномерном случае все уровни энергии, отвечающие *дискретной* части спектра (финитному движению), невырождены. Доказательство: Пусть имеются два решения уравнения Шредингера, отвечающих одной и той же энергии  $E$ :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} + U(x)\psi_1 &= E\psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + U(x)\psi_2 &= E\psi_2 \end{aligned}$$

Умножая слева первое на  $\psi_2$ , второе на  $\psi_1$  и вычитая из первого второе, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'') = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx}(\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2') = 0,$$

откуда  $(\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2') = \text{const}$ . В случае финитного движения  $\text{const} = 0$ , т.к. на достаточно больших расстояниях и волновая функция, и ее производная

обращаются в нуль. В таком случае:

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} - \frac{\psi_2'}{\psi_2} = \frac{d}{dx} \ln \left( \frac{\psi_1}{\psi_2} \right) = 0$$

тем самым функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  пропорциональны друг другу, т.е. линейно зависимы. С учетом их нормировки и вещественности  $\int dx \psi_1^2 = \int dx \psi_2^2 = 1$ , видим, что они просто равны друг другу.  $\square$

Важное следствие:

Пусть для какого-либо *одномерного* потенциала  $U(x)$  имеются решения уравнения Шредингера, отвечающие набору дискретных энергетических уровней.

Тогда при любой непрерывной деформации  $U(x)$  к другому потенциалу  $\tilde{U}(x)$  порядок следования уровней измениться не может, т.к. сам момент изменения порядка уровней означает совпадение их энергий, что в одномерном случае невозможно.

## 4.2 Движение в прямоугольной потенциальной яме. Состояния с определенной четностью.

Рассмотрим потенциал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{при } |x| < a/2 \\ \infty, & \text{при } |x| \geq a/2 \end{cases}$$

Внутри области  $|x| < a/2$  решение уравнения (102) имеет вид плоских волн

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

В область  $|x| \geq a/2$  частица не проникает, откуда имеем граничные условия  $\psi(\pm a/2) = 0$ . Записывая эти условия, получим систему двух однородных уравнений:

$$\begin{aligned} \psi(a/2) &= c_1 e^{ika/2} + c_2 e^{-ika/2} = 0 \\ \psi(-a/2) &= c_1 e^{-ika/2} + c_2 e^{ika/2} = 0 \end{aligned}$$

наличие нетривиального решения возможно при условии, что детерминант системы уравнений обращается в нуль:

$$\det \begin{pmatrix} e^{ika/2} & e^{-ika/2} \\ e^{-ika/2} & e^{ika/2} \end{pmatrix} = 2i \sin(ka) = 0$$

откуда  $ka = \pi n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ ; подставляя в систему уравнений, получим два набора решений:

$$\psi(x) = c \cos(\pi n x), n = 2j + 1, j = 0, 1, \dots \quad (110)$$

$$\psi(x) = c \sin(\pi n x), n = 2j, j = 1, \dots \quad (111)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{(\pi \hbar n)^2}{2ma^2} \quad (112)$$

Легко видеть, что первый набор соответствует симметричным решениям  $\psi(-x) = \psi(x)$ , а второй — антисимметричным:  $\psi(-x) = -\psi(x)$ . Другими словами, решения имеют **определенную четность**.

Данное свойство не случайно, оно является следствием **симметрии** исходной системы. Действительно, операция отражения координат  $x \rightarrow -x$  (операция *инверсии*) не меняет гамильтониана системы, т.к. форма потенциала симметрична, а кинетическая энергия не зависит от направления движения. Следовательно, при отражении координат распределение вероятности измениться не должно:  $\rho(x) = \rho(-x)$ . Т.к.  $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ , волновая функция в результате отражения координат может приобрести только фазу:  $\psi(-x) \rightarrow \psi(x)e^{i\alpha}$ . Принимая во внимание, что двукратное отражение эквивалентно тождественному преобразованию, получим  $(e^{i\alpha})^2 = 1$ , и  $e^{i\alpha} = \pm 1$ . Таким образом, волновая функция может быть либо положительной, либо отрицательной четности.

С формальной точки зрения операция отражения может быть определена с помощью т.н. *оператора четности*  $\hat{P}$ , результат действия которого

$$\hat{P}f(\hat{x}) = f(-\hat{x}). \quad (113)$$

В случае симметричного потенциала действие оператора четности на гамильтониан оставляет его неизменным:  $(\hat{P}\hat{H}) = \hat{H}$ , т.е. гамильтониан  $\hat{H}$  коммутирует с оператором четности  $\hat{P}$ :  $\hat{P}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{P}\psi$ . Равенство коммутатора нулю означает, что оператор четности и гамильтониан могут быть *одновременно* приведены к диагональной форме, т.е. состояния с определенной энергией всегда могут быть выбраны<sup>9</sup> в виде состояний с определенной четностью.

---

<sup>9</sup>В одномерном случае *все* состояния невырождены, и для симметричного гамильтониана все состояния имеют определенную четность. Однако в двух и трехмерном случае *всегда* могут быть выбраны *вырожденные* состояния с *определенной* четностью. Очевидно, что *смесь* таких состояний также является собственным состоянием гамильтониана, которое определенной четностью может и не обладать.

Рассмотрим теперь задачу с потенциалом прямоугольной ямы конечной глубины:

$$U(x) = \begin{cases} -U_0, & \text{при } |x| < a/2 \\ 0, & \text{при } |x| \geq a/2 \end{cases}$$

Как и в предыдущей задаче, потенциал симметричен относительно операции отражения:  $U(-x) = U(x)$ , поэтому естественно ожидать, что решение будет также обладать симметрией  $\psi(-x) = \pm\psi(x)$ . Ограничимся поиском только *симметричных* решений  $\psi(-x) = \psi(x)$ , для которых внутри ямы

$$\psi_I(x) = c_1 \cos(k_1 x), \quad k_1^2 = (2m/\hbar^2)(E - U(x)) = (2m/\hbar^2)(U_0 - |E|)$$

где также учтено, что для рассматриваемого финитного движения  $E < 0$ . Вне ямы при  $x > a/2$  волновая функция должна экспоненциально затухать:

$$\psi_{II}(x) = c_2 \exp(-\kappa x), \quad \kappa^2 = (2m/\hbar^2) |E|$$

На границе  $x = a/2$  должна быть непрерывна и волновая функция, и ее производная:

$$\psi_{II}(a/2) = \psi_I(a/2), \psi'_{II}(a/2) = \psi'_I(a/2),$$

Поделив второе уравнение на первое, получим

$$\frac{\psi'_{II}(a/2)}{\psi_{II}(a/2)} = \frac{\psi'_I(a/2)}{\psi_I(a/2)} \implies k_1 \operatorname{tg}(k_1 a/2) = \kappa \quad (114)$$

Данное трансцендентное уравнение можно решить лишь приближенно. В случае, когда  $k_1 \ll \kappa$ , мы получаем задачу, близкую к предыдущей. Записывая уравнение (114) в виде

$$\operatorname{ctg}(k_1 a/2) = k_1/\kappa \ll 1 \quad (115)$$

в нулевом приближении имеем  $k_1 a = \frac{\pi}{2}(2j + 1)$ , что совпадает с результатом (110) предыдущей задачи.

Для дальнейшего анализа решений задачи удобно воспользоваться графическим методом (см. Рис.4), записав уравнение

(115) в виде

$$\operatorname{tg}(k_1 a/2) = \sqrt{\frac{k_{max}^2}{k_1^2} - 1} \quad (116)$$

где  $k_{max} = \sqrt{2mU_0}/\hbar$  — максимальное значение волнового вектора в яме, отвечающее финитному движению. Откладывая на графике левую и правую часть уравнения как функцию  $k_1$ , легко убедиться, что всегда существует по меньшей мере одно решение и найти условия на  $U_0$ , отвечающее появлению каждого следующего решения.

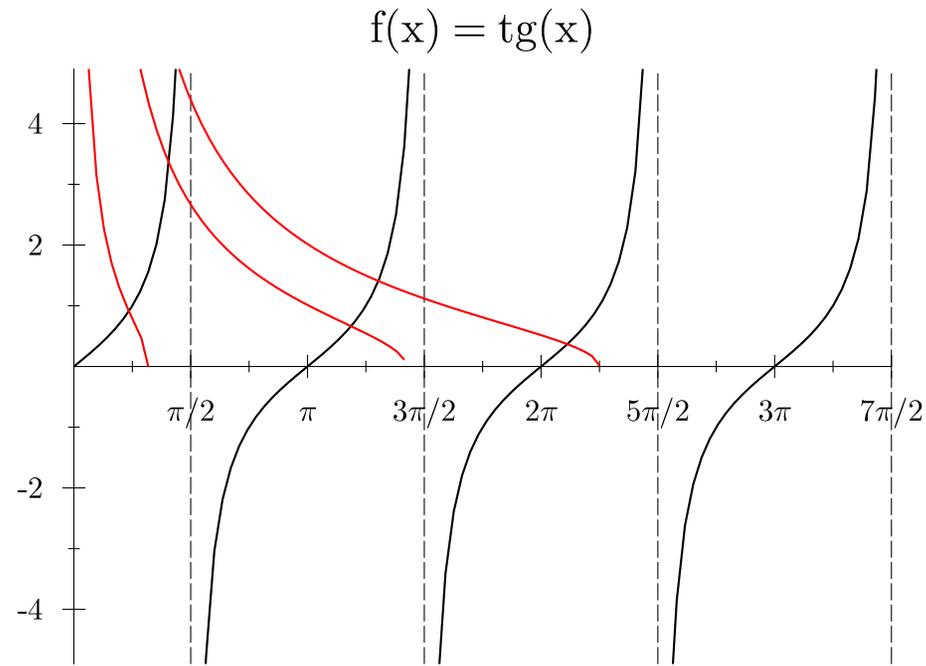


Рис. 4: Графическое решение уравнения (116). Красные линии отвечают правой части при различных значениях  $k_{max}$  и наличию в яме одного, двух и трех симметричных уровней соответственно.

**Задача 25** Найти волновую функцию и энергию связанного состояния в потенциале  $U(x) = -G\delta(x)$

Решение: Решения уравнения Шредингера при  $|x| \neq 0$  представляют собой (здесь учтено, что в точке  $x = 0$  волновая функция непрерывна)

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= C \exp(\kappa x), & (x < 0) \\ \psi_2(x) &= C \exp(-\kappa x), & (x > 0)\end{aligned}$$

экспоненциальные функции, падающие с удалением от потенциальной ямы при  $x = 0$ . Их обе можно можно записать как  $\psi(x) = C \exp(-\kappa|x|)$ . Используя уравнение (109) для скачка производной, получим уравнение

$$\psi_2'(0) - \psi_1'(0) = C \cdot (-2\kappa) = -2\kappa_0\psi(0) = -2\kappa_0C$$

где  $\kappa_0 = \frac{mG}{\hbar^2}$ . откуда  $\kappa = \kappa_0$ .

Условие нормировки

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} C^2 \exp(-2\kappa_0|x|) dx = C^2 \kappa_0,$$

откуда  $C = 1/\sqrt{\kappa_0}$ . В результате волновая функция

$$\psi(x) = \frac{\exp(-\kappa_0|x|)}{\sqrt{\kappa_0}}, \quad (117)$$

и энергия

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m}. \quad (118)$$

□

**Задача 26** а) Для симметричных решений в прямоугольной яме (115) найти спектр уровней в приближении линейном по  $k_1/\kappa$ .

б) Найти *антисимметричные* решения и их спектр в приближении линейном по  $k_1/\kappa$  (см. Рис.5).

**Задача 27** Используя соотношение неопределенностей, оценить энергию основного состояния в одномерной яме. Рассмотреть случай, когда размер связанного состояния много больше размера ямы (случай “мелкой” ямы).

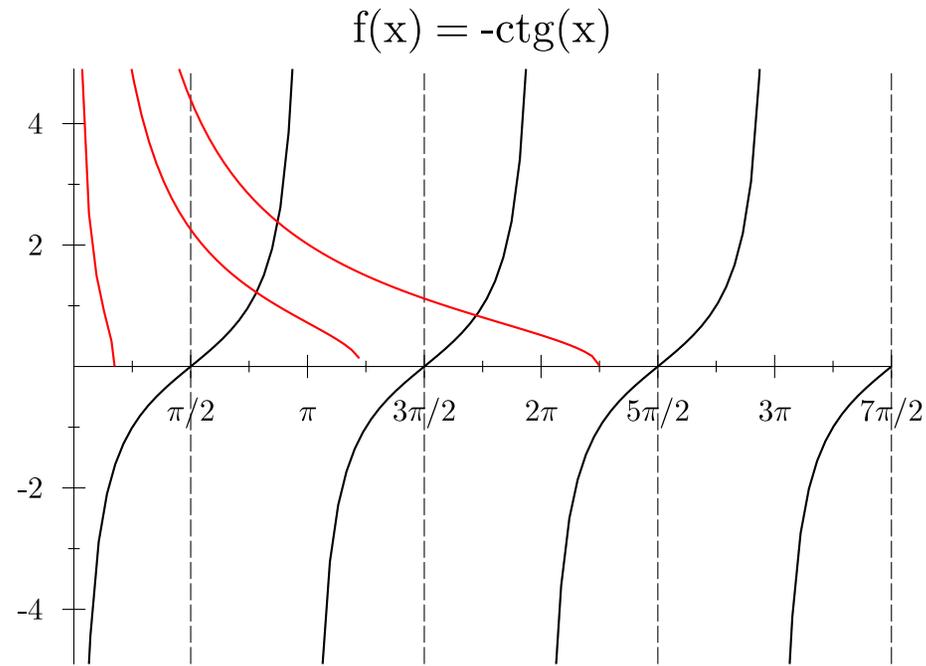


Рис. 5: Графическое решение уравнения аналога (116) для антисимметричных состояний, см. Задачу 26. Красные линии отвечают правой части при различных значениях  $k_{max}$  отсутствию антисимметричных уровней, а также наличию в яме одного и двух антисимметричных уровней соответственно.

### 4.3 Гармонический осциллятор.

Гамильтониан гармонического осциллятора имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{x}^2}{2} \quad (119)$$

Удобно ввести безразмерные переменные

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega_0}, \quad \hat{\xi} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \hat{x} = \frac{\hat{x}}{x_0}, \quad \hat{\eta} = \sqrt{\frac{1}{m\omega_0\hbar}} \hat{p} = \frac{\hat{p}}{p_0} \quad (120)$$

$$[\hat{\eta}, \hat{\xi}] = -i \quad (121)$$

в которых гамильтониан принимает вид (в координатном представлении):

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega_0}{2} (\hat{\eta}^2 + \hat{\xi}^2) = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right)$$

Стационарное уравнение Шредингера сводится к линейному обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\hat{H}\psi = E\psi \implies \left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \psi = 2\varepsilon\psi$$

Подставляя в это уравнение  $\psi(\xi) = \exp(-\xi^2/2)\varphi(\xi)$  получим уравнение

$$\varphi'' - 2\xi\varphi' + (2\varepsilon - 1)\varphi = \varphi'' - 2\xi\varphi' + 2n\varphi = 0$$

решением которого являются полиномы Эрмита  $H_n(\xi)$ ,  $n = 0, 1, \dots$ . В результате уровни и волновые функции осциллятора

$$E_n = \hbar\omega_0\varepsilon = \hbar\omega_0(n + 1/2)$$

$$\Psi_n(\xi) = C_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad C_n = \left( \frac{m\omega_0}{\hbar\pi} \right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2}$$

Для трех низших состояний:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0; \quad \Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0}\right) \quad (122)$$

$$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_0; \quad \Psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}} \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{2x}{\sqrt{\hbar/m\omega_0}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0}\right)$$

$$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega_0; \quad \Psi_2(x) = \frac{1}{2\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}} \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{4x^2}{\hbar/m\omega_0} - 2\right) \exp\left(\frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0}\right)$$

Степень полинома определяет число нулей волновой функции и равна номеру состояния.

В одномерном случае для произвольного потенциала справедлива т.н. **осцилляторная теорема**:

**Задача 28** Доказать, что в одномерном случае для произвольного потенциала число нулей волновой функции равно  $n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$  – номер состояния.

Доказательство: Для частных случаев — осциллятора и прямоугольной ямы это видно явным образом. Представим теперь, что мы непрерывно деформируем потенциал от гармонического осциллятора к любому заданному  $U(x)$ . Этот процесс не может привести к смене порядка следования уровней, т.к. для этого необходимо, чтобы в какой-то момент энергии двух уровней *совпали*. Это невозможно (см. Задачу (24)), что и доказывает утверждение в общем случае.  $\square$

Отметим также, что энергия наименьшего состояния гармонического осциллятора  $E_0 > 0$  даже в наименьшем состоянии, *в отличие* от классического осциллятора, квантовый осциллятор испытывает т.н. *нулевые колебания*. Их наличие связано с соотношением неопределенностей: хотя пространственная локализация частицы вблизи минимума потенциала понижает ее потенциальную энергию  $\langle U \rangle \sim m\omega^2 (\Delta x)^2 / 2$ , сопутствующий разброс импульсов  $\Delta p \sim \hbar / \Delta x$  приводит к наличию у частицы кинетической энергии  $K \sim (\hbar / \Delta x)^2 / 2m$ , а наименьшее состояние отвечает минимуму полной энергии.

**Задача 29** Используя соотношение неопределенностей, оценить энергию основного состояния одномерного гармонического осциллятора.

Решение: Пусть размер волновой функции основного состояния равен  $\Delta x$ , тогда для оценки потенциальной энергии имеем  $\langle U \rangle \sim \frac{m\omega_0^2(\Delta x)^2}{2}$ . Из соотношения неопределенностей  $\Delta p \sim \hbar / \Delta x$ , и соответствующая кинетическая энергия  $\langle K \rangle \sim \frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2}$ . В основном состоянии полная энергия должна быть

минимальна:

$$\frac{d}{d\Delta x} \langle E \rangle = \frac{d}{d\Delta x} (\langle U \rangle + \langle K \rangle) = m\omega_0^2 \Delta x - \frac{\hbar^2}{m(\Delta x)^3} = 0$$

Отсюда  $(\Delta x)^2 = (\hbar/m\omega_0)^2$ , и полная энергия  $\langle E \rangle \sim \hbar\omega_0$ . Разумеется, воспроизведение *численного* коэффициента лежит за пределами точности нашей оценки. □

## 4.4 Гармонический осциллятор в представлении чисел заполнения.

### 4.4.1 Операторы рождения и уничтожения, энергетический спектр и стационарные состояния.

Запишем гамильтониан гармонического осциллятора (119) в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (123)$$

где введены *операторы уничтожения и рождения* элементарных возбуждений, определенные как

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \hat{x} + i \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_0 m}} \hat{p} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\xi} + i\hat{\eta}), \quad (124)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \hat{x} - i \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_0 m}} \hat{p} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\xi} - i\hat{\eta}), \quad (125)$$

и коммутатор которых равен

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (126)$$

Эти операторы имеют ряд полезных свойств, существенно упрощающих описание квантового гармонического осциллятора.

**Упражнение 2** Прямым вычислением коммутатора, используя (124) и (125), доказать (126).

Ниже мы увидим, как, зная хотя бы одно стационарное состояние осциллятора, построить все остальные.

Рассмотрим некоторое стационарное состояние  $|n\rangle$ , являющееся собственным состоянием гамильтониана:  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ . Действие оператора  $\hat{a}$  переводит это состояние в некоторое новое состояние  $|\Phi\rangle = \hat{a}|n\rangle$ . Покажем, что новое состояние также является *собственным* состоянием гамильтониана с энергией  $(E_n - \hbar\omega_0)$ . Действительно, действуя на него оператором Гамильтона, получим:

$$\hat{H}|\Phi\rangle = \hat{H}\hat{a}|n\rangle = \left( [\hat{H}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{H} \right) |n\rangle \quad (127)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Phi\rangle &= \hat{H}\hat{a}|n\rangle = \left( [\hat{H}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{H} \right) |n\rangle \\ &= (-\hbar\omega_0\hat{a} + \hat{a}E_n) |n\rangle = (E_n - \hbar\omega_0) |\Phi\rangle. \end{aligned} \quad (128)$$

Другими словами, оператор  $\hat{a}$  понижает энергию квантового состояния на квант энергии  $\hbar\omega_0$ , поэтому он и называется *понижающим* оператором.

Аналогично можно показать, что оператор  $\hat{a}^+$  увеличивает энергию на  $\hbar\omega_0$ :

$$\hat{H} (\hat{a}^+ |n\rangle) = (E_n + \hbar\omega_0) (\hat{a}^+ |n\rangle)$$

и называется, соответственно, ***повышающим оператором***.

Таким образом, имея в руках хотя бы одно стационарное квантовое состояние, мы можем из него построить все остальные. В качестве такого удобнее всего начинать с построения наинизшего — *основного* состояния осциллятора.

Поскольку энергия осциллятора ограничена снизу (*по меньшей мере*, она положительна!), должно существовать наинизшее состояние  $|0\rangle$ , дальнейшее понижение энергии которого невозможно — и чтобы процесс “понижения” прервался, необходимо условие

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (129)$$

Такое состояние называется *основным* или *вакуумным* состоянием.

#### 4.4.2 Волновая функция основного состояния в координатном представлении.

Записывая условие (129) в координатном представлении, получим уравнение на *волновую функцию основного состояния*

$$\hat{a}\Psi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + i\hat{\eta})\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\Psi_0(\xi) = 0. \quad (130)$$

Единственное решение этого дифференциального уравнения *первого порядка*

$$\Psi_0(\xi) = C \cdot \exp(-\xi^2/2), \quad (131)$$

где нормировка определяется условием  $\int dx (\Psi_0(\xi = x/x_0))^2 = x_0 C^2 \sqrt{\pi} = 1$ , откуда следует  $C = \left(\pi^{\frac{1}{2}} x_0\right)^{-\frac{1}{2}} = (m\omega_0/\hbar\pi)^{1/4}$ .

### 4.4.3 Построение произвольного стационарного состояния.

Действуя на вектор основного состояния  $|0\rangle$  *повышающим* оператором  $\hat{a}^+$ , можно построить весь набор векторов квантовых состояний

$$|\Phi_n\rangle = (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (132)$$

*с эквидистантным* спектром собственных энергий

$$E_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (133)$$

Поскольку все элементарные возбуждения имеют энергию  $\hbar\omega_0$ , можно определить **оператор числа элементарных возбуждений**

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (134)$$

Вектора  $\{|\Phi_n\rangle\}$  хотя и образуют ортогональный базис, пока еще не отнормированы. Квадрат “длины”

$$\langle\Phi_n|\Phi_n\rangle = \langle 0| (\hat{a})^n (\hat{a}^+)^n |0\rangle = \langle 0| \underbrace{\hat{a}\hat{a}\dots\hat{a}}_n \underbrace{\hat{a}^+\hat{a}^+\dots\hat{a}^+}_n |0\rangle.$$

Переставляя крайний правый оператор  $\hat{a}$  с  $n$  операторами  $\hat{a}^+$ , получим

$$\begin{aligned} \langle 0| \underbrace{\hat{a}\hat{a}\dots\hat{a}}_n \underbrace{\hat{a}^+\hat{a}^+\dots\hat{a}^+}_n |0\rangle &= n \langle 0| \underbrace{\hat{a}\hat{a}\dots\hat{a}}_{n-1} \underbrace{\hat{a}^+\hat{a}^+\dots\hat{a}^+}_{n-1} |0\rangle \\ &+ \langle 0| \underbrace{\hat{a}\hat{a}\dots\hat{a}}_{n-1} \underbrace{\hat{a}^+\hat{a}^+\dots\hat{a}^+}_n \hat{a} |0\rangle \end{aligned}$$

Последнее слагаемое исчезает, т.к.  $\hat{a}|0\rangle = 0$ , и мы получаем рекуррентное соотношение

$$\langle\Phi_n|\Phi_n\rangle = n \langle\Phi_{n-1}|\Phi_{n-1}\rangle,$$

откуда  $\langle\Phi_n|\Phi_n\rangle = n! \langle 0|0\rangle = n!$ .

Окончательно, для нормированного вектора состояния получим

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (135)$$

В координатном представлении легко получить волновые функции стационарных состояний, их нормировку

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega_0}{\hbar\pi}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad (136)$$

где  $\xi = x/x_0$ , а также выразить полиномы Эрмита через производящую функцию  $\varphi = e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ , с точностью до нормировки совпадающую с волновой функцией основного состояния:

$$H_n(\xi) = e^{\frac{1}{2}\xi^2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (137)$$

однако, как легко видеть (и ниже мы убедимся в этом !) исполь-

зование понижающих и повышающих операторов выглядит более простым и удобным.

#### 4.4.4 Вычисление матричных элементов физических величин с использованием операторов $\hat{a}$ и $\hat{a}^+$

Выражение операторов физических величин через  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$ :

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (138)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{m\hbar\omega_0} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (139)$$

Легко вычислить результат действия операторов  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$  на нормированные стационарные состояния

$$\langle n-1 | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} \implies \hat{a} \Psi_n(x) = \sqrt{n} \Psi_{n-1}(x) \quad (140)$$

$$\langle n+1 | \hat{a}^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} \implies \hat{a}^+ \Psi_n(x) = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}(x) \quad (141)$$

Соответственно в стационарном состоянии  $\langle n | \hat{p} | n \rangle = \langle n | \hat{x} | n \rangle = 0$ , что легко ожидать ввиду симметрии гармонического осциллятора по отношению к отражению координат  $x \rightarrow -x$ .

Для произвольной операторной функции  $f(\hat{p}, \hat{x})$  следует представить ее в виде ряда Тэйлора по степеням  $\hat{p}$  и  $\hat{x}$ , затем выразить  $\hat{p}$  и  $\hat{x}$  через операторы  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$ , матричные элементы которых известны (140), (141).

**Задача 30** Используя связь (138),(139) операторов  $\hat{x}$  и  $\hat{p}$  с операторами  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^\dagger$

а) вычислить средние  $\langle x \rangle$  и  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle p \rangle$  и  $\langle p^2 \rangle$  для произвольного стационарного состояния  $|n\rangle$ .

б) вычислить  $\langle n | \hat{H} | n \rangle$  где  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2}$  — гамильтониан гармонического осциллятора.

в) найти соответствующее произведение неопределенностей для импульса и координаты.

Решение: Из (138),(139) и (140),(141) получим сразу  $\langle x \rangle = 0$  и  $\langle p \rangle = 0$ . Далее,  $\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \langle n | (\hat{a}^+ + \hat{a})^2 / 2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | ((\hat{a}^+)^2 + \hat{a}^2 + \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^+) | n \rangle$ . Из (140),(141) следует, что отличный от нуля вклад дают лишь два последних слагаемых (объяснить, почему (!)), откуда

$$\langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} ((\sqrt{n})^2 + (\sqrt{n+1})^2) = \frac{\hbar}{m\omega} (n + \frac{1}{2}) \quad (142)$$

Аналогично

$$\langle n | \hat{p}^2 | n \rangle = \frac{m\omega\hbar}{2} ((\sqrt{n})^2 + (\sqrt{n+1})^2) = m\omega\hbar(n + \frac{1}{2}) \quad (143)$$

Отсюда

$$\langle n | \hat{H} | n \rangle = \langle n | \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} | n \rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (144)$$

Наконец,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle = \hbar^2(n + \frac{1}{2})^2 \quad (145)$$

(сравните с (150)!) □

#### 4.4.5 Когерентные состояния и классический предел.

Изучим теперь *собственное состояние оператора уничтожения*:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle, \quad (146)$$

которое называется *когерентным состоянием*.

В координатном представлении решение этого уравнения

$$\Psi_\alpha(x) = c(\alpha) \cdot \Psi_0 \left( x - \sqrt{2\hbar/m\omega_0} \cdot \alpha \right), \quad (147)$$

где  $\Psi_0(x)$  волновая функция основного состояния (122),(131),  $c(\alpha)$  – нормировочный множитель:

$$\begin{aligned} 1 &= \int dx |\Psi_\alpha(x)|^2 \\ &= \int dx |c(\alpha)|^2 \left( \frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{(x - \sqrt{2\hbar/m\omega_0} \cdot \text{Re } \alpha)^2}{\hbar/m\omega_0} + 2(\text{Im } \alpha)^2 \right) \\ c(\alpha) &= \exp \left( -(\text{Im } \alpha)^2 \right) \end{aligned}$$

Легко видеть, что при  $\alpha = 0$  когерентное состояние совпадает с основным состоянием, а при всех остальных  $\alpha$  выражается через неё же *простым сдвигом* её аргумента в комплексной плоскости.

Явный вид (147) и определение (146) позволяют легко вычислить пространственные характеристики когерентного состояния. Прежде всего очевидно  $\langle \hat{a} \rangle = \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle = \alpha$ , а также  $\langle \hat{a}^+ \rangle = \langle \alpha | \hat{a}^+ | \alpha \rangle = \alpha^*$ , откуда

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\langle \hat{a} \rangle + \langle \hat{a}^+ \rangle) = \sqrt{2}x_0 \operatorname{Re} \alpha, \quad (148)$$

$$\langle p \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega_0}{2}} (\langle \hat{a} \rangle - \langle \hat{a}^+ \rangle) = \sqrt{2}p_0 \operatorname{Im} \alpha, \quad (149)$$

а также

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega_0} \langle (\hat{a} + \hat{a}^+)^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega_0} \langle \hat{a}^2 + (\hat{a}^+)^2 + 2\hat{a}^+\hat{a} + 1 \rangle = \\ &= \frac{2\hbar}{m\omega_0} (\operatorname{Re} \alpha)^2 + \frac{\hbar}{2m\omega_0} = \langle x \rangle^2 + \frac{1}{2}x_0^2 \\ \langle p^2 \rangle &= -\frac{\hbar m\omega_0}{2} \langle (\hat{a} - \hat{a}^+)^2 \rangle = -\frac{\hbar m\omega_0}{2} \langle \hat{a}^2 + (\hat{a}^+)^2 - 2\hat{a}^+\hat{a} - 1 \rangle = \\ &= 2\hbar m\omega_0 (\operatorname{Im} \alpha)^2 + \frac{\hbar m\omega_0}{2} = \langle p \rangle^2 + \frac{1}{2}p_0^2\end{aligned}$$

Средние дисперсии координаты и импульса

$$\begin{aligned}\langle (\Delta x)^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{2}x_0^2 \\ \langle (\Delta p)^2 \rangle &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{1}{2}p_0^2\end{aligned}$$

превращают соотношение неопределенностей из неравенства в

равенство (сравните с (145)!):

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{1}{4} x_0^2 p_0^2 = \frac{1}{4} \hbar^2, \quad (150)$$

Заметим, что

произведение неопределенностей в когерентном состоянии не зависит от  $\alpha$ , и **принимает минимально возможное значение**, такое же как и в основном состоянии.

Средняя энергия в когерентном состоянии растет с  $|\alpha|$ :

$$\langle E \rangle = \hbar \omega_0 \left( |\alpha|^2 + \frac{1}{2} \right) \quad (151)$$

Распределение по энергиям дается разложением когерентного

состояния по стационарным состояниям:

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (152)$$

$$w_\alpha(n) = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2} = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}$$

и описывается распределением Пуассона.

Дисперсия распределения по  $n$  растет с  $\langle n \rangle$  (с ростом средней энергии когерентного состояния):  $\langle (\Delta n)^2 \rangle = |\alpha|^2 = \langle n \rangle$ , однако относительные флуктуации энергии убывают с  $\langle n \rangle$  как

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} = \frac{1}{|\alpha|} \ll 1, \quad \text{при } |\alpha| \gg 1 \quad (153)$$

#### 4.4.6 Эволюция когерентного состояния во времени.

Весьма интересный смысл параметра  $\alpha$  проявляется, если рассмотреть эволюцию когерентного состояния во времени. Разложение по стационарным состояниям дает

$$\begin{aligned} |\alpha(t)\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n e^{-iE_n t/\hbar}}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 - i\frac{\omega_0 t}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega_0 t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-i\frac{\omega_0 t}{2}} |\alpha \rightarrow \alpha e^{-i\omega_0 t}\rangle \end{aligned} \tag{154}$$

Таким образом, эволюция по времени сводится к вращению фазы параметра  $\alpha \rightarrow \alpha e^{-i\omega_0 t}$ .

Фактически рассматриваемое состояние называется когерентным потому, что оно является состоянием с *определенной фазой* колебания. В частности, подставляя в (149)  $\alpha(t)$ , получаем

$$\begin{aligned}\langle x(t) \rangle &= \sqrt{2}x_0 \operatorname{Re} \alpha(t) = \sqrt{2}x_0 |\alpha| \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ \langle p(t) \rangle &= \sqrt{2}p_0 \operatorname{Im} \alpha(t) = -\sqrt{2}p_0 |\alpha| \sin(\omega_0 t + \varphi),\end{aligned}$$

поведение средних координаты и импульса совпадает с классическим. Поскольку дисперсии импульса и координаты не зависят от  $\alpha$  и, соответственно, от времени, размер волнового пакета не меняется – в когерентном состоянии волновая функция не "расплывается". По этим причинам когерентные состояния являются наиболее подходящим представлением для описания поведения гармонического осциллятора в *классическом пределе*.

**Задача 31** Вывести разложение (152).

Решение: Записывая  $|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$  и применяя (146), получим

$$\alpha |\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha c_n |n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{n} |n-1\rangle$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых векторах состояний, имеем  $c_{n+1} = \alpha c_n / \sqrt{n+1}$  откуда  $c_n = c_0 \alpha^n / \sqrt{n!}$ . Осталось лишь вычислить нормировку:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | \frac{(\alpha^*)^n \alpha^n}{n!} | n \rangle = |c_0|^2 \exp(|\alpha|^2) \\ c_0 &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \end{aligned}$$

□

## 4.5 Движение частиц в периодическом потенциале

До сих пор мы рассматривали случай, когда движение частицы локализовано одиночным притягивающим центром — так называемой *потенциальной ямой*. В принципе, таких центров может быть и не один — потенциальная энергия может иметь несколько минимумов.

В классической механике частица, захваченная полем одного из таких центров, остается вблизи него навсегда. В квантовой механике — это совсем не так. Начнем с простейшей задачи, описывающей два одинаковых притягивающих центра, расположенных на расстоянии  $a$  друг от друга.

### 4.5.1 Случай двух потенциальных ям.

**Задача 32** Найти связанные состояния в потенциале  $U(x) = -G \cdot (\delta(x - a/2) + \delta(x + a/2))$ .

Решение: Данный потенциал симметричен:  $U(x) = U(-x)$ , поэтому стационарные решения (собственные функции гамильтониана) должны обладать определенной симметрией:  $\psi(x) = \pm\psi(-x)$ .

(а) Симметричное решение  $\psi(x) = \psi(-x)$ .

$$\psi_1(x) = c_1 \cosh(\kappa x), \quad (0 \leq x \leq a/2); \quad (155)$$

$$\psi_2(x) = c_2 \exp(-\kappa x), \quad (x \geq a/2), \quad (156)$$

где  $\kappa = \sqrt{2m|E|}$ .

$$c_2 \exp(-\kappa a/2) - c_1 \cosh(\kappa a/2) = 0,$$

$$\kappa(-c_2 \exp(-\kappa a/2) - c_1 \sinh(\kappa a/2)) = -2\kappa_0 c_1 \cosh(\kappa a/2),$$

где во втором уравнении использовано условие сшивки для производной волновой функции на  $\delta$ -функциональном потенциале  $U(x) = -G\delta(x)$ :

$$\psi'(+0) - \psi'(-0) = -\frac{2mG}{\hbar^2}\psi(0) = -2\kappa_0\psi(0), \quad \kappa_0 \equiv \frac{mG}{\hbar^2}. \quad (157)$$

поделив второе уравнение на  $\kappa$  и складывая вместе, получим уравнение на  $\kappa$

$$\exp(\kappa a/2) = 2 \frac{\kappa_0}{\kappa} \cosh(\kappa a/2). \quad (158)$$

откуда

$$\left( \frac{\kappa}{\kappa_0} - 1 \right) = \exp(-\kappa a) \quad (159)$$

При  $\kappa a \gg 1$  правая часть мала. В нулевом приближении имеем  $\kappa^{(0)} = \kappa_0$ , т.е. результат, совпадающий с результатом для одиночной ямы. В следующем приближении  $\kappa = \kappa^{(0)} + \kappa^{(1)}$ :

$$\kappa^{(1)} = \kappa_0 \exp(-\kappa_0 a) \quad (160)$$

(б) Для антисимметричного решения в том же приближении вместо (158) легко получить

$$\exp(\kappa a/2) = 2 \frac{\kappa_0}{\kappa} \sinh(\kappa a/2). \quad (161)$$

откуда

$$\left( \frac{\kappa}{\kappa_0} - 1 \right) = -\exp(-\kappa a) \quad (162)$$

что в пределе  $\kappa a \gg 1$  дает  $\kappa \approx \kappa_0 - \kappa_0 \exp(-\kappa_0 a)$

□

При достаточном взаимном удалении ям  $\kappa a \gg 1$  их влияние друг на друга экспоненциально мало, и волновые функции симметричного и антисимметричного состояния могут быть представлены в виде суперпозиции решений для одиночной ямы:

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi^{(1)}(x - a/2) \pm \psi^{(1)}(x + a/2) \right) \quad (163)$$

где

$$\psi^{(1)}(x) = \frac{\exp(-\kappa_0|x|)}{\sqrt{\kappa_0}}$$

волновая функция одиночной ямы (117).

В этом же приближении соответствующая энергия для симметричного и антисимметричного состояния

$$E_{\pm} = -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2 (1 \pm \exp(-\kappa_0 a))^2}{2m} \quad (164)$$

**Задача 33** Пусть в начальном состоянии частица локализована в одной из ям (в правой яме). Как зависит от времени вероятность найти частицу в другой - левой яме?

Решение: Начальное состояние (при  $t = 0$ ) можно представить

$$\begin{aligned}\psi(x, t = 0) &= \psi^{(1)}(x - a/2) = \\ &= \frac{1}{2}(\psi_+(x) + \psi_-).\end{aligned}$$

При  $t > 0$  каждое из слагаемых умножается на зависящий от времени множитель

$$\psi_{\pm}(x, t) = \psi_{\pm}(x)e^{-iE_{\pm}t/\hbar}$$

Подставляя временную зависимость, получим

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_+(x)e^{-iE_+t/\hbar} + \psi_-e^{-iE_-t/\hbar} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_+(x)e^{-i\Delta Et/2\hbar} + \psi_-e^{i\Delta Et/2\hbar} \right) e^{-i\bar{E}t/\hbar} \\ &= \left[ \psi^{(1)}(x - a/2) \cos(\Delta Et/2\hbar) + -i\psi^{(1)}(x + a/2) \sin(\Delta Et/2\hbar) \right] e^{-i\bar{E}t/\hbar}\end{aligned}$$

Здесь  $\Delta E = (E_+ - E_-)$ ,  $\bar{E} = (E_+ + E_-)/2$ . Вероятность обнаружить ча-

стицу в левой яме

$$w(x) = |\psi^{(1)}(x + a/2)|^2 \sin^2(\Delta E \cdot t/2\hbar)$$

□

**Задача 34** При каком расстоянии  $a$  между ямами антисимметричное связанное состояние исчезнет?

Решение: Запишем (161) в виде

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} - 1 = -\exp(-\kappa a) = -1 + \kappa a - \frac{(\kappa a)^2}{2} + \dots \quad (165)$$

разлагая экспоненту (полагая  $\kappa a \ll 1$ ) до 2го порядка по  $\kappa a$ , откуда, поделив на  $\kappa/\kappa_0$  имеем

$$1 = \lim_{\kappa a \rightarrow 0} \left( \kappa_0 a - \frac{(\kappa a)(\kappa_0 a)}{2} \right) = \kappa_0 a$$

откуда решение

$$a \leq \frac{1}{\kappa_0} \quad (166)$$

□

## 4.5.2 Одномерная модель кристалла – “гребенка Дирака”

Рассмотрим теперь простейшую модель потенциала одномерной решетки с периодом  $a$ :

$$U(x) = -G \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \quad (167)$$

(т.н. “гребенку Дирака”).

Очевидно, что данный потенциал, гамильтониан системы, как и соответствующее им уравнение Шредингера не меняются при сдвиге координат на любое произвольное число  $n$  периодов решетки:

$$\hat{Q}(na)U(x) = U(x + na) = U(x), \quad (168)$$

где явный вид оператора сдвига в координатном пространстве на расстояние  $\Delta$  определен как

$$\hat{Q}(\Delta) = \exp(i\hat{p}\Delta/\hbar) \quad (169)$$

Гамильтониан задачи явным образом коммутирует с оператором сдвига  $\hat{Q}(an)$ , поэтому гамильтониан и оператор сдвига могут быть одновременно приведены к диагональной форме.

Соответственно

стационарные решения – собственные состояния гамильтониана при сдвиге на период должны переходить сами в себя, с точностью до некоторого фазового множителя (который и является *собственным значением* оператора сдвига на период !)

$$\hat{Q}(a)\psi(x) = \psi(x' = x + a) = \psi(x)e^{iqa}, \quad (170)$$

где  $q$  – некоторое число, смысл которого прояснится ниже.

**Это утверждение называется *теоремой Блоха*.**

В таком случае, рассматривая в каждой ячейке  $na \leq x \leq (n+1)a$  свою волновую функцию  $\psi_n(x)$ , мы видим, что все они могут быть выражены через одну и ту же, взятую, например, в ячейке с номером  $n = 0$ .

$$\psi_n(x) = \psi_0(x - na)e^{iqan}, \quad (na \leq x \leq (n+1)a) \quad (171)$$

Запишем условия сшивки волновых функций и их производных на границе ячейки  $x = a$  для смежных функций  $\psi_1(x)$  и  $\psi_0(x)$ :

$$\begin{cases} \psi_1(a) - \psi_0(a) = \psi_0(0)e^{iqa} - \psi_0(a) = 0 \\ \psi'_1(a) - \psi'_0(a) = \psi'_0(0)e^{iqa} - \psi'_0(a) = -2\kappa_0\psi_0(a), \end{cases} \quad (172)$$

где также использовано условие для сшивки производной волновой функции на  $\delta$ -функциональном потенциале (157). Подставляя общее решение для волновой функции

$$\psi_0(x) = c_1e^{\kappa x} + c_2e^{-\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar, \quad (173)$$

где  $E < 0$  – энергия искомого состояния.

Полученная *однородная* система для  $c_1$  и  $c_2$  имеет вид уравнений

$$\begin{cases} c_1(e^{iqa} - e^{\kappa a}) + c_2(e^{iqa} - e^{-\kappa a}) = 0 \\ c_1[\kappa(e^{iqa} - e^{\kappa a}) + 2\kappa_0 e^{iqa}] + c_2[-\kappa(e^{iqa} - e^{-\kappa a}) + 2\kappa_0 e^{iqa}] = 0 \end{cases} \quad (174)$$

Система однородных уравнений с нулевой правой частью имеет решение при условии, что ее детерминант равен нулю.

Вычисление детерминанта дает

$$-2\kappa [e^{2iqa} - e^{iqa} (e^{\kappa a} + e^{-\kappa a}) + 1] - 2\kappa_0 (e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}) e^{iqa} = 0. \quad (175)$$

Деля на  $e^{iqa}$ , приходим к уравнению

$$\cos(qa) = \cosh(\kappa a) - \frac{\kappa_0}{\kappa} \sinh(\kappa a) \quad (176)$$

В случае, когда расстояние между ямами велико,  $\kappa_0 a \gg 1$ ,

$$\cosh(\kappa a) - \frac{\kappa_0}{\kappa} \sinh(\kappa a) \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\kappa_0}{\kappa}\right) e^{\kappa a} \quad (177)$$

Ищем приближенное решение в виде  $\kappa = \kappa_0 + \delta\kappa$ , где  $\delta\kappa \ll \kappa_0$ , тогда добавка

$$\delta\kappa \approx 2\kappa_0 e^{-\kappa a} \cos(qa) \quad (178)$$

является непрерывной функцией параметра  $q$  и множество ее значений принадлежит интервалу  $(-2\kappa_0 e^{-\kappa a}, 2\kappa_0 e^{-\kappa a})$ , а соответствующий спектр энергий в периодическом потенциале образует зону:

$$E(q) = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \approx -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} (1 + 4e^{-\kappa a} \cos(qa)) \quad (179)$$

Величина  $q$  называется **квазиимпульсом**. Разлагая энергию  $E(q)$  вблизи “дна” зоны ( $q = 0$ ), имеем

$$E(q) \approx -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} (1 + 4e^{-\kappa a}) + 2\frac{\hbar^2 \kappa_0^2 a^2}{m} e^{-\kappa a} \frac{q^2}{2} = E(0) + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad (180)$$

Величина  $m^* = m \cdot \frac{e^{\kappa a}}{2\kappa_0^2 a^2}$  есть **эффективная масса** квантовой частицы при распространении ее в периодическом поле. В случае, когда  $\kappa_0 a \gg 1$ , она экспоненциально велика!

Напротив, *скорость* движения квантовой частицы, движущейся в таком периодическом поле экспоненциально мала:

$$v_{eff} = \frac{\partial E(q)}{\partial \hbar q} = \frac{\hbar q}{m^*}. \quad (181)$$

Отметим, что несмотря на наличие периодического потенциала квантовая частица распространяется в нем в нем без торможения!

## 5 Матричный метод Гейзенберга

### 5.1 Формальное решение уравнения Шредингера

Запишем уравнение Шредингера в общем виде, без привязки к какому-либо конкретному представлению, для вектора квантового состояния  $|\Psi(t)\rangle$ :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle = \hat{H}|\Psi(t)\rangle \quad (182)$$

Решение этого уравнения для вектора квантового состояния в произвольный момент времени может быть выражено через вектор начального состояния

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\Psi(0)\rangle \quad (183)$$

где оператор  $\hat{U}(t)$  называется *оператором эволюции*.

*Оператор эволюции*  $\hat{U}(t)$  обладает свойством унитарности, т.к. вектор квантового состояния во все моменты времени нормирован на единицу:

$$1 = \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(0) | \Psi(0) \rangle = 1 \quad (184)$$

для любого  $|\Psi(t)\rangle$ , откуда  $\hat{U}^\dagger(t) \hat{U}(t) = 1$ .

Оператор эволюции удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \quad (185)$$

В случае когда гамильтониан  $\hat{H}$  явно от времени не зависит, формальное решение может быть представлено в виде

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\{-i\hat{H}t/\hbar\} |\Psi(0)\rangle \quad (186)$$

где  $|\Psi(0)\rangle$  – вектор квантового состояния в начальный момент времени

## 5.2 Представление Гейзенберга

Для оператора  $\hat{f}_S$  произвольной физической величины в традиционном подходе Шредингера среднее значение наблюдаемой может быть записано как <sup>10</sup>

$$\begin{aligned}\langle f(t) \rangle &= \langle \Psi(t) | \hat{f}_S | \Psi(t) \rangle \\ &= \langle \Psi(0) | \hat{U}^+(t) \hat{f}_S \hat{U}(t) | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(0) | \hat{f}_H(t) | \Psi(0) \rangle\end{aligned}$$

где зависящий от времени новый оператор

$$\hat{f}_H(t) = \hat{U}^+(t) \hat{f}_S \hat{U}(t) \quad (187)$$

позволяет найти среднее значение наблюдаемой при усреднении по *независящему от времени* квантовому вектору начального состояния системы.

---

<sup>10</sup>Здесь символ  $S$  помечает ранее использовавшиеся операторы в подходе Шредингера, а символ  $H$  помечает зависящие от времени вновь введенные операторы.

Таким образом,

в рамках такого подхода эволюция во времени переносится с векторов состояния на операторы. Такой подход называется *представлением Гейзенберга*.

Тем самым, в представлении Гейзенберга вся динамика описывается зависящими от времени операторами, а вектора квантового состояния определяют лишь начальное состояние системы.

Дифференцируя (187) по времени, получим уравнения движения для операторов

$$\begin{aligned}\dot{\hat{f}}(t) &= \hat{U}^+(t) \left[ \frac{\partial \hat{f}_S}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \left( \hat{H} \hat{f}_S - \hat{f}_S \hat{H} \right) \right] \hat{U}(t) \\ &= \frac{\partial \hat{f}_H(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}, \hat{f}_H(t) \right]\end{aligned}\tag{188}$$

где частная производная  $\frac{\partial \hat{f}_H(t)}{\partial t}$  определена как

$$\frac{\partial \hat{f}_H(t)}{\partial t} \equiv \hat{U}^+(t) \frac{\partial \hat{f}_S}{\partial t} \hat{U}(t)$$

Ниже мы продемонстрируем этот подход на примере задачи о гармоническом осцилляторе.

**Задача 35** Используя определение производной оператора (188) и решить задачу о гармоническом осцилляторе в операторном виде.

Решение: Гамильтониан гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{x}^2}{2}$$

Из (85), (86) имеем  $\dot{\hat{x}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hat{p}}{m}$ , и  $\ddot{\hat{x}} = \frac{1}{m} \dot{\hat{p}} = \frac{1}{m} \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}] = -\omega^2 \hat{x}$ .

Нетрудно убедиться, что получившемуся операторному уравнению

$$\ddot{\hat{x}} = -\omega^2 \hat{x} \quad (189)$$

удовлетворяет решение в виде  $\hat{x}(t) = \hat{A} \sin \omega t + \hat{B} \cos \omega t$ , где  $\hat{A}, \hat{B}$  — некоторые постоянные (не зависящие от времени) операторы, аналоги констант

интегрирования в задаче о классическом осцилляторе. Из условия  $\hat{x}(t = 0) = \hat{B} = \hat{x}_0$  — оператор начальной координаты. Аналогично для импульса  $\hat{p}(t = 0) = m\dot{\hat{x}}(t = 0) = m\omega\hat{A} = \hat{p}_0$  — оператор начального импульса. В результате решение принимает вид

$$\hat{x}(t) = \frac{1}{m\omega}\hat{p}_0 \sin \omega t + \hat{x}_0 \cos \omega t \quad (190)$$

напоминающий решение для осциллятора в классическом случае:

$$x(t) = \frac{1}{m\omega}p_0 \sin \omega t + x_0 \cos \omega t \quad (191)$$

где  $x_0, p_0$  — начальные значения координаты и импульса. □

## 6 Квазиклассическое приближение

### 6.1 Классический предел уравнения Шредингера. Связь с уравнениями классической динамики.

В классическом пределе удобно представить волновую функцию в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)| e^{\frac{i}{\hbar}\Theta(\vec{r}, t)} \quad (192)$$

Подстановка в уравнение Шредингера дает два уравнения: первое, определяющее зависимость фазы от времени

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{(\vec{\nabla} \Theta)^2}{2m} + U(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{|\Psi|} \nabla^2 |\Psi| = 0, \quad (193)$$

и второе — *уравнение непрерывности* — выражающее *закон сохранения вероятности*.

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div}\left(|\Psi|^2 \frac{\vec{\nabla}\Theta}{m}\right) = 0. \quad (194)$$

В *классическом* пределе  $\hbar = 0$  фаза переходит в классическое действие:  $\Theta(\vec{r}, t) \rightarrow S(\vec{r}, t)$ , а уравнение для нее — в уравнение Гамильтона-Якоби:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\vec{\nabla}S)^2}{2m} + U(\vec{r}, t) = 0. \quad (195)$$

причем

$$\vec{\nabla}S = \vec{p}, \quad -\frac{\partial S}{\partial t} = H. \quad (196)$$

Условие малости опущенного в (195) члена  $\frac{\hbar^2}{2m|\Psi|} \nabla^2 |\Psi|$  (см. 193) требует, чтобы длина волны  $\lambda = \hbar/p$  была мала по сравнению с характерным масштабом задачи  $l$ :  $\lambda \ll l$ .

Аналогичное требование накладывается в приближении геометрической оптики, где, как известно, распространение волн напоминает распространение частиц. В случае стационарных состояний (когда потенциал  $U(\vec{r}, t)$  не зависит от  $t$ ) зависимость фазы от времени становится тривиальной

$$\Theta(\vec{r}, t) = \Theta(\vec{r}) - Et$$

и соответствующие уравнения для модуля и фазы упрощаются:

$$\frac{(\vec{\nabla}\Theta)^2}{2m} + U(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{|\Psi|} \nabla^2 |\Psi| = E$$

$$\operatorname{div}\left(|\Psi|^2 \frac{\vec{\nabla}\Theta}{m}\right) = 0$$

В оптике это соответствует распространению в среде монохроматического излучения; в классическом пределе фаза  $\Theta(\vec{r})$  переходит в т.н. “укороченное” действие  $S(\vec{r})$ , зависящее лишь от координат.

## 6.2 Приближение ВКБ для стационарных состояний.

Для стационарных состояний Вентцелем, Крамерсом и Бриллюэном (ВКБ) было развито эффективное приближение для описания квантовых эффектов в квазиклассическом пределе в *одномерном* случае. Запишем (193),(194) в виде

$$\left(\frac{d\Theta}{dx}\right)^2 - \hbar^2 \frac{1}{|\Psi|} \frac{d^2 |\Psi|}{dx^2} = 2m [E - U(x)] = p^2(x), \quad (197)$$

$$\frac{d}{dx} \left( |\Psi|^2 \frac{d\Theta}{dx} \right) = 0. \quad (198)$$

Квазиклассическое решение ВКБ для этих уравнений вдали от классических точек поворота ( $p^2(x) > 0$  в рассматриваемой области  $x$ ) имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} \quad (199)$$

Первое уравнение (197) определяет зависимость фазы от координат, второе (198) — предэкспоненциальный множитель. В первом уравнении (197) ВКБ пренебрегли слагаемым  $O(\hbar^2)$ , что ограничивает применимость решения (199) условием

$$\hbar^2 \frac{1}{|\Psi|} \frac{d^2 |\Psi|}{dx^2} \ll p^2(x), \quad |\Psi| = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \implies \hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{p(x)} \right| = \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1 \quad (200)$$

т.е. изменение длины волны  $\Delta\lambda$  на расстояниях порядка длины волны  $\lambda$  должно быть мало.

Это приближение эквивалентно приближению **геометрической оптики**, предполагающей, что изменение коэффициента преломления (и соответствующее ему изменение длины волны) на размерах порядка длины волны *относительно мало*.

### 6.2.1 Движение волнового пакета в квазиклассическом пределе.

В общем случае распространение квазиклассической частицы описывается суперпозицией решений (199), составляющих *волновой пакет*

$$\Psi(x, t) = \int dE f(E - E_0) \frac{1}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

Функция профиля  $f(E - E_0)$  является относительно медленно меняющейся — по сравнению с быстро осциллирующими составляющими пакета, которые гасят друг друга, за исключением окрестности вблизи *центра* пакета — точки, где фаза *стационарна*<sup>11</sup>:

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{i}{\hbar} \int^x p(x'; E) dx' - Et \right) = 0$$

---

<sup>11</sup>В математической физике подобный прием для оценки интеграла от быстроосциллирующей функции называется *методом стационарной фазы*

Расписывание этого условия дает

$$\begin{aligned} 0 &= \int^x \frac{\partial}{\partial E} p(x'; E) dx' - t = \\ &= \sqrt{\frac{m}{2}} \int^x \frac{dx'}{\sqrt{E - U(x')}} - t, \end{aligned}$$

откуда видно, что центр пакета движется по *классической траектории*, задаваемой уравнением

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \int^x \frac{dx'}{\sqrt{E - U(x')}}$$

### 6.3 ВКБ-решения при наличии классических точек поворота.

В классически недоступных областях ( $p^2(x) < 0$ ) амплитуда волновой функции быстро (экспоненциально) затухает, тогда как фаза  $\Theta$  постоянна. Полагая  $\Theta = 0$ , из (197) имеем

$$\frac{d^2 |\Psi|}{dx^2} - \frac{\kappa^2(x)}{\hbar^2} |\Psi| = 0, \kappa^2(x) \equiv -p^2(x).$$

Решение этого уравнения, включающее поправку первого порядка по  $\hbar$ :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} \quad (201)$$

с условием применимости, аналогичным (200):

$$\hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\kappa(x)} \right| \ll 1 \quad (202)$$

Общее решение ведет себя как

$$\Psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} + \frac{B}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} \quad (203)$$

в классически доступной области ( $p^2(x) > 0$ ), и

$$\Psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} + \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} \quad (204)$$

в классически недоступной области ( $p^2(x) < 0$ ).

Легко видеть, что вблизи классической точки поворота  $p^2(x) = 0$ , разделяющей эти области, данное решение *неприменимо*, т.к. оно обращается в бесконечность с одновременным нарушением условий применимости (200) и (202). Тем самым,

*прямая сшивка* решений (203) и (204), подразумевающая непрерывность и волновой функции, и ее производной, в данном случае *невозможна*.

Фактически нашей задачей является найти связь между парой коэффициентов  $A, B$  в классически доступной области с соответствующей парой  $C, D$  в классически недоступной области. Нам достаточно получить два любых линейно независимых соотношения, связывающих эти пары — решение любой задачи должно выражаться через линейную комбинацию полученных таким образом решений.

Следует заметить, что нарушение условий применимости (200) и (202) связано исключительно с обращением импульса  $p(x)$  в нуль в классической точке поворота:  $p(x)|_{x=a} = 0$ . Поэтому, если потенциал  $U(x)$  вблизи точки поворота  $x = a$  особенностей не имеет, то можно попытаться эту точку обойти, выходя в *комплексную плоскость* координаты  $x$ , где все полученные решения остаются конечными.

Для определенности будем считать, что *классически доступная* область располагается *слева* от точки поворота:  $p^2(x) > 0$  при  $x < a$ , а *классически недоступная*, соответственно, *справа*:  $p^2(x) < 0$  при  $x > a$ .

Рассмотрим случай  $C = 0$ ,  $D \neq 0$  для решения в классически недоступной области ( $x > a$ ) и попытаемся найти соответствующие  $A$  и  $B$  для решения в классически доступной области ( $x < a$ ), продолжая функцию

$$\Psi(x) = \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} \quad (205)$$

*аналитически* в классически доступную область ( $x < a$ ).

С этой целью потенциал  $U(x)$  (который в самой точке поворота и ее окрестности аналитичен) разложим вблизи точки поворота  $x = a$ , ограничившись линейным приближением:

$$U(x) \simeq U(a) + U'(a)(x - a) = E + U'(a)(x - a),$$

где учтено, что в точке поворота  $U(a) = E$ . С данной точностью

$$\kappa(x) \simeq (U'(a))^{1/2} ((x - a))^{1/2} = (U'(a))^{1/2} \rho^{1/2} e^{i\frac{1}{2}\varphi},$$

где мы перешли к полярным переменным:  $(x - a) \equiv \rho e^{i\varphi}$ . В этих переменных

$$\int^x \kappa(x') dx' = \text{const} + \int_a^x \kappa(x') dx' = \text{const} + e^{i\frac{3}{2}\varphi} \int_0^\rho \kappa(\rho') d\rho'$$

Рассмотрим теперь поведение функции (205) при совершении обхода вокруг точки поворота по окружности  $\rho = \text{const}$  в *верхней полуплоскости* в направлении *против* часовой стрелки:

(а) при  $\varphi = \pi/3$  функция из экспоненциально затухающей превратится в осциллирующую, затем

(б) при  $\varphi = 2\pi/3$  в *экспоненциально большую* (экспоненциально растущую с  $\rho$ ), а затем

(в) при  $\varphi = \pi$  снова в осциллирующую

$$\Psi(x = a - \rho) = \frac{D e^{-i\pi/4}}{\sqrt{\kappa(\rho)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^{\rho} \kappa(\rho') d\rho'} = \frac{D}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' - i\pi/4} \quad (206)$$

где учтено, что при  $x < a$  ( $\varphi = \pi$ ) имеем  $x = a - \rho$  и, соответственно,  $p(x) = \kappa(\rho)$ ,  $dx' = -d\rho'$ .

Аналогично, обходя точку поворота в нижней полуплоскости, получим

$$\Psi(x = a - \rho) = \frac{D e^{i\pi/4}}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^{\rho} \kappa(\rho') d\rho'} = \frac{D}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' + i\pi/4}$$

Наличие двух *различных* ответов объясняется тем, что при каждом варианте обхода рассматриваемое слагаемое становится экспоненциально большим, и на его фоне второе, линейно независимое решение *экспоненциально мало*, в результате чего его вклад выходит из под контроля. Фактически каждый из вариантов обхода дает лишь половину вклада, и полный ответ есть

их сумма. Окончательно соответствие решений в двух областях выглядит как

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{2D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \pi/4\right) = \\ = \frac{2D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' - \pi/4\right), & x < a \\ \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \kappa(x') dx'}, & x > a. \end{cases} \quad (207)$$

В случае, когда классически недоступная область находится слева от точки поворота  $x = b$ , а классически доступная справа, соответствие решений получается аналогичным образом

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{2D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \pi/4\right), & x > b \\ \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^b \kappa(x') dx'}, & x < b. \end{cases} \quad (208)$$

В заключение раздела следует упомянуть случай, когда в точке поворота потенциал скачком обращается в бесконечность слева:

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0 & x < a, U(x) = \infty \\ \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right) & x > a, U(x) < E \end{cases} \quad (209)$$

или справа:

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0 & x > a, U(x) = \infty \\ \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' \right) & x < a, U(x) < E \end{cases} \quad (210)$$

## 6.4 Движение в квазиклассической потенциальной яме и правила квантования Бора-Зоммерфельда.

Рассмотрим одномерное движение в квазиклассической потенциальной яме с классическими точками поворота  $a > b$ . Требуется, чтобы в классически доступной области ( $b < x < a$ ) волновая функция (208)

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x') dx' + \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' - \frac{\pi}{4} - \left[\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x') dx' + \frac{\pi}{2}\right]\right)\end{aligned}$$

совпадала с (207)

$$\Psi(x) = \frac{\tilde{D}}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' - \pi/4\right),$$

дает знаменитое *условие квантования Бора-Зоммерфельда*:

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x) dx = (\pi n + \pi/2) \implies \oint p(x) dx = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (211)$$

Фазовый объем, охватываемый классической траекторией, оказывается пропорционален номеру квантового состояния.

Квазиклассическая интерпретация этого условия состоит в том, что на *каждое квантовое состояние* в одномерном случае приходится ячейка фазовой площади  $(2\pi\hbar)$ . В случае 3-мерного пространства можно показать, что на каждое квантовое состояние приходится ячейка объёмом  $(2\pi\hbar)^3$ . В таком случае для числа квантовых состояний  $dn$  мы получаем простую оценку, как отношение фазового объема  $dV d^3p$  к объему элементарной

ячейки  $(2\pi\hbar)^3$ .

$$dn = \frac{dV d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (212)$$

**Задача 36** Квантовая частица массы  $m$  движется в потенциале  $U(x) = bx^4$ . Найти зависимость энергии от номера квантового состояния.

Решение: Запишем условие квантования Бора-Зоммерфельда

$$\begin{aligned} 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) &= \oint \sqrt{2m(E - bx^4)} dx = \sqrt{2mE} \oint \sqrt{(1 - bx^4/E)} dx = \\ &= (2m)^{1/2} b^{-1/4} E^{3/4} I \end{aligned}$$

где численный фактор дается безразмерным интегралом  $I = \oint \sqrt{(1 - y^4)} dy$ .  
Разрешая относительно  $E$ , получим

$$E(n) = \frac{(2\pi\hbar)^{4/3} b^{1/3}}{(2m)^{2/3}} (n + 1/2)^{4/3} \quad (213)$$

□

## 6.5 Принцип соответствия Бора

Определим расстояние между соседними уровнями при  $n \gg 1$ , рассматривая разность:

$$\oint dx \sqrt{2m(E_{n+1} - U(x))} - \oint dx \sqrt{2m(E_n - U(x))} = 2\pi\hbar$$

Считая разницу относительно малой, разложим

$$\Delta E \oint dx \frac{\partial}{\partial E_n} \sqrt{2m(E_n - U(x))} = \Delta E \oint \frac{dx}{v(x)} = \Delta E \cdot T(E) = 2\pi\hbar$$

и получим **квазиклассический принцип соответствия Бора**

$$\Delta E = 2\pi\hbar/T(E) = \hbar\omega(E) \quad (214)$$

связывающий расстояние между уровнями с периодом  $T(E)$  (частотой  $\omega(E)$ ) колебаний в системе.

**Задача 37** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале гармонического осциллятора  $U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ .

Решение: В потенциале гармонического осциллятора имеем

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))} = \sqrt{2m \left( E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right)} \quad (215)$$

Подставляя  $p(x)$  в правило Бора-Зоммерфельда (211), запишем

$$\begin{aligned} \oint p(x) dx &= 4 \int_0^b dx \sqrt{2m \left( E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right)} = \\ &= 4\sqrt{2mE} \int_0^b dx \sqrt{1 - \frac{m\omega^2 x^2}{2E}} = \frac{8E}{\omega} \underbrace{\int_0^1 dy \sqrt{1 - y^2}}_{=\pi/4} = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (216)$$

В результате получим  $E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ . Этот ответ совпадает с точным результатом для гармонического осциллятора.  $\square$

**Задача 38** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале  $U(x) = \alpha |x|$ .

**Задача 39** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ \alpha x, & x > 0 \end{cases}$$

**Задача 40** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале  $U(x) = -e^2/|x|$ .

**Задача 41** Пользуясь квазиклассическим приближением, найти координатное распределение плотности вероятности  $w_n(x)$  для сильновозбужденного ( $n \gg 1$ ) гармонического осциллятора. Сравнить результат с распределением плотности в классическом осцилляторе.

## 6.6 Прохождение через квазиклассический потенциальный барьер.

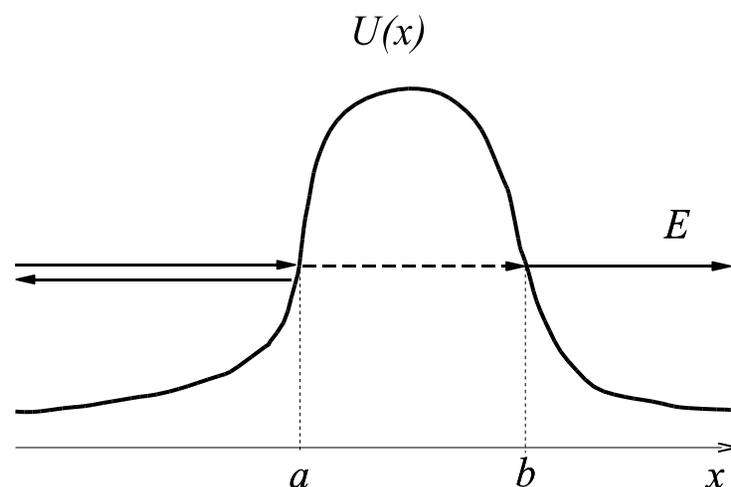


Рис. 6: Туннелирование частицы сквозь потенциальный барьер.

Рассмотрим падение квантовой частицы на потенциальный барьер (Рис. 6). Как мы уже знаем, квантовая частица способна проникать и в область, *классически недоступную* – правда, там

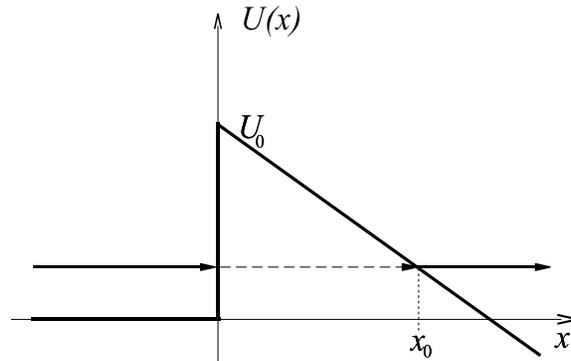
ее волновая функция *экспоненциально затухает*, как

$$\psi(x) \propto e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx'}$$

Если классически недоступная область — потенциальный барьер — имеет конечную длину:  $a < x < b$ , то за этим барьером начнется распространение амплитуды вероятности уже без дальнейшего экспоненциального затухания. Отношение амплитуды прошедшей к амплитуде падающей волны дается экспоненциальным фактором  $\exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx \right\}$ , а вероятность туннельного перехода — *проницаемость барьера* — определяется квадратом отношения этих амплитуд:

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx \right\} \quad (217)$$

**Задача 42** Вычислить плотность тока холодной эмиссии электронов из



металла.

Решение: Потенциал внутри металла  $U(x) = 0, x < 0$ , вне металла  $U(x) = U_0 - e\mathcal{E}x$ , где  $(U_0 - E)$  – работа выхода,  $\mathcal{E}$  – приложенное электрическое поле ( $\sim 10^6$ В/см),  $e$  – заряд электрона. Коэффициент проницаемости барьера, вычисленный по формуле (217), равен

$$D = \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m}(U_0 - E)^{3/2}}{3\hbar e\mathcal{E}} \right\}$$

Поток электронов, налетающих на барьер,  $j_0 = n\langle v \rangle \sim n\sqrt{2mE}$ ,  $n$  – плотность электронов в металле, откуда плотность тока холодной эмиссии  $j = j_0 D \sim n\sqrt{2mE} \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m}(U_0 - E)^{3/2}}{3\hbar e\mathcal{E}} \right\}$ .  $\square$

## 6.7 Квазистационарные состояния.

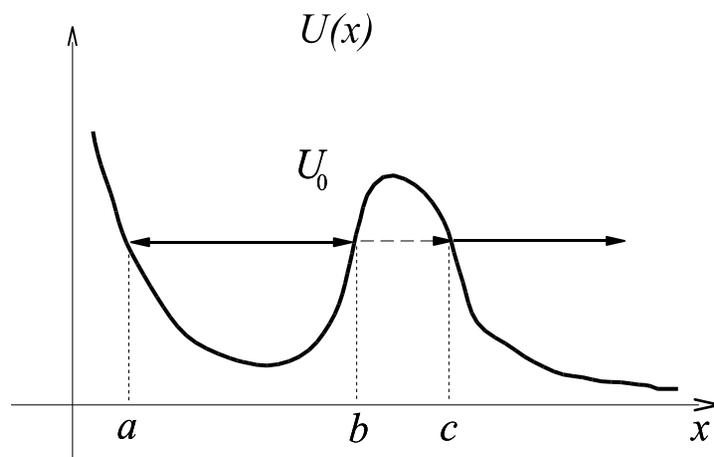


Рис. 7:

Рассмотрим случай, когда область финитного движения отделена от остальной части пространства потенциальным барьером конечной проницаемости.

В отсутствии квантовых эффектов движение в области  $a < x < b$  было бы стационарным, и частица оставалась бы внутри этой области бесконечное время. В квантовом случае при каждом отражении от барьера (точки поворота  $b$ ) существует малая, но конечная вероятность  $D$  прохождения через барьер

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_b^c |p(x)| dx \right\} \quad (218)$$

поэтому вероятность найти частицу в области  $a < x < b$  будет со временем уменьшаться – со скоростью, пропорциональной произведению **вероятности  $D$  туннельного перехода** и **числа (в единицу времени) попыток** такого перехода  $\langle \nu \rangle \sim w/T$ <sup>12</sup>:

$$\frac{dw}{dt} = -D \langle \nu \rangle \sim -\frac{D}{T} w$$

---

<sup>12</sup>Среднее число попыток выхода пропорционально вероятности  $w$  нахождения частицы внутри ямы и обратно пропорционально периоду финитного движения  $T$ .

Учитывая, что коэффициент  $\frac{D}{T}$  не зависит от времени, в результате интегрирования получаем экспоненциальный закон распада квазистационарного состояния

$$w(t) = w(0)e^{-\Gamma t}, \quad (219)$$

где  $\Gamma = \frac{D}{T}$  — называется *шириной* квазистационарного (связанного) состояния. **Период полураспада** определяется как  $\ln 2/\Gamma$ , а (среднее) **время жизни**  $\tau = 1/\Gamma$ .

Поскольку вероятность нахождения частицы внутри ямы пропорциональна квадрату модуля волновой функции, зависимость волновой функции от времени можно представить, как

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 t - \frac{\hbar}{2}\Gamma)t} = \Psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}\tilde{E}t}$$

где  $\tilde{E} = E_0 - i\frac{\hbar}{2}\Gamma$  — “**комплексная**” энергия квазистационарного состояния, описывающая временную эволюцию квантового состояния, включая и его затухание.

Несколько неожиданным оказывается поведение волновой функции в зависимости от координаты. На больших расстояниях  $U(x) \rightarrow 0$  и соответствующий импульс уходящей плоской волны

$$p = \sqrt{2m\tilde{E}} = \sqrt{2m \left( E_0 - i\frac{\hbar}{2}\Gamma \right)} = p_0 - ip_1 \quad (220)$$

имеет мнимую составляющую  $p_1 > 0$ . Легко убедиться, что амплитуда уходящей волны экспоненциально *растет* с расстоянием  $x$ :

$$\psi(x) \approx \psi_\infty e^{ipx/\hbar} = \psi_\infty e^{ip_0x/\hbar} e^{p_1x/\hbar}. \quad (221)$$

На самом деле этот рост амплитуды отражает простой факт, что *дальние участки волны* были испущены на *более ранних* этапах распада, пока амплитуда вероятности исходного связанного состояния была велика.

Время жизни квазистационарного состояния конечно, поэтому, в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга его энергия может быть измерена с лишь конечной точностью.

Разлагая  $\Psi(r, t)$  по состояниям с определенной энергией

$$\phi(E) = \int_0^\infty dt e^{-\frac{i}{\hbar}(\tilde{E}-E)t} = \frac{\hbar}{i((E_0 - E) - i\frac{\hbar}{2}\Gamma)},$$

получим распределение по энергиям

$$w(E) \propto |\phi(E)|^2 \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\hbar}{2}\Gamma}{(E_0 - E)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Gamma^2}. \quad (222)$$

Таким образом, энергетическая (полу)ширина квазистационарного уровня  $\Delta E = \frac{1}{2}\hbar\Gamma$ . Нетрудно увидеть, что для произведения  $\Delta E$  и  $\tau$  соотношение неопределенностей принимает вид

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{\hbar}{2} \quad (223)$$

**Задача 43** Найти энергию уровней и ширину квазистационарных состояний в потенциале  $U(x) = \infty$  при  $x \leq 0$  и  $U(x) = G\delta(x - a)$  при  $x > 0$ .

Решение: Ищем решение в виде

$$\begin{aligned}\psi^{(I)}(x) &= A \sin(kx), & 0 \leq x \leq a; \\ \psi^{(II)}(x) &= B \exp(ikx), & a \leq x < \infty,\end{aligned}$$

где волновой вектор  $k$  связан с энергией состояния как  $E = (\hbar k)^2/2m$ . Выбор  $\psi^{(I)}$  определяется граничным условием  $\psi^{(I)}(x=0) = 0$ ,  $\psi^{(II)}$  отвечает уходящей волне, описывающей поток вероятности в результате распада квазистационарного состояния. Сшивку решения в точке  $x = a$  — условие непрерывности волновой функции  $\psi^{(I)}(a) = \psi^{(II)}(a)$  дает:

$$A \sin(ka) = B \exp(ika). \quad (224)$$

Для производной имеем (109)  $(\psi^{(I)})'(a) - (\psi^{(II)})'(a) = -(2mG/\hbar^2)\psi^{(II)}(a)$ , откуда

$$A \cos(ka) = iB \exp(ika) - 2(\kappa/k)B \exp(ika). \quad (225)$$

где  $\kappa = mG/\hbar^2$ . Поделив первое уравнение на второе, получим

$$\operatorname{tg} ka = -\frac{k}{2\kappa} \cdot \frac{1}{(1 - 2ik/\kappa)}. \quad (226)$$

В пределе  $k/\kappa \rightarrow 0$  уравнение может быть решено методом последовательных приближений. В “нулевом” приближении  $\operatorname{tg} ka = 0$ , откуда имеем:  $k^{(0)}a = \pi n$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . В следующем приближении  $k^{(1)} = \pi n/a + \delta k$ , и подстановка в уравнение дает в первом неисчезающем приближении по действительной и мнимой части:  $\delta k = -\frac{\pi n}{2\kappa a} \left(1 + \frac{i\pi n}{2\kappa a}\right)$ .

□

## 7 Движение в центральном поле

### 7.1 Задача двух тел: сведение к задаче о движении частицы в центральном поле.

Рассмотрим уравнение Шредингера для системы двух взаимодействующих частиц

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2),$$

где гамильтониан содержит потенциал, зависящий лишь от расстояния между частицами:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (227)$$

Переход к относительным координатам  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  и координатам центра масс  $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}$  превращает гамильтониан в сумму двух независимых гамильтонианов, каждый из которых

действует только на свои переменные:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + U(r) \right\} \quad (228)$$

Первое слагаемое отвечает свободному движению *центра масс*  $M = m_1 + m_2$ , а второе, в фигурных скобках, представляет собой гамильтониан частицы с “приведенной” массой  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , описывающий *относительное* движение частиц в центральном поле. Волновая функция в таком случае распадается на произведение волновых функций:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}),$$

а уравнение Шредингера распадается на два независимых уравнения:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\phi(\vec{R}) &= E_1\phi(\vec{R}) \\
 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + U(r) \right\} \psi(\vec{r}) &= E_2\psi(\vec{r}) \\
 E &= E_1 + E_2
 \end{aligned}
 \tag{229}$$

Первое уравнение описывает свободное движение центра масс, а второе — движение частицы с приведенной массой  $m$  в центральном потенциальном поле  $U(r)$ .

## 7.2 Уравнение Шредингера в центральном потенциальном поле.

С учетом сферической симметрии потенциала уравнение Шредингера в центральном поле удобно записать в сферических координатах. При этом оператор кинетической энергии распадается на радиальную и угловую часть:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\right] \quad (230)$$

Оператор квадрата момента количества движения (называемый также оператором квадрата *углового момента*) в сферических координатах имеет вид

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\left\{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}, \quad (231)$$

и кинетическая часть гамильтониана в сферических координатах может быть представлена в виде суммы гамильтонианов радиального и углового движения

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{\vec{L}}^2. \quad (232)$$

Поскольку оператор  $\hat{\vec{L}}^2$  содержит операции дифференцирования только по угловым переменным  $\theta, \varphi$ , то — с учетом, что потенциальная энергия от углов не зависит, его коммутатор с гамильтонианом равен нулю:

$$[\hat{\vec{L}}^2, \hat{H}] = [\hat{\vec{L}}^2, \hat{K} + U(r)] = 0. \quad (233)$$

Тем самым *угловой момент является интегралом движения*, т.е. он сохраняется, что очевидно также и в силу сферической симметрии системы.

Это означает, что стационарные (собственные) состояния гамильтониана  $\hat{H}$  могут быть выбраны и как собственные состояния оператора углового момента  $\hat{\vec{L}}$ .

### 7.3 Свойства оператора момента количества движения (углового момента).

Непосредственным вычислением легко убедиться, что операторы углового момента удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$\left[ \hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i\hat{L}_z; \quad \left[ \hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i\hat{L}_x; \quad \left[ \hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i\hat{L}_y, \quad (234)$$

или

$$\left[ \hat{L}_i, \hat{L}_j \right] = i\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k, \quad (235)$$

( $\varepsilon_{ijk}$  — антисимметричный тензор,  $\varepsilon_{123} = 1$ ), тогда как каждая из компонент коммутирует с квадратом вектора углового момента.

$$\left[ \hat{L}_i, \hat{L}^2 \right] = 0 \quad (236)$$

Фактически эти соотношения означают, что одновременно измеримы квадрат вектора углового момента и *лишь одна* (любая) из его компонент. Обычно выбирают базис собственных функций с определенным значением оператора квадрата полного момента  $\hat{\vec{L}}^2$  и оператора  $\hat{L}_z$  – его проекции на ось  $z$  :

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi), \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = mY_{lm}(\theta, \varphi) \quad (237)$$

где  $l, m$  принимают лишь целочисленные значения:  $l = 0, 1, 2, \dots$  и  $m = -l, -(l-1), \dots, (l-1), l$ .

Собственные функции оператора углового момента выражаются через полиномы Лежандра, как

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (238)$$

Низшие сферические гармоники равны

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad (239)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}; \quad (240)$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi},$$
$$Y_{2,\pm 2} = \mp \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}. \quad (241)$$

Собственные функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  удовлетворяют условию ортонормированности

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (242)$$

При отражении координат  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , угловые переменные преобразуются как  $\varphi \rightarrow 2\pi - \varphi$ , а  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ . **Четность сферических функций** равна

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (243)$$

т.е. зависит только от  $l$ .

**Задача 44** Для состояния, описываемого волновой функцией

$$\psi = A \cos^2 \varphi$$

найти вероятности различных значений  $m$  проекции момента на ось  $z$ , а также  $\langle \hat{L}_z \rangle$ . То же — для волновой функции

$$\psi = A e^{i\varphi} \cos^2 \varphi$$

**Задача 45** Нарисовать распределение по углам плотности вероятности для  $Y_{00}$ , для  $Y_{10}$  и  $Y_{1\pm 1}$ .

## 7.4 Радиальное уравнение Шредингера

Для квантового состояния с определенными  $(l, m)$  — квадратом углового момента и проекцией момента на ось квантования  $z$  и удовлетворяющего соотношениям:  $\hat{\vec{L}}^2\psi = l(l+1)\psi$  и  $\hat{L}_z\psi = m\psi$ , запишем волновую функцию  $\psi(r, \theta, \varphi)$  как

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Тогда уравнение Шредингера в центральном поле примет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{\vec{L}}^2 + U(r) \right\} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\ &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r) \right\} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= ER(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Сокращая в последнем уравнении общий множитель  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ,

получим *уравнение Шредингера для радиального движения*

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + U_{\text{эфф}}(r) R(r) = E R(r), \quad (244)$$

где *эффективная потенциальная энергия* радиального движения

$$U_{\text{эфф}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r). \quad (245)$$

складывается из “*центробежного потенциала*” и исходного потенциала  $U(r)$ . Подстановкой

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (246)$$

уравнение (244) сводится к *эффективному одномерному уравнению Шредингера в потенциале*  $U_{\text{эфф}}(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2} + U_{\text{эфф}}(r) \chi(r) = E \chi(r), \quad (247)$$

Требование, чтобы радиальная волновая функция оставалась конечной в точке  $r = 0$ , накладывает на  $\chi(r)$  условие

$$\chi(r = 0) = 0. \quad (248)$$

Фактически мы должны решать одномерную задачу для  $\chi(r)$  в потенциале

$$U_{\text{эфф}}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 0; \\ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r), & r > 0. \end{cases} \quad (249)$$

Важно отметить, что в *центрально-симметричном* поле  $U(r)$  уравнение Шредингера не зависит от проекции углового момента  $m$ , что означает наличие  $(2l + 1)$ -кратного вырождения: квантовые состояния, отвечающие значениям

$$m = \{-l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l\}$$

описываются одной и той же радиальной функцией  $\chi(r)$  и соответствующим ей собственным значением энергии  $E$ .

**Задача 46** Определить уровни энергии для частицы с моментом  $l = 0$  для частицы, движущейся в центрально-симметричном потенциале

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & r < a, \\ 0 & r \geq a \end{cases} \quad (250)$$

Чему равна минимальная глубина  $U_0$ , необходимая для появления первого уровня?

Сравнить результаты с задачей 26(б).

**Задача 47** Пусть  $U(r) = -\gamma/r^s$ . Пользуясь соотношением неопределенностей, оценить энергию основного состояния.

Решение: Поскольку центробежный потенциал увеличивает энергию состояния, в основном состоянии  $l = 0$ . Пусть размер волновой функции в основном состоянии  $\langle \Delta r \rangle \sim \rho$ , что соответствует оценке для потенциальной энергии  $\langle U \rangle \sim -\gamma/\rho^s$ , а для кинетической  $\langle K \rangle \sim \hbar^2/2\mu\rho^2$ . В основном состоянии полная энергия

$$\langle E \rangle = \langle U \rangle + \langle K \rangle \sim \hbar^2/2\mu\rho^2 - \gamma/\rho^s$$

должна быть минимальна. Легко видеть, что это возможно лишь при  $s < 2$ , т.к. в случае  $s > 2$  энергия неограниченна снизу, и мы имеем *падение на*

*центр*<sup>13</sup>. При  $s < 2$  условие минимума

$$\frac{d}{d\rho} (\langle U \rangle + \langle K \rangle) = -\hbar^2/\mu\rho^3 + s\gamma/\rho^{s+1} = 0$$

дает  $\rho = (\hbar^2/s\gamma\mu)^{1/(2-s)}$  и оценку для энергии  $E = \frac{1}{2}s^{s/(2-s)}\gamma^{2/(2-s)} (\mu/\hbar^2)^{s/(2-s)}$ .

□

---

<sup>13</sup>Случай  $s = 2$  требует особого рассмотрения.

### 7.4.1 Асимптотическое поведение радиальной волновой функции на больших и малых расстояниях

Для потенциалов, растущих в пределе  $r \rightarrow 0$  медленнее чем  $r^{-2}$ , поведение радиальной волновой функции в области малых  $r$  универсально. В самом деле, при  $r \rightarrow 0$  вклад центробежной энергии  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$  в  $U_{\text{эфф}}(r)$  становится настолько большим, что в уравнении (247) допустимо пренебречь и потенциальной энергией  $U(r)$ , и энергией  $E$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \chi(r) = 0$$

Подставляя в это уравнение  $\chi(r) = cr^s$ , получим  $s(s-1) = l(l+1)$ , откуда

$$\chi(r) = c_1 r^{l+1} + c_2 r^{-l}$$

Условие (248) конечности волновой функции при  $r \rightarrow 0$  требует  $c_2 = 0$ , что в свою очередь дает, с учетом (246) для волновой

функции  $\psi(\vec{r})$ :

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow 0) \propto R(r \rightarrow 0) \propto \frac{\chi(r \rightarrow 0)}{r} \propto r^l. \quad (251)$$

На больших расстояниях ( $r \rightarrow \infty$ ) взаимодействие между частицами, как правило, исчезает. Без потери общности можно выбрать  $U(r \rightarrow \infty) = 0$ . Соответственно, поведение волновой функции становится универсальным и в этом пределе.

При  $E < 0$  волновая функция описывает связанное состояние двух частиц и должна затухать как

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow \infty) \propto R(r \rightarrow \infty) \propto \frac{\chi(r \rightarrow \infty)}{r} \propto e^{-\kappa r}/r, \quad (252)$$

$$\kappa = \sqrt{2\mu|E|}$$

тогда как при  $E > 0$  относительное движение частиц становится свободным:

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow \infty) \propto R(r \rightarrow \infty) \propto \frac{\chi(r \rightarrow \infty)}{r} \propto \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)/r,$$

$$k = \sqrt{2\mu E} \quad (253)$$

где фазовый сдвиг  $\delta_l$  (сравни с (254)) обусловлен наличием потенциала взаимодействия  $U(r)$ .

**Задача 48** Найти решение радиального уравнения для случая свободного относительного движения ( $U(r) \equiv 0$ ).

Решение: Запишем уравнение Шредингера для свободного радиального движения:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \chi = E \chi$$

переход к безразмерным переменным  $\rho = kr$ , где  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ , и  $\chi = \sqrt{\rho} \varphi(\rho)$  дает уравнение Бесселя

$$\frac{d^2 \varphi}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\varphi}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{\rho^2} \right] \varphi = 0.$$

Нормированные радиальные функции свободного движения

$$R_{kl}(r) = \sqrt{\frac{k}{r}} J_{l+1/2}(kr) = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r^l}{k^l} \left( \frac{d}{r dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r}$$

$$\int_0^\infty r^2 dr R_{kl}(r) R_{k'l}(r) = \delta(k - k')$$

На малых расстояниях  $R_{kl}(r \rightarrow 0) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} r^l$ , тогда как на больших

расстояниях (сравни с (253))

$$R_{kl}(r \rightarrow \infty) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{r} \quad (254)$$

На больших расстояниях решение представляет собой суперпозицию сходящейся и расходящейся по отношению к центру волн. Выбирая асимптотику

$$R_{kl}^{\pm}(r \rightarrow \infty) \approx \pm \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{\exp\left\{\pm i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)\right\}}{r},$$

получим соответствующие решения, выражаемые через функции Ганкеля первого и второго рода:

$$R_{kl}^{\pm}(r) = \sqrt{\frac{k}{r}} H_{l+1/2}^{(1,2)}(kr).$$

□

## 8 Теория атомов и молекул.

### 8.1 Атом водорода.

#### 8.1.1 Простейшие оценки, система атомных единиц.

Атом водорода является простейшей квантовой системой, свойства которой хорошо изучены экспериментально и поняты теоретически. Он представляет собой связанное состояние двух частиц — электрона и протона, каждую из которых можно с хорошей точностью считать точечной, причем масса электрона примерно в 2000 раз меньше массы протона, так что протон в первом приближении можно считать бесконечно тяжелым.

Гамильтониан системы в координатном представлении имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (255)$$

где  $m$  — приведенная масса (с хорошей точностью совпадающая

с массой электрона),  $e$  — заряд электрона. Ниже мы найдем точное решение этой задачи — в свое время эта задача явилась “пробным камнем” для квантовой механики в период ее становления.

Начнем с простейшей оценки характеристик атома водорода, основанной на соотношении неопределенностей. В *основном состоянии* момент количества движения равен нулю ( $l = 0$ ), и полная энергия складывается из кинетической энергии радиального движения и потенциальной:

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

Из соотношения неопределенностей  $p \sim \hbar/r$ , откуда  $E \sim \hbar^2/2mr^2 - e^2/r$ . Условие минимума дает для радиуса атома

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.29 \cdot 10^{-9} \text{ см},$$

и для энергии основного состояния

$$E_1 = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} - \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2 \approx -13.6 \text{ эВ},$$

где введена т.н. *постоянная тонкой структуры*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (256)$$

Поскольку кинетическая энергия  $\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 = \frac{m}{2}(\alpha c)^2 = \frac{m}{2}v^2$ , отсюда  $\frac{v}{c} = \alpha \approx \frac{1}{137} \ll 1$ , что означает, что атом водорода с хорошей точностью является *нерелятивистской* системой.

Весьма естественным при изучении атома является переход к т.н. атомным единицам, или к безразмерным единицам длины и энергии, определяемым как

$$\rho = \frac{r}{a_B}; \quad \varepsilon = \frac{E}{Ry}, \quad (257)$$

где  $Ry = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \approx 13.6 \text{эВ}$  — *постоянная Ридберга*.

### 8.1.2 Решение радиальной задачи для атома водорода

Тогда радиальное уравнение Шредингера (247) примет вид

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \left[ \varepsilon + \frac{2}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0. \quad (258)$$

С учетом того, что на малых расстояниях  $\chi \propto \rho^{l+1}$  (251) и на больших расстояниях  $\chi \propto e^{-\kappa\rho}$  (252) (причем в наших безразмерных единицах  $\kappa = \sqrt{|\varepsilon|}$ ), решение удобно искать в виде  $\chi = \rho^{l+1} e^{-\kappa\rho} v(\rho)$ . Подставляя его в уравнение, получим

$$\rho v'' + 2(l+1 - \kappa\rho)v' + 2[1 - \kappa(l+1)]v = 0. \quad (259)$$

Представляя  $v(\rho)$  в виде ряда  $v(\rho) = \sum c_k \rho^k$ , получим для коэффициентов  $c_k$  рекуррентное соотношение

$$c_{k+1} = 2 \frac{\kappa(k+l+1) - 1}{(k+1)(k+2l+2)} c_k. \quad (260)$$

При больших  $k \gg l$  оно переходит в  $c_{k+1} \rightarrow [2\kappa/(k+1)] c_k$ ,  
откуда  $c_k \sim (2\kappa)^k/k!$ .

Если ряд для  $v(\rho)$  не оборвать, то при  $\rho \rightarrow \infty$  такой ряд сойдется к функции  $v \sim e^{2\kappa\rho}$ , в результате чего функция  $\chi(\rho)$  в пределе  $\rho \rightarrow \infty$  окажется экспоненциально растущей, что неприемлемо.

Чтобы на больших расстояниях  $\chi(\rho) \rightarrow 0$ , необходимо оборвать ряд на некотором  $k = n_r$ , что приводит к условию

$$\kappa(n_r + l + 1) = 1; \quad (261)$$

и  $v(\rho)$  становится полиномом *конечной* степени  $n_r$ , имеющим  $n_r$  нулей. Разрешая это условие относительно  $\kappa = \sqrt{-\varepsilon}$ , для энергии получаем

$$\varepsilon = -\frac{1}{n^2} \quad (262)$$

где  $n = (n_r + l + 1)$  — *главное* квантовое число,  $n = 1, 2, \dots$ , тогда как  $n_r = 0, 1, 2, \dots$

### 8.1.3 Случайное вырождение

Отметим, что энергия атома водорода  $\varepsilon$  (262) зависит только от главного квантового числа  $n$ , и состояния с фиксированным значением  $n$  но различными  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  отвечают одной и той же энергии  $\varepsilon$ . Подчеркнем, что это вырождение дополнительно к уже имеющемуся в центральном потенциале  $(2l + 1)$ -кратному вырождению по проекции момента  $L_z$  при каждом фиксированном  $l$ :  $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ . Таким образом, полное число вырожденных состояний при каждом  $n$  составляет  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$ .

Дополнительное вырождение (называемое также *случайным вырождением*) связано с наличием в кулоновской задаче дополнительной симметрии, более высокой, чем просто сферическая симметрия. В классическом случае эта симметрия проявляется в том, что период радиального движения совпадает с периодом движения по углу, и траектория замкнута (эллипс) в отличие от

общего случая, когда эти периоды не совпадают, и траектория не замкнута.

Волновая функция имеет вид:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(\rho)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (263)$$

$$R_{nl}(\rho) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l, \quad (264)$$

где  $L_q^p$  — присоединенные полиномы Лагерра, удовлетворяющие уравнению

$$\rho L_q^p{}'' + (p+1-\rho)L_q^p{}' + (q-p)L_q^p = 0. \quad (265)$$

Напомним, что  $\rho = r/a_B$ .

Для примера приведем волновые функции нескольких низших состояний.

$n = 1$ .

$$(1S): R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-r/a_B}, \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}};$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$$

$n = 2$ .

$$(2S): R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2a_B^3}} (2 - r/a_B) e^{-r/2a_B}, \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$\psi_{200}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_B^3}} (2 - r/a_B) e^{-r/2a_B};$$

$$(2P): R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_B^5}} r e^{-r/2a_B},$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_B^5}} r e^{-r/2a_B} \cos \theta;$$

$$\psi_{21\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{64\pi a_B^5}} r e^{-r/2a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi};$$

Распределение вероятности для координаты электрона в атоме

$$dw_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}|^2 r^2 dr d\Omega = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (266)$$

а размер атома  $\rho \approx \frac{1}{2|\varepsilon|} = n^2/2$ . Другими словами, атом в возбужденном состоянии сильно “раздувается”. Угловое распределение определяется угловой частью  $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$ , зависимость от углов которой определяется величиной орбитального момента количества движения  $l$  и его проекцией  $m$ .

### 8.1.4 Классификация электронных состояний. Четность состояний

Для классификации электронных состояний с низшими  $l$  приняты обозначения: s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ ) и т.д. В случае, когда электрон единственный (атом водорода), орбитальный момент электрона совпадает с *полным* орбитальным моментом атома, для обозначения которого используются прописные буквы, соответственно S, P, D, F, . . . . Таким образом, например, состояние атома водорода с  $n = 2$  и  $l = 0$  обозначается как 2S, с  $n = 2$  и  $l = 1$  обозначается как 2P, и т.п.

Четность состояний с определенным  $l$  определяется четностью его угловой части, равной  $(-1)^l$ . Как уже отмечалось выше, состояния с одним и тем же главным квантовым числом и различными  $l = 0, \dots, n - 1$  вырождены, т.е. отвечают одной и той же энергии (“случайное вырождение”, см. выше). Суперпозиция таких состояний также является стационарным состоянием. В отличие от состояний с определенным  $l$  такое состояние уже не имеет ни определенного значения  $l$ , ни определенной четности.

Например, рассмотрим суперпозицию симметричного состояния 2S и антисимметричного 2P:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{00}(\theta, \varphi) + Y_{10}(\theta, \varphi)] = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} [1 + \sqrt{3} \cos(\theta)].$$

В то время как каждое из этих состояний соответствует симметричному распределению вероятности относительно операции отражения  $z \rightarrow -z$ , их суперпозиция ассимметрична, и обладает ненулевым дипольным моментом:

$$\langle d_z \rangle = \langle \psi | ez | \psi \rangle = r \langle 0 | ez | 0 \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle d_z \rangle &= \langle \psi | ez | \psi \rangle = \\ &= r \{ \langle 0 | e \cos \theta | 0 \rangle + \langle 1 | e \cos \theta | 1 \rangle + \langle 0 | e \cos \theta | 1 \rangle + \langle 1 | e \cos \theta | 0 \rangle \} = \\ &= 2r \langle 0 | e \cos \theta | 1 \rangle = \\ &= er \int \sin \theta d\theta \cdot 2\pi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \frac{er}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

**Задача 49** Используя уравнение (259) и подставляя в него  $v(\rho)$  в виде ряда  $v(\rho) = \sum c_k \rho^k$ , вывести для коэффициентов  $c_k$  рекуррентное соотношение (260).

**Задача 50** Для квантового состояния атома водорода

$$\psi = c_1 R_{20} Y_{00} + c_2 R_{21} Y_{10} \quad (267)$$

найти значения коэффициентов  $c_1, c_2$ , при которых дипольный момент атома будет максимален и вычислить его величину.

**Задача 51** Могут ли уровни атома водорода иметь степень вырождения 2, 4, 7, 9, 16? Какие из этих значений степени вырождения возможны в произвольном (*не кулоновском!*) потенциале?

**Задача 52** Для атома водорода в основном (1S) состоянии построить график зависимости плотности вероятности  $dW/dr$  и  $dW/d^3r$  в зависимости от  $r$ . Найти среднее расстояние электрона до центра ядра.

## 8.2 Излучение атома водорода, формула Бальмера.

Переход из одного стационарного состояния в другое с изменением главного квантового числа  $n \rightarrow n'$  приводит к испусканию фотона с энергией  $\hbar\omega = E_n - E_{n'}$  и частотой:

$$\omega = \frac{me^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (268)$$

(формула Бальмера), представляющей собою разность двух термов  $T_n - T_{n'}$ , определенных как

$$T_n = \frac{E_n}{\hbar} = 2\pi Ry \frac{1}{n^2}, \quad (269)$$

где постоянная Ридберга-Ритца  $Ry$  определена как  $Ry = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 3.27 \cdot 10^{15} \text{сек}^{-1}$ . В спектроскопии в зависимости от конечного состояния  $n'$  спектральные серии имеют названия:

$n' = 1$  — серия Лаймана (ультрафиолет),  
 $n' = 2$  — серия Бальмера (видимая часть спектра),  
 $n' = 3$  — серия Ритца-Пашена (инфракрасная часть).

Эти серии относятся к спектру излучения атомом водорода.

В случае многоэлектронных атомов квантовая система значительно усложняется, т.к. превращается в задачу многих тел. В случае, когда рассматривается сильновозбужденное состояние щелочного атома, когда внешний электрон находится далеко  $\rho \sim n^2 \gg 1$  (среднее расстояние до центра много больше размера атома), оставшаяся часть атома играет роль ядра “водородоподобного” атома, и энергетический спектр состояний внешнего электрона приобретает “водородоподобный” вид:

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{(n - \Delta_l)^2}, \quad (270)$$

где поправка на конечный размер “ядра”, вообще говоря, зависит от  $l$ , и “случайное вырождение” снимается.

### 8.3 Колебания двухатомных молекул.

Другим примером квантовой системы двух тел является двухатомная молекула. В отличие от атома водорода, потенциальная энергия взаимодействия в этом случае имеет более сложный вид:

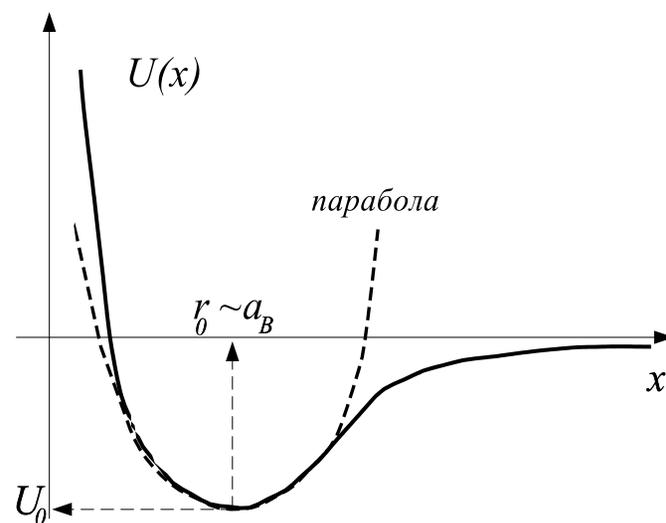


Рис. 8:

Разложение потенциальной энергии вблизи положения равновесия

$$U(r) = U_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 U(r)}{dr^3} \right|_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots$$

В положении устойчивого равновесия  $k \equiv U''(r_0) > 0$ . Квадратичное слагаемое дает потенциал гармонического осциллятора с частотой  $\omega = \sqrt{k/m}$ , а кубическое слагаемое приводит к ангармоничности колебаний, проявляющейся в зависимости частоты колебаний от амплитуды.

В квадратичном приближении уравнение Шредингера для радиального движения (247) принимает вид уравнения для гармонического осциллятора

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2} + \left( U_0 + \frac{m\omega^2}{2} (r - r_0)^2 \right) \chi(r) = E\chi(r),$$

Соответствующий спектр энергий

$$E_\nu = U_0 + \hbar\omega (\nu + 1/2) = -\varepsilon_{\text{св}} + \hbar\omega\nu$$

где энергия связи (энергия диссоциации) молекулы отличается от глубины ямы  $|U_0|$  на энергию *нулевых колебаний*  $\hbar\omega/2$ :

$$\varepsilon_{\text{св}} = |U_0| - \hbar\omega/2.$$

Отметим, что сравнение молекул, состоящих из различных атомных изотопов (например, водорода (H), дейтерия (D)) позволяет явным образом определить  $U_0$ , т.к. глубина ямы  $|U_0|$  определяется свойствами электронной оболочки и одинакова для всех изотопов, тогда как энергия нулевых колебаний зависит от приведенной массы  $m$  пары ядер, поскольку  $\omega = \sqrt{U''(r_0)/m}$ .

Характерные числа для типичного потенциала взаимодействия двух молекул: глубина ямы

$$|U_0| \sim (4 \div 10)\text{эВ} \rightarrow T \sim (4 \div 10) \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K},$$

а расстояние между уровнями в нижней части спектра

$$\Delta E = \hbar\omega_0 \sim (0.1 \div 0.3) \text{ эВ} \rightarrow T \sim (1 \div 3) \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$$

При комнатной температуре  $T \sim 300 \text{ }^\circ\text{K} \ll \Delta E$  колебания обычно “выморожены” — осциллятор находится в основном состоянии, отвечающем т.н. “нулевым колебаниям” с энергией  $E = \hbar\omega/2$ .

## 8.4 Вращение двухатомных молекул.

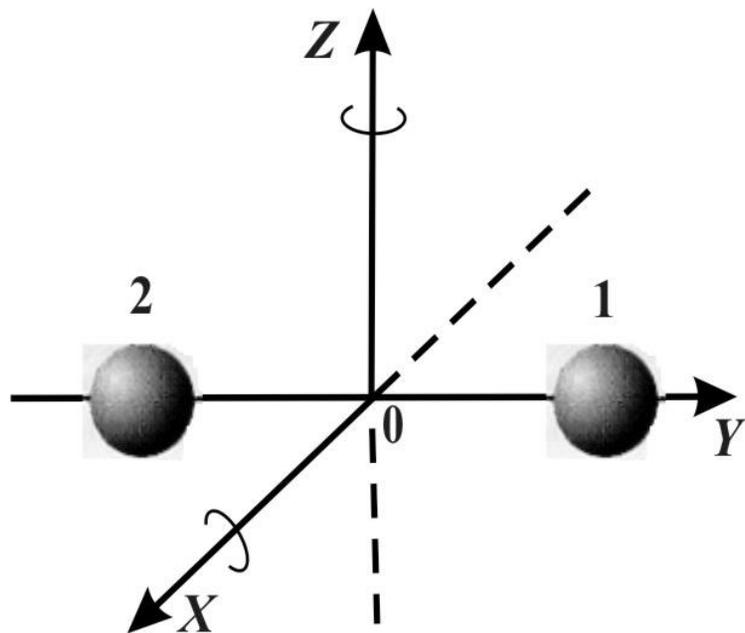


Рис. 9:

Гамильтониан, описывающий вращение двухатомных моле-

кул

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \hat{J}^2}{2\mu} \quad (271)$$

где  $\mu = mr^2$  — момент инерции молекулы ( $m$  — приведенная масса атомов),  $r$  — расстояние между атомами. Так же, как и в случае движения в центральном поле, решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

являются сферические функции

$$\Phi = Y_{jm}(\theta, \varphi),$$

где  $\theta, \varphi$  — углы, описывающие ориентацию радиус-вектора  $\vec{r}$ , соединяющего центры атомов. Энергия вращения

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2\mu} j(j+1), \quad (272)$$

Отметим, что расстояния между уровнями растут линейно с  $j$ :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{\mu} j$$

Характерные расстояния в нижней части спектра для двухатомных молекул ( $O_2$ ,  $N_2$  и т.п.)

$$\Delta E_j \sim 10^{-4} \text{эВ} \rightarrow 1^\circ K$$

Таким образом, полная энергия молекулы (при заданном электронном состоянии) состоит из суммы колебательной и вращательной энергии

$$E_{\nu j} = \hbar\omega_0(\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2\mu} j(j + 1). \quad (273)$$

## 8.5 Силы Ван-дер-Ваальса, простая осцилляторная модель.

Рассмотрим взаимодействие двух атомов на расстояниях, больших по сравнению с размером атома. Каждый из атомов нейтрален, поэтому кулоновское взаимодействие между ними отсутствует. Типичным является также и отсутствие *среднего* дипольного момента у каждого из атомов:

$$\langle \vec{d}_1 \rangle = \langle \vec{d}_2 \rangle = 0,$$

хотя *мгновенное* значение дипольного момента отлично от нуля.

Ненулевой дипольный момент  $\vec{d}_1$  создает поле

$$\vec{\mathcal{E}}_1(r) = \frac{1}{r^3} \left[ 3(\vec{n}\vec{d}_1)\vec{n} - \vec{d}_1 \right],$$

которое поляризует другой атом, и наведенный дипольный момент  $\vec{d}_2$  второго атома взаимодействует с дипольным моментом первого

$$U_{12} = -\vec{\mathcal{E}}_1(r)\vec{d}_2 = \frac{1}{r^3} \left[ \vec{d}_1\vec{d}_2 - 3(\vec{n}\vec{d}_1)(\vec{n}\vec{d}_2) \right]$$

равно как и в обратную сторону.

Решение квантовомеханической задачи для взаимодействующих дипольных моментов в общем случае не совсем тривиально, поэтому для иллюстрации обсуждаемого явления воспользуемся простейшей точно решаемой моделью.

Рассмотрим два одинаковых одномерных осциллятора, ориентированных вдоль одной прямой и связанных между собой линейной связью

$$U_{12} = -\frac{2e^2}{r^3}x_1x_2 \equiv \alpha x_1x_2. \quad (274)$$

Гамильтониан системы

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2x_1^2}{2} + \frac{m\omega_0^2x_2^2}{2} + \alpha x_1x_2 \quad (275)$$

после перехода к нормальным координатам

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) & x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 + \xi_2) \\ \xi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 - \xi_2) \end{aligned}$$

распадается на сумму двух гамильтонианов описывающих два *независимых* осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{\pi}_1^2}{2m} + \frac{m\omega_1^2\xi_1^2}{2} + \frac{\hat{\pi}_2^2}{2m} + \frac{m\omega_2^2\xi_2^2}{2}$$

где импульс  $\hat{\pi}_i$  определен как  $\hat{\pi}_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\xi_i}$ , а частоты

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 + \alpha/m}, \quad \omega_2 = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha/m}.$$

Энергия системы

$$E = \hbar\omega_1(n_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_2(n_2 + \frac{1}{2}); \quad (n_1, n_2 = 1, 2, \dots)$$

В основном состоянии  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar(\omega_1 + \omega_2) < 2 \times \frac{1}{2}\hbar\omega_0 = \hbar\omega_0$ .

*Энергия взаимодействия*<sup>14</sup>

$$\Delta E = E_0 - \hbar\omega_0 \approx -\frac{\alpha^2}{8m^2\omega_0^4}\hbar\omega_0 = -\frac{e^2\hbar}{2m^2\omega_0^3 r^6},$$

убывает как  $r^{-6}$  (*закон Ван-дер-Ваальса*).

---

<sup>14</sup>с учетом разложения по малости  $\alpha/m \ll \omega_0$

## 9 Спин, общие понятия, движение в магнитном поле, сложение моментов.

### 9.1 Движение частицы в магнитном поле, опыты Штерна-Герлаха.

Гамильтониан заряженной частицы в электромагнитном поле

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\varphi, \quad (276)$$

или,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \left( \vec{A} \hat{\vec{p}} \right) + \frac{ie\hbar}{2mc} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e\varphi \quad (277)$$

В однородном магнитном поле вектор-потенциал может быть выбран в виде

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{B}\vec{r}] \quad (278)$$

откуда  $\text{div } \vec{A} = 0$ , а второе слагаемое можно записать как

$$\frac{e}{c} (\vec{A}\hat{p}) = \frac{e}{2mc} [\vec{B}\vec{r}] \hat{p} = \frac{e}{2mc} [\vec{r}\hat{p}] \vec{B} = \vec{m}\vec{B} \quad (279)$$

где связанный с орбитальным моментом импульса  $\hat{L}$  **магнитный дипольный момент** электрона равен

$$\vec{m} = \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} [\vec{r}\hat{p}] = -\frac{|e|\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} [\vec{r}\hat{p}] = -\frac{|e|\hbar}{2mc} \hat{L} = -\mu_B \hat{L} \quad (280)$$

(здесь учтено, что заряд электрона отрицателен  $e = -|e|$ !).

Коэффициент пропорциональности

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} \quad (281)$$

называется **гиромагнитным фактором Бора**.

Магнитный момент пропорционален моменту импульса  $\hat{L}$ , так же как и последний, он квантован: его абсолютное значение принимает **дискретный** набор значений:

$$|\mathbf{m}| = \mu_B l, \quad (282)$$

как и его проекция на любую выделенную ось — в частности, на направление магнитного поля <sup>15</sup> принимает дискретные значения:

$$m_z = -\mu_B l_z, \quad (283)$$

с шагом  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-20}$  эрг/эрстед, называемым также *магнетоном Бора*.

---

<sup>15</sup>Ось  $z$  всегда можно выбрать вдоль направления магнитного поля.

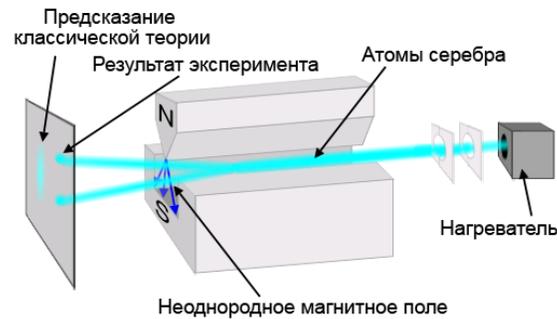


Рис. 10: Опыт Штерна и Герлаха

Факт дискретности значений проекции магнитного момента на направление магнитного поля был подтвержден опытами Штерна и Герлаха (1922), где изучалось рассеяние неоднородным магнитным полем атомов серебра, несущих ненулевой магнитный момент, определяемый единственным электроном внешней оболочки в  $s$ -состоянии (с орбитальным моментом  $l = 0$ ). Если бы магнитный момент принимал бы непрерывные значения, соответствующий угол отклонения непрерывно заполнил бы весь диапазон, тогда как опыт дал **две** полосы, число которых соответствовало числу дискретных значений магнитного момента.

Для обычного момента количества движения ожидаемое число дискретных значений проекции равно  $2l + 1$ , где  $l = 1, 2, \dots$ , т.е. нечетно, и соответственно, помещение в магнитное поле должно приводить к расщеплению вырожденных  $2l + 1$  состояний на *нечетное* число полос, равное  $2l + 1$ .

Однако в упомянутых выше опытах было обнаружено, что некоторые атомы, в частности — атомы серебра, при рассеянии дают *четное* число расщепленных полос. Это явилось неожиданностью, т.к. соответствующее этому числу абсолютное значение момента импульса  $l$  (выраженное в единицах  $\hbar$ ) должно быть “полуцелым”, в то время как условие квантования момента импульса требует, чтобы  $l$  был *целым* числом<sup>16</sup>. Фактически это означает, что в данном случае мы имеем дело с явлением, не сводимым к простому вращению частицы вокруг ее оси: речь идет о *внутреннем моменте импульса* — т.н. *спине* частицы.

---

<sup>16</sup>Подчеркнем, что проекция момента на выделенную ось в этом случае принимает *полуцелые* значения с *целым* шагом (в единицах  $\hbar$ ).

## 9.2 Спин электрона.

Наименьшее четное число полос в эксперименте Штерна и Герлаха равно **двум** означает, что абсолютное значение момента импульса равно  $s = \frac{1}{2}$ , с двумя возможными проекциями  $s_z = \pm \frac{1}{2}$  (в единицах  $\hbar$ ) (Гаудсмит, Уленбек, 1925г.) . В частности, к таким системам относятся покоящийся электрон, протон, нейтрон и т.п.

Квантовое состояние **спина** описывается двухкомпонентной амплитудой — *спинором*

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (284)$$

где компоненты  $\psi_1, \psi_2$  являются амплитудами вероятности обнаружить электрон с проекциями момента импульса

$$s_z = \pm \frac{1}{2}. \quad (285)$$

## 9.2.1 Оператор спина, матрицы Паули

Оператор *внутреннего момента количества движения* — **спин**  
*на*

$$\hat{\vec{s}} = \frac{1}{2} \vec{\sigma} \quad (286)$$

выражается через т.н. **матрицы Паули**<sup>17</sup>:

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z), \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (287)$$

со свойствами

$$\begin{aligned} \{\sigma_i, \sigma_j\} &= 2\delta_{ij}I && \text{— антикоммутированность} \\ \text{Tr } \sigma_i &= 0 && \text{— “бесследовость”} \\ \sigma_i^+ &= \sigma_i && \text{— эрмитовость} \end{aligned} \quad (288)$$

---

<sup>17</sup>которые вместе с единичной матрицей  $I$  образуют полный набор матриц размера  $2 \times 2$

а также

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad (289)$$

Последнее свойство обеспечивает для оператора спина, как для всякого оператора момента импульса, “правильные” коммутационные соотношения

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{s}_k. \quad (290)$$

Среднее от оператора спина равно

$$\langle s_i \rangle = \psi^\dagger \hat{s}_i \psi \quad (291)$$

**Задача 53** Используя свойства матриц Паули (288), (289) доказать тождество

$$(\vec{a}\vec{\sigma})(\vec{b}\vec{\sigma}) = (\vec{a}\vec{b})I + i[\vec{a} \times \vec{b}]\vec{\sigma} \quad (292)$$

Решение: Записывая левую часть в компонентной форме, имеем

$$\begin{aligned} (\vec{a}\vec{\sigma})(\vec{b}\vec{\sigma}) &= \sum_{i,j} a_i b_j \left[ \frac{1}{2}(\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i) + \frac{1}{2}(\sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i) \right] \\ &= \sum_{i,j} a_i b_j \left[ \frac{1}{2} \{\sigma_i, \sigma_j\} + \frac{1}{2} [\sigma_i, \sigma_j] \right], \end{aligned}$$

и подставим результаты (288), (289) для антикоммутиатора и коммутиатора

$$\begin{aligned} (\vec{a}\vec{\sigma})(\vec{b}\vec{\sigma}) &= \sum_{i,j} a_i b_j [\delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k] \\ &= (\vec{a}\vec{b})I + i[\vec{a} \times \vec{b}]\vec{\sigma} \end{aligned} \quad (293)$$

Очевидно также, что для  $\vec{a} = \vec{b} = \vec{n}$ , где  $\vec{n}$  — единичный вектор:  $(\vec{n})^2 = 1$ , имеем  $(\vec{\sigma}\vec{n})^2 = I$ , и соответственно

$$(\vec{\sigma}\vec{n})^{2k} = I, \quad (\vec{\sigma}\vec{n})^{2k+1} = (\vec{\sigma}\vec{n}), \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (294)$$

□

**Задача 54** Используя результаты предыдущей задачи, показать, что для любой функции  $f(\vec{n}\vec{\sigma}x) = \frac{1}{2}[f(x) + f(-x)]I + \frac{1}{2}[f(x) - f(-x)](\vec{n}\vec{\sigma})$ , где  $x$  – число,  $\vec{n}$  – произвольный единичный вектор.

*Указание:* использовать для функции  $f(\dots)$  разложение в ряд Тейлора.

### 9.2.2 Геометрические свойства спинора. Оператор конечного поворота спина.

Спинор является весьма необычным *геометрическим объектом*, определенным в нашем трехмерном пространстве. В отличие от привычных нам трехмерных векторов с *вещественными* компонентами, он является двухкомпонентным объектом, причем его компоненты *комплекснозначны*.

С учетом нормировки эти компоненты  $|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = 1$  описываются 3-мя вещественными числами — тем же числом независимых параметров, как и у привычного нам пространственного вектора. Разумеется, при пространственных поворотах законы преобразования векторов и спиноров весьма различны.

При вращении системы пространственных координат вокруг произвольной оси  $\vec{n}$  на угол  $\varphi$  преобразование спинора дается унитарной матрицей размерности  $2 \times 2$  (*оператором конечного поворота*),

$$\psi' = \exp\left(\frac{i\vec{n}\vec{\sigma}}{2}\varphi\right)\psi = \left[I \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) + i(\vec{n}\vec{\sigma}) \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)\right]\psi \quad (295)$$

**Задача 55** Используя результаты задачи 54, доказать:

$$\exp\left(\frac{i\vec{n}\vec{\sigma}}{2}\varphi\right) = I \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) + i(\vec{n}\vec{\sigma}) \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (296)$$

Изучим свойства оператора конечного поворота на примере следующих задач:

**Задача 56** Пусть спиновое состояние имеет вид  $\psi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ ,  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Как будет выглядеть спинор при повороте системы координат вокруг оси  $z$  на угол  $\varphi$ ?

**Задача 57** Пусть спиновое состояние имеет вид  $\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ; как будет выглядеть спинор  $\psi$  при повороте вокруг оси  $x$ :

а) на угол  $\pi/2$ ,

б) на угол  $\pi$ ?

**Задача 58** Пусть спиновое состояние имеет вид  $\psi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ ,  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ .

Найти преобразование поворота (ось  $\vec{n}$  и угол  $\varphi$ ), в результате которого спинор состояния примет вид  $\psi' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

### 9.2.3 Уравнение Паули.

С учетом наличия у электрона спина уравнение движения в электрическом и магнитном поле для электрона приобретает вид (*уравнение Паули*):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[ \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} + \frac{|e|\hbar}{c} \vec{\mathcal{A}} \right)^2 I - |e|\varphi + \frac{|e|\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{B}}) \right] \psi \quad (297)$$

В этом уравнении явным образом учтен *отрицательный* знак заряда электрона.

Заметим, что если вместо матриц Паули  $\vec{\sigma}$  записать оператор спина (т.е. соответствующий спину оператор момента импульса)  $\hat{\vec{s}}$ , то соответствующий *спину* гиромагнитный фактор оказывается **в 2 раза больше** гиромагнитного фактора  $\mu_B$ , стоящего при операторе орбитального момента импульса

$$\frac{|e|\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{\mathcal{B}}) = \frac{|e|\hbar}{mc} (\hat{\vec{s}} \vec{\mathcal{B}}) = 2\mu_B (\hat{\vec{s}} \vec{\mathcal{B}}) \quad (298)$$

### 9.2.4 Прецессия спина в постоянном магнитном поле.

Рассмотрим движение спина покоящегося электрона в постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ :  $\vec{\mathcal{B}} \parallel \vec{e}_z$ . В этом случае уравнение Шредингера для спина примет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mu_B \mathcal{B} \sigma_z \psi. \quad (299)$$

Решение этого уравнения

$$\psi(t) = \exp(-i\mu_B \mathcal{B} t \sigma_z / \hbar) \psi(0) \equiv \exp\left(-i\frac{\sigma_z}{2} \varphi(t)\right) \psi(0) \quad (300)$$

описывает вращение (прецессию) спина вокруг оси  $z$ :  $\varphi(t) = \Omega t$ , где частота прецессии  $\Omega = 2\mu_b \mathcal{B} / \hbar$ .

Замечание.

Поясним появление знака  $(-)$  в операторе конечного поворота в (300). Согласно определению (295) этот оператор описывает преобразование спинора при повороте *системы координат*

на угол  $-\varphi(t)$  вокруг оси  $z$  относительно *неподвижного* спина, что эквивалентно повороту спина на угол  $+\varphi(t)$  вокруг оси  $z$  относительно неподвижной системы координат.

**Задача 59** Найти зависимость волновой функции от времени для спина, находящегося в переменном магнитном поле  $\vec{\mathcal{B}} = (0, 0, \mathcal{B}_0(t))$ .

Решение: Уравнение Шредингера для спина

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mu_B \mathcal{B}(t) \sigma_z \psi. \quad (301)$$

распадается на два

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\psi}_1 &= \mu_B \mathcal{B} \psi_1 \\ i\hbar \dot{\psi}_2 &= -\mu_B \mathcal{B} \psi_2 \end{aligned}$$

с очевидным решением

$$\begin{aligned} \psi_1(t) &= c_1 \exp\left(-\frac{i\mu_B}{\hbar} \int_0^t \mathcal{B}(t') dt'\right) \\ \psi_2(t) &= c_2 \exp\left(\frac{i\mu_B}{\hbar} \int_0^t \mathcal{B}(t') dt'\right). \end{aligned}$$

□

**Задача 60\*** Найти зависимость волновой функции от времени для спина, находящегося в переменном магнитном поле  $\vec{\mathcal{B}} = (\mathcal{B}_\perp \cos \omega t, \mathcal{B}_\perp \sin \omega t, \mathcal{B}_0)$ .

Решение: Уравнение Шредингера для спина

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mu_B \vec{\mathcal{B}}(t) \vec{\sigma} \psi.$$

Записывая его в виде

$$\begin{aligned} \dot{\psi} &= -\frac{i\Omega_{\mathcal{B}}}{2} (\sigma_z + h \cdot (\sigma_x \cos(\omega t) + \sigma_y \sin(\omega t))) \psi = \\ &= -\frac{i\Omega_{\mathcal{B}}}{2} \begin{bmatrix} 1 & h \cdot (\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)) \\ h \cdot (\cos(\omega t) + i \sin(\omega t)) & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{i\Omega_{\mathcal{B}}}{2} \begin{pmatrix} \psi_1 + h \cdot \exp(-i\omega t) \psi_2 \\ h \cdot \exp(i\omega t) \psi_1 - \psi_2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

где  $\Omega_{\mathcal{B}} = 2\mu_B \mathcal{B}_0 / \hbar$  – частота прецессии спина в постоянном поле  $\mathcal{B}_0$ ,  $h = \mathcal{B}_\perp / \mathcal{B}_0$  (обычно  $h \ll 1$ ), получим систему линейных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \dot{\psi}_1 &= -i\frac{\Omega_{\mathcal{B}}}{2} (\psi_1 + h e^{-i\omega t} \psi_2) \\ \dot{\psi}_2 &= -i\frac{\Omega_{\mathcal{B}}}{2} (h e^{i\omega t} \psi_1 - \psi_2). \end{aligned}$$

Часть коэффициентов оказываются зависящими от времени. Эту зависимость от времени можно устранить переходом в систему координат, вращающихся вместе с полем  $\mathcal{B}_\perp$ . В этой системе координат волновая функция

$$\phi = \exp(i\sigma_z\omega t/2)\psi$$

Поскольку в такой системе координат магнитное поле от времени не зависит, выражая  $\psi$  через  $\phi$ , с помощью подстановки

$$\psi_1 = e^{-i\omega t/2}\phi_1, \quad \psi_2 = e^{i\omega t/2}\phi_2 \quad (302)$$

получим систему линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\dot{\phi}_1 = \frac{i}{2}(\omega - \Omega_B)\phi_1 - \frac{i}{2}h\Omega_B\phi_2 \quad (303)$$

$$\dot{\phi}_2 = -\frac{i}{2}h\Omega_B\phi_1 - \frac{i}{2}(\omega - \Omega_B)\phi_2 \quad (304)$$

$$(305)$$

Поиск решения в виде  $\phi_{1,2} = c_{1,2} \exp(-i\bar{\omega}t)$  дает систему линейных уравне-

ний с нулевой правой частью:

$$\begin{aligned} c_1 [(\omega - \Omega_{\mathcal{B}}) + 2\bar{\omega}] + c_2 h\Omega_{\mathcal{B}} &= 0, \\ c_1 h\Omega_{\mathcal{B}} - c_2 [(\omega - \Omega_{\mathcal{B}}) - 2\bar{\omega}] &= 0 \end{aligned} \quad (306)$$

Приравнивая детерминант нулю, получим

$$\bar{\omega}_{1,2} = \pm \bar{\omega}, \quad \text{где } \bar{\omega} \equiv \frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \Omega_{\mathcal{B}})^2 + \Omega_{\mathcal{B}}^2 h^2}$$

. Два значения  $\bar{\omega}_{1,2}$  отвечают двум линейно независимым решениям уравнений (303,304). Для каждого из них связь между нижней и верхней компонентой спинора  $\phi$  может быть получена из уравнения (306) :

$$c_2 = \frac{h\Omega_{\mathcal{B}}}{(\omega - \Omega_{\mathcal{B}}) - 2\bar{\omega}_{1,2}} c_1 \quad (307)$$

откуда общее решение во вращающейся системе координат

$$\phi = a_1 \exp(-i\bar{\omega}t) \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{h\Omega_{\mathcal{B}}}{(\omega - \Omega_{\mathcal{B}}) - 2\bar{\omega}} \end{pmatrix} + a_2 \exp(i\bar{\omega}t) \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{h\Omega_{\mathcal{B}}}{(\omega - \Omega_{\mathcal{B}}) + 2\bar{\omega}} \end{pmatrix} \quad (308)$$

С учетом (302) решение в лабораторной системе

$$\psi_1 = e^{-i\omega t/2} (a_1 e^{-i\bar{\omega} t} + a_2 e^{i\bar{\omega} t}), \quad (309)$$

$$\psi_2 = e^{i\omega t/2} \left( a_1 e^{-i\bar{\omega} t} \frac{h\Omega_B}{(\omega - \Omega_B) - 2\bar{\omega}} + a_2 e^{i\bar{\omega} t} \frac{h\Omega_B}{(\omega - \Omega_B) + 2\bar{\omega}} \right) \quad (310)$$

Рассмотрим случай **резонанса**, при  $\omega = \Omega_B$ :

$$\psi_1 = e^{-i\omega t/2} (a_1 e^{-i\bar{\omega} t} + a_2 e^{i\bar{\omega} t}), \quad (311)$$

$$\psi_2 = e^{i\omega t/2} \left( -a_1 e^{-i\bar{\omega} t/2} + a_2 e^{i\bar{\omega} t} \right) \quad (312)$$

Выберем начальное условие

$$\psi(t=0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (313)$$

что соответствует  $a_1 = a_2 = \frac{1}{2}$ . Тогда

$$\psi_1 = e^{-i\omega t/2} \cos(\bar{\omega} t), \quad (314)$$

$$\psi_2 = e^{i\omega t/2} \sin(\bar{\omega} t) \quad (315)$$

спин переворачивается вверх-вниз со сравнительно “медленной” частотой (называемой также **частотой Раби**)  $\bar{\omega}$ , причем  $\bar{\omega} = h\Omega_B/2 \ll \Omega_B$ , если

вращающееся магнитное поле  $\mathcal{B}_\perp$  мало по сравнению с постоянным полем  $\mathcal{B}_0$ :  $h \equiv \mathcal{B}_\perp/\mathcal{B}_0 \ll 1$ .



### 9.3 Оператор полного момента импульса. Векторная модель.

Полный момент импульса для электрона дается суммой его орбитального момента и спина

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}. \quad (316)$$

Общее правило сложения двух моментов  $\hat{j}_1$  и  $\hat{j}_2$  выглядят следующим образом (т.н. векторная модель):

а) Абсолютное значение полного момента принимает одно из значений:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

б) Проекция полного момента есть сумма проекций каждой из составляющих:

$$m = m_1 + m_2$$

В частности, если  $j_1 = l$  и  $j_2 = s = \frac{1}{2}$ , то

$$\begin{aligned}j &= l \pm \frac{1}{2} \quad \text{при } l \neq 0, \\j &= 1/2 \quad \text{при } l = 0.\end{aligned}$$

Примечание.

В частности, с учетом спина электронные состояния атома водорода классифицируются как  $nL_j$ , заданием главного квантового числа  $n$ , орбитального момента  $L$  и полного момента  $j$ , например:  $2S_{1/2}, 2P_{3/2}, 2P_{1/2}$  и т.п.

## 9.4 Сложение моментов, волновые функции.

Рассмотрим теперь систему<sup>18</sup>, состоящую из двух слабо взаимодействующих подсистем, с моментом импульса  $\hat{\vec{J}}_1$  и  $\hat{\vec{J}}_2$ , соответственно. В общем случае их взаимодействие приводит к тому, что сохраняется лишь полный момент системы  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_1 + \hat{\vec{J}}_2$ . В квантовом случае это означает, что собственное состояние гамильтониана может характеризоваться абсолютным значением полного момента  $j$ :

$$\hat{\vec{J}}^2 |j, m\rangle = j(j + 1) |j, m\rangle \quad (317)$$

и проекцией  $m$  полного момента на ось квантования  $z$ :

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (318)$$

где  $m = -j, \dots, 0, \dots, j$ .

---

<sup>18</sup>В частности, в качестве таких подсистем могут рассматриваться степени свободы, относящиеся к орбитальному движению электрона, и внутренние степени свободы электрона, относящиеся к его спину.

Если взаимодействие между подсистемами достаточно мало, можно ожидать, что сохраняются абсолютные значения моментов  $j_1$  и  $j_2$  каждой из подсистем, *но не* их проекции на ось  $z$ . В этом случае состояние  $|j, m\rangle$  является суперпозицией состояний с различными  $m_1$  и  $m_2$  – таких, что суммарная проекция  $m_1 + m_2 = m$ :

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (319)$$

и соответствующие коэффициенты разложения  $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m}$  называются *коэффициентами Клебша-Жордана*.

## 9.5 Вычисление коэффициентов Клебша-Жордана.

### 9.5.1 Понижающие и повышающие операторы проекции момента $j_{\pm}$ .

Рассмотрим операторы

$$\hat{J}_{\pm} = \left( \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \right) \quad (320)$$

Из коммутационного соотношения для моментов,  $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$ , следует, что

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm \hat{J}_{\pm}. \quad (321)$$

Действуя на состояние  $|j, m\rangle$  оператором  $\hat{J}_{\pm}$  получим некоторое новое состояние

$$|\Psi_{\pm}\rangle = \hat{J}_{\pm} |j, m\rangle \quad (322)$$

Применив оператор  $\hat{J}_z$ , имеем

$$\hat{J}_z |\Psi_{\pm}\rangle = \hat{J}_z \hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = (\hat{J}_{\pm} \hat{J}_z \pm \hat{J}_{\pm}) |j, m\rangle = (m \pm 1) |\Psi_{\pm}\rangle,$$

т.е. состояние  $|\Psi_{\pm}\rangle$  является собственным вектором оператора  $\hat{J}_z$ , с собственным значением  $(m \pm 1)$ . Другими словами, оператор  $\hat{J}_+$  является повышающим, а  $\hat{J}_-$  — понижающим проекцию момента  $\hat{J}_z$  на 1, т.е.

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ |j, m\rangle &= \left(\hat{J}_+\right)_{m+1,m} |j, m+1\rangle \\ \hat{J}_- |j, m\rangle &= \left(\hat{J}_-\right)_{m-1,m} |j, m-1\rangle\end{aligned}$$

Вычисление нормировки вектора  $|\Psi_+\rangle$  дает

$$\left| \left(\hat{J}_+\right)_{m+1,m} \right|^2 = \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle = (j-m)(j+m+1), \quad (323)$$

где использовано  $\hat{J}_- \hat{J}_+ = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z)$ . Тем самым,

$$\left(\hat{J}_+\right)_{m+1,m} \equiv \langle j, m+1 | \hat{J}_+ | j, m \rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (324)$$

Аналогично

$$\left(\hat{J}_-\right)_{m-1,m} \equiv \langle j, m-1 | \hat{J}_- | j, m \rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)} \quad (325)$$

Отсюда, кстати, следует

$$\hat{J}_+ | j, j \rangle = 0, \quad \hat{J}_- | j, -j \rangle = 0,$$

проекция момента на ось квантования не может превышать его абсолютного значения !

### 9.5.2 Сложение моментов $j_1 = l$ , и $j_2 = 1/2$ .

Начнем с построения состояний с максимальным полным моментом  $j = l + 1/2$ . Очевидно, что состояние с максимальной проекцией  $j_z$  единственно:

$$|j = l + 1/2, m = l + 1/2\rangle = |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

Подействуем на левую часть этого равенства оператором  $\hat{J}_-$ , а на правую — эквивалентным оператором  $\hat{l}_- + \hat{s}_-$ :

$$\sqrt{2l+1} |j = l + 1/2, m = l - 1/2\rangle = \sqrt{2l} |l, l - 1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Поделив на  $\sqrt{2l+1}$  получим нормированный вектор состояния с проекцией на единицу меньше максимальной

$$|j = l + 1/2, m = l - 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l - 1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

(326)

Повторяя, построим все состояния мультиплета полного момента  $j = l + 1/2$ .

Кроме этого мультиплета, существует еще мультиплет, отвечающий полному моменту  $j = l - 1/2$ . Состояние этого мультиплета с максимальной проекцией  $m = l - 1/2$  строится как ортогональное состоянию (326):

$$\begin{aligned} |j = l - 1/2, m = l - 1/2\rangle &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, l-1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned}$$

а остальные — действием понижающего оператора  $j_-$  и его эквивалента  $l_- + s_-$ .

### 9.5.3 Сложение двух спинов $j_1 = 1/2$ , и $j_2 = 1/2$ .

Два спина можно сложить в *триплетное* состояние с  $j = 1$ ,  $m = 0, \pm 1$  и *синглетное* состояние с  $j = 0, m = 0$ . Для триплетного состояния с максимальной проекцией

$$|1, 1\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

Действуя понижающим оператором, легко получить

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \quad (327)$$

$$|1, -1\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (328)$$

Синглетное состояние строится как ортогональное к состоянию с нулевой проекцией:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Отметим, что волновая функция триплетного состояния *симметрична*, тогда как волновая функция синглетного *антисимметрична*.

**Задача 61** Система состоит из двух подсистем, каждая из которых имеет момент импульса  $j = 1$ . Найти возможные значения полного момента, вычислить соответствующие коэффициенты Клебша-Жордана.

## 10 Тождественные частицы.

### 10.1 Тождественность частиц, бозоны и фермионы, связь со спином частиц.

В классической механике одинаковые частицы считаются различимыми, т.к. траекторию каждой можно проследить явным образом. В *квантовом случае понятие траектории исчезает*: волновые пакеты, отвечающие каждой из частиц быстро расплываются и перекрываются, и довольно скоро уже нельзя сказать, где — первая, где — вторая частица, и т.п. Как следствие,

одинаковые частицы в квантовой механике  
принципиально неразличимы.

По этой причине в квантовой механике одинаковые частицы называют также **тождественными**.

В частности, из неразличимости тождественных частиц волновая функция для пары частиц  $\psi(q_1, q_2)$  при перестановке аргументов  $q_1$  и  $q_2$  (включающих наборы координатных и спиновых переменных) должна определять то же квантовое состояние с тем же распределением вероятности  $|\psi(q_1, q_2)|^2$ , поэтому при их перестановке у волновой функции может появиться лишь дополнительная фаза:

$$\psi(q_2, q_1) = e^{i\alpha} \psi(q_1, q_2) \quad (329)$$

Другими словами, оператор перестановки тождественных частиц

$$\mathcal{P}_{12} \psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad (330)$$

должен иметь собственные значения  $e^{i\alpha}$ .

Двукратная перестановка является тождественным преобразованием:  $e^{2i\alpha} = 1$ , откуда  $e^{i\alpha} = \pm 1$ .

Таким образом, по отношению к перестановке двух тождественных частиц волновая функция либо **симметрична**, либо — **антисимметрична**.

В первом случае частицы называются **бозонами**, во втором — **фермионами**.

В. Паули показал, что к бозонам относятся частицы с целым (и нулевым) спином (фотоны, фононы,  $\alpha$ -частицы, дейтоны,...), а к фермионам — с полуцелым (электроны, протоны, нейтроны, ядра трития, ...).

## 10.2 Принцип Паули

Для пары различимых (почти) невзаимодействующих частиц волновая функция распадается на произведение

$$\psi(q_1, q_2) \rightarrow \psi_1(q_1)\psi_2(q_2). \quad (331)$$

Для *тождественных* частиц

$$\psi(q_1, q_2) \rightarrow \frac{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \pm \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)}{\sqrt{2}} \quad (332)$$

где (+) – для бозонов, (–) – для фермионов.

Для фермионов волновая функция при  $q_2 = q_1$  обращается в нуль, т.е. имеет место *принцип Паули*:

**В одном квантовом состоянии не может находиться два и более тождественных фермиона.**

**Задача 62** В состоянии с каким орбитальным моментом могут находиться 2 частицы со спином 0?

**Задача 63** Две частицы со спином 1 находятся в состоянии с орбитальным моментом 0. Какие значения полного спина допустимы для этой системы?

**Задача 64** То же, что в предыдущей задаче, но для двух электронов.

### 10.3 Обменное взаимодействие.

В отсутствии (неоднородных) магнитных полей волновая функция электронов может быть представлена в виде произведения координатной и спиновой части. Например, для пары электронов

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \pm \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)}{\sqrt{2}} \times \frac{\chi_1(s_z^{(1)})\chi_2(s_z^{(2)}) \mp \chi_1(s_z^{(2)})\chi_2(s_z^{(1)})}{\sqrt{2}}.$$

Четность полной фермионной волновой функции по отношению к перестановке  $q_1 \leftrightarrow q_2$  должна быть  $(-1)$ . Для двух спинов  $s_{1,2} = 1/2$  четность спиновой части равна  $(+1)$  для полного спина  $s = 1$  (в триплетном состоянии), и  $(-1)$  для полного спина  $s = 0$  (в синглетном состоянии). Соответственно, в триплетном состоянии координатная часть должна быть антисимметрична, а в синглетном — симметрична.

Рассмотрим потенциал взаимодействия между двумя электронами  $V(r) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} > 0$ . Средняя энергия взаимодействия равна

$$\langle V \rangle = \langle \Psi | V | \Psi \rangle = \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) | V(r_1, r_2) | \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \rangle \pm \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) | V(r_1, r_2) | \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \rangle$$

где зависящее от полного спина второе слагаемое называется **обменным взаимодействием**:

знак (+) перед вторым слагаемым отвечает **синглетному** состоянию (спины “антипараллельны”,  $s = 0$ ), а

знак (-) — **триплетному** (спины параллельны,  $s = 1$ ).

Поскольку потенциал взаимодействия между электронами положителен, триплетное состояние обладает меньшей энергией. Таким образом, обменное взаимодействие стремится выстроить спины в одном направлении — именно это и происходит в ферромагнетиках.

Заметим, что обменное взаимодействие хотя и зависит от спина, оно не имеет ничего общего с магнитным взаимодействием — более того, как правило, по величине оно оказывается на много порядков сильнее магнитного.

# 11 Стационарная теория возмущений.

## 11.1 Общая постановка задачи.

Пусть гамильтониан  $\hat{H}$  изучаемой квантовой системы не зависит явным образом от времени и может быть представлен в виде суммы двух слагаемых

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + g\hat{V}, \quad (333)$$

где  $g\hat{V}$  – добавка к также не зависящему от времени гамильтониану  $\hat{H}^{(0)}$  *точно решаемой задачи*, для которой известен полный набор решений стационарного уравнения Шредингера:

$$E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (334)$$

где  $E_n^{(0)}$  и  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  ни что иное, как *собственные значения и вектора* для невозмущенного гамильтониана  $\hat{H}^{(0)}$ .

Мы будем считать добавку  $g\hat{V}$  малым возмущением по сравнению с  $\hat{H}^{(0)}$ , где  $g$  – выделенный явно малый параметр.

Решение точного уравнения Шредингера

$$E_n |\psi_n\rangle = \hat{H} |\psi_n\rangle \quad (335)$$

при условии малости  $g \ll 1$  должно быть близко к решению точно решаемой задачи, поэтому его удобно представить в виде

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_{mn} |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad \text{где } c_{mn} = \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n \rangle. \quad (336)$$

а значения энергии  $E_n$  и коэффициенты  $c_{mn}$  искать в виде разложения по малому параметру  $g$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (337)$$

$$c_{mn} = c_{mn}^{(0)} + c_{mn}^{(1)} + c_{mn}^{(2)} \dots \quad (338)$$

где каждый член разложения  $E_n^{(k)}$ ,  $c_{mn}^{(k)}$  имеет порядок малости  $O(g^k)$ .

Подставляя в (335) разложение (336) и умножая получающееся уравнение слева на вектор состояния  $\langle \psi_k^{(0)} |$ , получаем

$$\begin{aligned}
 E_n c_{kn} &= \sum_m c_{mn} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi_m^{(0)} \rangle + g \sum_m c_{mn} \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle = \\
 &= \sum_m c_{mn} E_m^{(0)} \delta_{km} + g \sum_m c_{mn} \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle = \\
 &= E_k^{(0)} c_{kn} + g \sum_m V_{km} c_{mn}, \tag{339}
 \end{aligned}$$

где матричный элемент оператора возмущения

$$V_{km} = \langle \psi_k^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle.$$

Окончательно, уравнение (339) запишем в виде:

$$\left( E_n - E_k^{(0)} \right) c_{kn} = g \sum_m V_{km} c_{mn}, \quad n = 1, 2, \dots \tag{340}$$

**Пояснение.** Напомним, что наша цель – поиск собственных состояний гамильтониана  $\hat{H}$  ( $= \hat{H}^{(0)} + g\hat{V}$ ), поэтому  $c_{mn} \equiv (c_n)_m$  – компоненты разложения  $n$ -го собственного вектора  $c_n$  гамильтониана  $\hat{H}$  в базисе состояний невозмущенного гамильтониана  $\hat{H}^{(0)}$ . В этом базисе гамильтониан  $H_{km} = E_k^{(0)}\delta_{km} + gV_{km}$ , и уравнения (340) представляют собою, по сути, матричное уравнение определяющее собственное значение  $E_n$  и собственный вектор  $c_n$  матрицы  $H_{km}$ :  $Hc_n = E_nc_n$ .

Далее мы будем искать решения этих уравнений в виде рядов по параметру  $g$  для собственных значений (337) и соответствующих собственных векторов (338) “возмущенного” гамильтониана  $\hat{H}$ .

## 11.2 Невырожденный случай $(E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)})$ при $n \neq k$ ).

Будем решать уравнения (340) методом последовательных приближений. В нулевом приближении ( $g = 0$ ), т.е. в отсутствии возмущения, они принимают вид

$$(E_n - E_k^{(0)}) c_{kn} = 0$$

В невырожденном случае  $(E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)})$  при  $n \neq k$  эти уравнения имеют очевидное *единственное* решение

$$c_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}.$$

которое есть ни что иное, как известное решение нашей точно решаемой задачи.

В следующем, первом (линейном по  $g$ ) приближении при  $n \neq k$  имеем:

$$\begin{aligned} \left(E_n - E_k^{(0)}\right) c_{kn}^{(1)} &= \left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)} + O(g)\right) c_{kn}^{(1)} \\ &= g \sum_m V_{km} c_{mn}^{(0)} = gV_{kn}, \end{aligned} \quad (341)$$

Поскольку  $c_{kn}^{(1)} \sim O(g)$ , в левой части в разности энергий слабоем порядка  $O(g)$  в рамках линейного приближения должно быть отброшено. В правой части, уже содержащей малый параметр  $g$  для  $c_{mn}$  достаточно ограничиться нулевым приближением:  $c_{mn} = \delta_{mn}$ .

В результате получаем, что недиагональные ( $k \neq n$ ) элементы возмущения  $\hat{V}$  приводят к появлению примеси состояний  $|\psi_k^{(0)}\rangle$  к исходному (невозмущенному) состоянию  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ , с амплитудой

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (342)$$

пропорциональной соответствующему матричному элементу  $V_{kn}$ . Такая примесь отсутствует лишь при условии, что соответствующий матричный элемент  $V_{kn}$  равен нулю.

Особого рассмотрения требует случай  $k = n$ . В силу условия нормировки

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_k \left| \delta_{kn} + c_{kn}^{(1)} \right|^2 = 1,$$

откуда  $\left| 1 + c_{nn}^{(1)} \right|^2 = 1 - \sum_{k \neq n} \left| c_{kn}^{(1)} \right|^2 = 1 - O(g^2)$ . В рамках линейного приближения  $c_{kn}^{(1)} = O(g^2) \approx 0$ . Тогда уравнение (340) при  $k = n$  принимает вид

$$E_n^{(1)} = gV_{nn}, \quad (343)$$

т.е. *первая* поправка к энергии равна соответствующему диагональному матричному элементу  $V_{nn}$  – среднему по невозмущенному состоянию  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  от оператора возмущения  $\hat{V}$ .

Довольно часто первая поправка оказывается равной нулю, поэтому имеет смысл рассмотреть поправку и второго порядка по  $g$ . Решение уравнения (340) во втором порядке дает

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{g^2 |V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (344)$$

Интересно отметить, что **вторая поправка к основному состоянию всегда отрицательна**, т.к.  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$  для всех  $k$  ( $n$  – наимизшее состояние). Окончательно, выпишем решение

$$E_n = E_n^{(0)} + gV_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{g^2 |V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots, \quad (345)$$

$$c_{kn} = \delta_{kn} + \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (346)$$

**Условие применимости** предполагает малость поправок, для чего необходимо

$$\left| \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right| \ll 1, \quad \text{при } k \neq n \quad (347)$$

**Задача 65** Имеется гармонический осциллятор с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$$

и пусть возмущение имеет вид  $\hat{V} = \alpha x$ . Найти поправки к волновым функциям и уровням, объяснить полученный результат.

**Задача 66** Найти поправки к двум первым уровням гармонического осциллятора, вызванные ангармоническими добавками к потенциалу: а)  $\hat{V} = \beta x^3$ ; б)  $\hat{V} = \gamma x^4$ .

**Указание:** решить задачу, используя операторы вторичного квантования (операторы рождения и уничтожения).

### 11.3 Теория возмущений при наличии вырождения.

Наличие вырождения означает, что имеется набор из  $r$  ортогональных состояний  $|\psi_s^{(0)}\rangle$  ( $s = n, \dots, n + r - 1$ ) с *совпадающей* энергией  $E_n^{(0)} = E_{n+1}^{(0)} = \dots = E_{n+r-1}^{(0)} \equiv E^{(0)}$ .

Без потери общности можно положить  $E^{(0)} = 0$ . Если соответствующие *недиагональные* матричные элементы возмущения  $V_{ss'} \neq 0$ , то условие применимости (347) теории возмущений для *невыврожденного случая* оказывается нарушенным.

Однако в подпространстве вырожденных собственных векторов любая их линейная комбинация так же является собственным вектором невозмущенного гамильтониана.

Поэтому в этом подпространстве всегда можно выбрать такой новый базис, что матрица возмущения  $gV_{ss'}$  будет в нем диагональной:  $gV_{ss'} \rightarrow v_s \delta_{ss'}$ .

Вектора такого базиса, диагонализующего матрицу возмущений  $gV_{ss'}$ , являются линейной комбинацией исходного набора векторов:  $|\tilde{\psi}_s^{(0)}\rangle = \sum_{q=n}^{n+r-1} b_{qs} |\psi_q^{(0)}\rangle$ , коэффициенты разложения которой удовлетворяют т.н. **секулярному уравнению**

$$V_{pq}b_{qs} = Eb_{ps}, \quad p, q, s = n, \dots, n+r-1. \quad (348)$$

Существование нетривиального решения однородной системы уравнений требует равенства нулю детерминанта:

$$\det \|V_{pq} - E \cdot I\| = 0$$

Набору  $r$  корней  $E_i \equiv v_i$ , ( $i = 0, \dots, r-1$ ) этого уравнения  $r$ -ой степени отвечают  $r$  решений  $b_{ps}^{(i)}$ , однородной системы, определяющих  $r$  векторов нового базиса  $|\tilde{\psi}_{n+i}^{(0)}\rangle = \sum_{q=n}^{n+r-1} b_{q,n+i}^{(i)} |\psi_q^{(0)}\rangle$ , для

которых матрица возмущения принимает *диагональный* вид  $V$ :

$$V_{pq} \rightarrow \left( \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & & & \\ \hline v_n & 0 & \dots & 0 \\ \hline 0 & v_{n+1} & \dots & 0 \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hline 0 & \dots & \dots & v_{n+r-1} \\ \hline & & & \\ \hline \end{array} \right)$$

В случае, когда все диагональные элементы  $v_i$  оказываются различными, вырождение снимается и, очевидно, можно воспользоваться теорией возмущений для невырожденного случая.

Однако, даже если диагональные элементы для каких-то состояний все-таки совпали, недиагональные матричные элементы между этими состояниями тождественно равны нулю, взаимное смешивание (342) для этих состояний отсутствует, условие (347) не нарушено, и теория возмущений для невырожденного случая становится применимой и в этом случае.

## 11.4 Пересечение термов.

Рассмотрим случай, когда в системе два уровня, в отличие от остальных, находятся очень близко друг к другу:  $E_{m+1} - E_m \ll E_{n+1} - E_n$  для всех  $n \neq m$ . Примешивание других состояний (342), вызванное слабым возмущением  $gV$ , будет мало ( $\sim O(g)$ ) для всех уровней

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

за исключением ( $n = m, k = m+1$ ), а также ( $n = m+1, k = m$ ), для которых взаимное смешивание может оказаться большим из-за близости уровней  $E_m$  и  $E_{m+1}$  (ввиду малости знаменателя  $|E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)}| \sim O(g)$ ).

В таком случае влиянием других состояний на эти уровни можно пренебречь, рассмотрев взаимное смешивание только этих двух уровней, оставив из всей системы уравнений (340) лишь два упомянутых уровня.

Поскольку из всех состояний мы рассматриваем только два, переобозначим  $m \rightarrow 1$ ,  $(m + 1) \rightarrow 2$ ; в этих обозначениях оставшиеся из уравнений (340) примут вид

$$\begin{aligned} Ec_1 &= \left( E_1^{(0)} + gV_{11} \right) c_1 + gV_{12}c_2 = H_{11}c_1 + H_{12}c_2 \\ Ec_2 &= gV_{21}c_1 + \left( E_2^{(0)} + gV_{22} \right) c_2 = H_{21}c_1 + H_{22}c_2 \end{aligned} \quad (349)$$

Представим, что свойства квантовой системы зависят от некоторого параметра  $\lambda$ :

$$H_{11} = H_{11}(\lambda), \quad H_{22} = H_{22}(\lambda)$$

так, что *при некотором*  $\lambda = \lambda_0$  диагональные матричные элементы гамильтониана совпадают:

$$H_{11}(\lambda_0) = H_{22}(\lambda_0). \quad (350)$$

В отсутствии *недиагональных* элементов  $H_{12} \equiv H_{21} \equiv 0$  энергии состояний

$$E_1(\lambda) = H_{11}(\lambda) \quad \text{и} \quad E_2(\lambda) = H_{22}(\lambda) \quad (351)$$

при  $\lambda = \lambda_0$  совпадают – происходит т.н. “пересечение термов”, см. Рис.11.

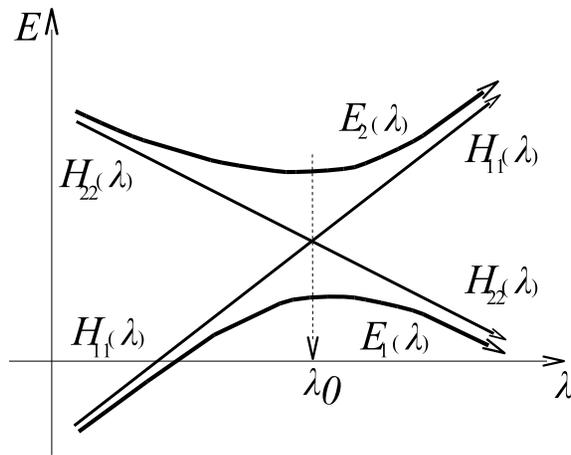


Рис. 11: Пересечение термов.

Решение уравнений (349) с учетом недиагональных элемен-

тогда дает

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

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{1 + r^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ r_{1,2} \end{pmatrix},$$

$$\text{где } r_{1,2} = \frac{1}{H_{12}} \left[ \frac{H_{22} - H_{11}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2} \right]$$

Изучим поведение этого решения в зависимости от  $\lambda$ .

Предположим для определенности, что  $H_{11} < H_{22}$ , тогда

$$\text{a) при } \lambda \ll \lambda_0, \left\{ \begin{array}{l} E_1 \rightarrow H_{11} - |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, \Psi_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ E_2 \rightarrow H_{22} + |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, \Psi_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

$$\text{b) при } \lambda = \lambda_0, \left\{ \begin{array}{l} E_1 = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} - |H_{12}|, \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ E_2 = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} + |H_{12}|, \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

$$\text{c) при } \lambda \gg \lambda_0, \left\{ \begin{array}{l} E_1 \rightarrow H_{22} - |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, \Psi_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ E_2 \rightarrow H_{22} + |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, \Psi_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{array} \right.$$

На Рис.11 соответствующие зависимости энергии от  $\lambda$  для  $E_1(\lambda)$  и  $E_2(\lambda)$  показаны соответственно нижней и верхней кривой.

При  $\lambda \ll \lambda_0$  состояние, отвечающее собственной энергии  $E_1(\lambda)$  близко к состоянию  $|1\rangle$ , при  $\lambda = \lambda_0$  оно представляет смесь состояний  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  в равных пропорциях, а при  $\lambda \gg \lambda_0$  оно переходит в состояние  $|2\rangle$ .

Аналогичным образом при  $\lambda \ll \lambda_0$  состояние, отвечающее собственной энергии  $E_2(\lambda)$  близко к состоянию  $|2\rangle$ , при  $\lambda = \lambda_0$  оно так же представляет смесь состояний  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  в равных пропорциях, а при  $\lambda \gg \lambda_0$  оно переходит в состояние  $|1\rangle$ .

В то время, как в отсутствии недиагональных матричных элементов  $H_{12}, H_{21}$  возможно пересечение термов, отличие от нуля  $H_{12}, H_{21}$  приводит к **расталкиванию** уровней: минимальное расстояние между уровнями, отвечающее  $\lambda = \lambda_0$ , равно

$$E_2(\lambda) - E_1(\lambda) = 2 |H_{12}| .$$

Следует также отметить, что если состояния  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  имеют, например, противоположную *четность*, то при переходе от  $\lambda \ll \lambda_0$  к  $\lambda \gg \lambda_0$  четность *каждого* из собственных состояний гамильтониана  $H$  меняется на противоположную.

## 11.5 Атом в электрическом поле, эффект Штарка.

### 11.5.1 Квадратичный эффект Штарка

Полный заряд атома равен нулю, поэтому сила, действующая на атом, находящийся в однородном электрическом поле, равна нулю. Взаимодействие нейтрального атома с однородным электрическим полем возможно лишь при наличии у него электрического дипольного момента:

$$\hat{V} = d\hat{\mathcal{E}}$$

В *отсутствии* внешнего поля средний электрический дипольный момент атома в состоянии с *определённым* полным моментом импульса также равен нулю.

Причина проста – единственное выделенное направление в атоме задается *аксиальным* вектором полного момента импульса  $\hat{\vec{J}}$  – в то время, как дипольный электрический момент  $\vec{d}$  является *полярным* вектором.

При отражении осей координат проекции на оси полярного вектора меняют знак, тогда как проекции аксиального вектора остаются неизменными.

Поскольку в отсутствии возмущения  $\hat{V}$  собственный дипольный момент  $\langle \vec{d} \rangle = 0$ , в первом порядке теории возмущений поправка к энергии равна нулю:

$$\Delta E = E^{(1)} = \langle n | \hat{V} | n \rangle = \langle n | \vec{d} \vec{\mathcal{E}} | n \rangle = \langle n | \vec{d} | n \rangle \vec{\mathcal{E}} = 0,$$

где  $|n\rangle$  – невозмущенное состояние атома.

Наложение внешнего электрического поля создает в атоме наведенный электрический момент  $\langle \vec{d} \rangle$ , пропорциональный напряженности электрического поля  $\vec{\mathcal{E}}$ :  $\langle \vec{d} \rangle \parallel \vec{\mathcal{E}}$ . Энергия взаимодействия  $E \propto \langle \vec{d} \vec{\mathcal{E}} \rangle \propto \mathcal{E}^2$ , т.е. *квадратична* по внешнему полю.

Во втором порядке теории возмущений энергия взаимодействия атома с электрическим полем – *эффект Штарка*

$$\Delta E = E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \vec{d} \vec{\mathcal{E}} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_z^2$$

где для определенности предполагается, что электрическое поле направлено вдоль оси  $z$ :  $\vec{\mathcal{E}} = (0, 0, \mathcal{E}_z)$ . Поляризуемость

$$\alpha = 2e^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | z | n \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = a_B^3 \beta_n. \quad (352)$$

Для атома водорода в основном состоянии  $\beta_n = 4.4$ .

## 11.5.2 Оценка сверху и оценка снизу, правило сумм.

Вычисление этого коэффициента задача непростая, но оценить для него границу сверху и снизу достаточно просто.

Например, заменяя в (352) знаменатель на минимальный  $(E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) \rightarrow (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})$  и распространяя суммирование по всем состояниям (т.к.  $\langle 1|z|1\rangle = 0$ ), получим оценку сверху

$$\begin{aligned}\alpha &\leq 2e^2 \frac{1}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \sum_k \langle n|z|k\rangle \langle k|z|n\rangle \\ &= \frac{4}{3} \frac{1}{1 - \frac{1}{4}} \langle 1|r^2|1\rangle a_B = \frac{16}{9} \times 3a_B^3 = 5.33a_B^3\end{aligned}$$

Аналогично для оценки снизу  $(E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) \rightarrow (-E_1^{(0)})$  и

$$\begin{aligned}\alpha &\geq 2e^2 \frac{1}{-E_1^{(0)}} \sum_k \langle n|z|k\rangle \langle k|z|n\rangle \\ &= \frac{4}{3} \langle 1|r^2|1\rangle a_B = \frac{4}{3} \times 3a_B^3 = 4a_B^3\end{aligned}$$

Такие оценки, где сумма по множеству (вообще говоря, малоизвестных) состояний заменяется на некоторое среднее по хорошо определенному — в данном случае, по основному состоянию, называются *правилами сумм*.

### 11.5.3 Линейный эффект Штарка.

Рассмотренный эффект *квадратичен* по приложенному электрическому полю  $\mathcal{E}$ . Однако у атома водорода имеются *вырожденные* состояния с различной четностью, в частности, при  $n = 2$  – одно четное состояние  $2S$ , и три нечетных состояния  $2P$  с проекцией момента  $l_z = (-1, 0, 1)\hbar$ . Если электрическое поле направлено вдоль оси  $z$ , проекция момента  $l_z$  сохраняется, и смешиваются лишь два состояния:  $2S$  и  $2P$  с  $l_z = 0$ . Для этих состояний  $V_{11} = V_{22} = 0$  и  $V_{12} = V_{21} = 3ea_B\mathcal{E}_z$ . Решая секулярное уравнение, получим для энергии и для вектора состояния

$$E_{\pm} = 3ea_B\mathcal{E}_z, |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2S\rangle \mp |2P\rangle)$$

Для атома водорода эффект Штарка для состояний с главным квантовым числом  $n \geq 2$  оказывается *линейным* по  $\mathcal{E}$ .

**Задача 67** Для гармонического осциллятора, находящегося в электрическом поле  $\mathcal{E}$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} + e\mathcal{E}x$$

вычислить поляризуемость в основном состоянии.

**Задача 68** Вычислить поляризуемость гармонического осциллятора в произвольном  $n$ -том стационарном состоянии.

## 11.6 Спин-орбитальное взаимодействие.

Электрон, движущийся в электрическом поле атома со скоростью  $\vec{v}$ , испытывает воздействие не только электрического поля  $\vec{\mathcal{E}}$ , но и возникающего в его собственной системе отсчета магнитного поля

$$\vec{\mathcal{B}} = -\frac{1}{c} [\vec{v} \times \vec{\mathcal{E}}] = -\frac{\hbar}{ec\hbar} \frac{1}{r} [\vec{r} \times \vec{v}] \frac{(dU/dr)}{r} = -\frac{\hbar}{emc} \left( \frac{dU}{dr} \right) \hat{L}.$$

Здесь использовано

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \varphi(r) = -\frac{\vec{r} d\varphi(r)}{r dr}, \quad \varphi(r) = U(r)/e.$$

и  $U(r)$  – потенциальная энергия электрона в атоме.

Более аккуратный расчет, учитывающий *неинерциальность* собственной системы электрона, вызывающую дополнительную прецессию механического момента спина - *томасовскую прецессию*, приводит к появлению дополнительного множителя  $1/2$ .

В результате оператор взаимодействия собственного (спиновое) магнитного момента электрона — *спин-орбитального взаимодействия* принимает вид

$$\hat{V}_{LS} = -2\mu_B \hat{\vec{s}} \vec{\mathcal{B}} = \mu_B^2 \frac{1}{e^2 r} \left( \frac{dU}{dr} \right) \left( \hat{\vec{s}} \hat{\vec{L}} \right) = \beta \cdot \left( \hat{\vec{s}} \hat{\vec{L}} \right), \quad (353)$$

где  $\beta = \mu_B^2 \frac{1}{e^2 r} \left( \frac{dU}{dr} \right)$ . Среднее от  $\left( \hat{\vec{s}} \hat{\vec{L}} \right)$  легко вычислить следующим образом:

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}}, \implies \hat{\vec{J}}^2 = \left( \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{s}} \right)^2 = \hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{s}}^2 + 2\hat{\vec{s}} \hat{\vec{L}}$$

откуда  $\left( \hat{\vec{s}} \hat{\vec{L}} \right) = \frac{1}{2} \left( \hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{s}}^2 \right)$ . Усредняя по состоянию с определенным полным моментом  $(J, J_z, L, s)$

$$\begin{aligned} \hat{\vec{J}}^2 \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle &= j(j+1) \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \hat{\vec{L}}^2 \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle &= l(l+1) \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned}$$

получаем

$$\left\langle j, j_z, l, \frac{1}{2} \left| \hat{\vec{s}}\hat{\vec{L}} \right| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right], \quad (354)$$

откуда для поправки к энергии в первом порядке по  $LS$  взаимодействию получим

$$\langle \hat{V}_{LS} \rangle = \frac{\langle \beta \rangle}{2} \cdot \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

В общем случае  $\langle \beta \rangle$  зависит и от главного квантового числа  $n$ , и от орбитального момента  $l$ , так что различные значения  $j$  и  $l$  отвечают различным значениям энергии. Тем самым снимается т.н. “случайное вырождение” по  $l$ , имеющее место для водородоподобных систем, приводя к расщеплению вырожденных уровней и появлению тонкой структуры. Порядок величины

$$\beta \sim \left( \frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \frac{1}{e^2 a_B} \frac{e^2}{a_B^2} = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{e^2}{a_B} = \alpha^2 \frac{e^2}{a_B} = \alpha^2 R$$

т.е. расщепление в атомных единицах имеет порядок малости  $\alpha^2$ , где  $\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \approx 1/137$  называется *постоянной тонкой структуры*.

В тяжелых атомах потенциал для внутренних электронов пропорционален  $U(r) \sim Z/r$  ( $Z$  – заряд ядра),  $r \sim a_B/Z$ , скорость  $v \sim Z\alpha$ , откуда  $\beta \sim Z^4\alpha^2 R$ .

## 11.7 Атом в магнитном поле, эффект Зеемана, фактор Ланде.

Рассмотрим атом в постоянном магнитном поле  $\vec{\mathcal{H}} \parallel \vec{z}$ . Взаимодействие внешнего электрона с магнитным полем может быть записано, как

$$\hat{V} = \mu_B(\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{s}})\vec{\mathcal{B}} = \mu_B(\hat{\vec{J}} + \hat{\vec{s}})\vec{\mathcal{B}} = \mu_B\vec{m}\vec{\mathcal{B}},$$

где  $\vec{m} = (\hat{\vec{J}} + \hat{\vec{s}})$  – вектор магнитного момента. В наинизшем порядке теории возмущений энергия взаимодействия атома с магнитным полем равна среднему  $\hat{V}$  по невозмущенному квантовому состоянию атома (в данном случае по стационарному состоянию с определенным полным моментом  $j : \langle \hat{\vec{J}}^2 \rangle = j(j+1)$ ,  $l : \langle \hat{\vec{L}}^2 \rangle = l(l+1)$ ):

$$E(j, j_z, l, s) = \langle j, j_z, l, s | \hat{V} | j, j_z, l, s \rangle = \mu_B \vec{\mathcal{B}} \langle j, j_z, l, s | \vec{m} | j, j_z, l, s \rangle$$

Вектор магнитного момента  $\vec{m}$  складывается из вектора полного момента  $\hat{J}$  и вектора спина  $\hat{s}$ . В невозмущенном атоме вектор  $\vec{m}$  может быть направлен вдоль единственного выделенного направления в атоме – вектора полного момента  $\hat{J}$ , поэтому для вычисления вектора  $\vec{m}$  достаточно вычислить его среднюю проекцию на вектор полного момента  $\hat{J}$ :

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{m} \rangle &= \langle j, j_z, l, s | \vec{m} | j, j_z, l, s \rangle = \\
 &= \frac{\langle j, j_z, l, s | \vec{J} | j, j_z, l, s \rangle \langle j, j_z, l, s | \vec{J} \vec{m} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} = \\
 &= g_L \langle j, j_z, l, s | \vec{J} | j, j_z, l, s \rangle = g_L j_z, \quad (355)
 \end{aligned}$$

где **фактор Ланде**

$$\begin{aligned}
 g &= \frac{\langle j, j_z, l, s | \vec{J}\vec{m} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} = \\
 &= \mu_B \left[ \frac{\langle j, j_z, l, s | \vec{J}^2 | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} + \frac{\langle j, j_z, l, s | \vec{J}\vec{s} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} \right] = \\
 &= \mu_B \left[ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right] = \mu_B \left[ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1) - s(s+1)}{2j(j+1)} \right]
 \end{aligned} \tag{356}$$

вычисляется аналогично (354) усреднением тождества  $(\hat{J} - \hat{s})^2 = \hat{L}^2$ . Окончательно, при помещении в магнитное поле для  $(2j+1)$  вырожденных состояний, отвечающих различным проекциям *полного момента*, возникает расщепление уровней, называемое **эффектом Зеемана**:

$$\Delta E = g j_z \mathcal{H}, j_z = -j, \dots, 0, \dots, j.$$

## 12 Нестационарная теория возмущений.

### 12.1 Общий подход.

Перейдем к изучению явлений в системах с гамильтонианом, *зависящем от времени*.

Пусть гамильтониан представляет собой сумму стационарного (не зависящего от времени) гамильтониана  $\hat{H}_0$  и зависящего от времени возмущения  $\hat{V}(t)$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (357)$$

включающегося с какого-то момента времени  $t_0$  (для определенности положим,  $t_0 = 0$ ). Предположим также, что для стационарного гамильтониана  $\hat{H}_0$  известен полный набор стационарных решений

$$\left\{ E_n, |n\rangle; |n(t)\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} \right\} \quad (358)$$

Нас интересует решение *нестационарного уравнения Шредингера*

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \left( \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) |\Psi(t)\rangle. \quad (359)$$

Будем искать его решение в виде разложения по стационарным решениям гамильтониана  $\hat{H}_0$ :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n(t)\rangle \quad (360)$$

Подставляя разложение и умножая получающееся уравнение слева на бра-вектор  $\langle m(t)|$ , получаем систему уравнений

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) a_n(t) \quad (361)$$

$$\tilde{V}_{mn}(t) = \langle m(t) | \hat{V}(t) | n(t) \rangle = V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t}$$

где  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ , и  $V_{mn}(t) = \langle m | \hat{V}(t) | n \rangle$ .

В общем случае решение этой системы – задача нетривиальная. Далее мы изучим ее решение в рамках теории возмущений, предполагая, что величина возмущения достаточно мала.

## 12.2 Решение в рамках теории возмущений.

Пусть до включения возмущения квантовая система находилась в начальном состоянии  $|i\rangle$ , и  $a_k(t) = \delta_{ki}$  при  $t < t_0$ . Если возмущение достаточно мало, то невозмущенное решение под воздействием  $\tilde{V}_{mn}(t)$  меняется мало:  $|a_m(t) - \delta_{mi}| \ll 1$ , и в правую часть (361) можно подставить невозмущенное решение:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) \delta_{ni} \quad (362)$$

Интегрируя, получаем

$$a_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt', \quad (363)$$

откуда вероятность перехода в новое состояние

$$w_{mi}(t) = |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt' \right|^2 \quad (364)$$

### 12.2.1 Возмущение, действующее конечное время.

Пусть  $V_{mi}(t) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ , тогда после выключения взаимодействия мы получаем снова невозмущенную систему, и новое состояние будет суперпозицией стационарных состояний  $|n\rangle$  с постоянными коэффициентами. Вероятность перехода из начального состояния  $|i\rangle$  в конечное состояние  $|f\rangle$  равна

$$w_{fi} = |a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty V_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2 \quad (365)$$

### 12.2.2 Возмущение, остающееся в пределе $t \rightarrow \infty$ .

Пусть возмущение, включившись при  $t = 0$ , при  $t \rightarrow \infty$  стремится к некоторому *постоянному* пределу:  $V_{mi}(t) \rightarrow V_{mi}^\infty$ . В таком случае интеграл в (363) расходится при  $t \rightarrow \infty$ .

Преобразуем интеграл в (363), взяв его по частям:

$$\begin{aligned} a_m(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt' = \\ &= -\frac{V_{mi}}{\hbar\omega_{mi}} e^{i\omega_{mi}t'} \Big|_0^t + \frac{1}{\hbar\omega_{mi}} \int_0^t \frac{dV_{mi}(t')}{dt'} e^{i\omega_{mi}t'} dt' \quad (366) \end{aligned}$$

Теперь интеграл во втором слагаемом сходится. Поскольку возмущение при  $t \rightarrow \infty$  не выключается, а стремится к некоторому постоянному пределу, и соответствующий гамильтониан  $\hat{H}_0 + \hat{V}^\infty$  не зависит от времени, при  $t \rightarrow \infty$  система снова описывается набором *новых* стационарных решений  $|n^\infty\rangle$ , учитывающих наличие дополнительного возмущения  $\hat{V}^\infty$ .

Используя *стационарную* теорию возмущений (346), легко получить, что в ее первом порядке новый набор связан со старым как

$$|n^\infty\rangle = |n\rangle - \sum_m \frac{V_{mn}^\infty}{E_m - E_n} |m\rangle = |n\rangle - \sum_m \frac{V_{mn}^\infty}{\hbar\omega_{mn}} |m\rangle$$

откуда видно, что первое слагаемое в (366) описывает перерасположение асимптотического при  $t \rightarrow \infty$  состояния  $|i^\infty\rangle$ , и при переходе к новому набору стационарных решений  $|n^\infty\rangle$  исчезнет. В результате вероятность перехода из исходного состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|f^\infty\rangle$  нового (асимптотического при  $t \rightarrow \infty$ ) базиса стационарных состояний дается вторым слагаемым в (366):

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2} \left| \int_0^\infty \frac{dV_{fi}(t)}{dt} e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2$$

При *медленном* (адиабатическом) включении возмущения с характерным временем  $T$  система из состояния  $|i\rangle$  переходит в состояние  $|i^\infty\rangle$ , с точностью до малых поправок порядка  $1/(\omega_{fi}T)^2$ .

При **быстром** ( $T\omega_{fi} \ll 1$ ) включении величина  $\frac{dV_{mi}(t)}{dt}$  меняется так быстро, что  $e^{i\omega_{fi}t} \rightarrow 1$ , и

$$w_{fi} = \left| \frac{V_{fi}^{\infty}}{\hbar\omega_{fi}} \right|^2 \quad (367)$$

что фактически приводит просто к переразложению исходного вектора квантового состояния по векторам (асимптотического при  $t \rightarrow \infty$ ) базиса новых стационарных состояний.

**Задача 69** Пусть имеется атом трития в основном состоянии  $n = 1$ . В результате  $\beta$ -распада ядра трития его заряд мгновенно меняется на единицу:  $e \rightarrow 2e$ . Найти вероятность, что в образовавшемся ионе гелия электрон останется в основном состоянии.

### 12.2.3 Переходы под воздействием периодического возмущения. Золотое правило Ферми.

Рассмотрим переходы под воздействием периодического возмущения  $\hat{V}(t) = \hat{V}^0 e^{-i\omega t}$ , в состояния *непрерывного* спектра, лежащие в интервале  $(f, f + df)$ . Вычисление интеграла (363) дает

$$a_{fi} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' V_{fi}^0 e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} = -\frac{1}{\hbar} V_{fi}^0 \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega},$$

и соответствующая вероятность перейти в каждое конкретное состояние  $f$  равна:

$$w_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \frac{4 \sin^2 [(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2}$$

Используя известную формулу

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha^2 t} = \delta(\alpha) \quad (368)$$

получим для вероятности перехода

$$\begin{aligned}
 w_{fi} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\pi/2}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \frac{4 \sin^2 [(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{\pi(\omega_{fi} - \omega)^2 t/2} \cdot t = \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \cdot t
 \end{aligned} \tag{369}$$

Вероятность перехода в конечные состояния  $f$ , лежащие в заданном интервале  $d\nu_f$  ( $d\nu_f$  – соответствующее число конечных состояний), равна  $w_{fi} d\nu_f$ . Видно, что при больших  $t$  она пропорциональна  $t$ . Поделив на  $t$ , получаем вероятность перехода в единицу времени

$$\begin{aligned}
 dw_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) d\nu_f = \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}^0|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d\nu_f
 \end{aligned} \tag{370}$$

Эта формула известна как **золотое правило Ферми**.

## 13 Квантование электромагнитного поля.

### 13.1 Электромагнитная волна как *квантовый осциллятор*.

Рассмотрим простейшую картину квантования электромагнитной волны. Амплитуда электромагнитной волны имеет вид

$$\vec{\mathcal{A}}(\vec{r}, t) = \text{Re } \vec{\mathcal{A}}_0 e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t}. \quad (371)$$

Выберем калибровку  $\varphi \equiv 0$ ,  $\vec{A} \perp \vec{k}$ , в которой и электрическое, и магнитное поле волны выражаются через вектор-потенциал  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  как

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}}{\partial t}, \quad \vec{\mathcal{H}} = \text{rot } \vec{\mathcal{A}} = i[\vec{k} \times \vec{\mathcal{A}}], \quad (372)$$

Тогда классический гамильтониан для вектор-потенциала (совпадающий с ее энергией в объеме  $V$  принимает вид

$$H = \frac{V}{2c^2} \left[ \dot{\mathcal{A}}^2 + \frac{k^2}{c^2} \mathcal{A}^2 \right] = \frac{1}{2} (\dot{Q}^2 + \omega^2 Q^2) \quad (373)$$

совпадающий с гамильтонианом гармонического осциллятора для *обобщенной координаты*  $Q = \sqrt{V/c^2} \mathcal{A}$ . Квантование этого осциллятора дает

$$E = \hbar\omega(n + 1/2),$$

т.е. энергия электромагнитной волны принимает *дискретные значения*, где  $n$  – число квантов электромагнитного поля (**фотонов**) с энергией  $\hbar\omega$ .

## 13.2 Операторы рождения и уничтожения фотонов.

Вводя операторы рождения и уничтожения квантов

$$\hat{a}\vec{e} = \sqrt{\omega/2\hbar}(\hat{Q} + \frac{i}{\omega}\dot{\hat{Q}}) = \sqrt{V\omega/2\hbar c^2}(\hat{A} + \frac{i}{\omega}\dot{\hat{A}}),$$

$$\hat{a}^+\vec{e} = \sqrt{\omega/2\hbar}(\hat{Q} - \frac{i}{\omega}\dot{\hat{Q}}) = \sqrt{V\omega/2\hbar c^2}(\hat{A} - \frac{i}{\omega}\dot{\hat{A}})$$

получим вектор-потенциал электромагнитной волны, который более не является обычной функцией координат, а становится теперь операторной функцией

$$\hat{A}_{\omega, \vec{k}}(\vec{r}, t) = \vec{e}\sqrt{\hbar c^2/\omega V}(\hat{a}e^{i\vec{k}\vec{r}-i\omega t} + \hat{a}^+e^{-i\vec{k}\vec{r}+i\omega t})$$

где  $\vec{e} \perp \vec{k}$  – вектор поляризации поля кванта электромагнитной волны,  $E = \hbar\omega$  и  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  – энергия и импульс кванта.

Соответственно, напряженность электрического поля также становится операторной функцией:

$$\hat{\vec{\mathcal{E}}}_{\omega, \vec{k}}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}}{\partial t} = -i\vec{e} \sqrt{\hbar\omega/V} (\hat{a} e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t} - \hat{a}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r} + i\omega t}) \quad (374)$$

Таким образом, амплитуда электромагнитной волны содержит операторы рождения и уничтожения. Ниже мы увидим, что они описывают *излучение* и *поглощение* фотонов.

### 13.2.1 Спектральная плотность квантовых мод электромагнитного поля.

Рассмотрим прямоугольный резонатор с размерами  $l_x, l_y, l_z$ . Для произвольной моды в резонаторе

$$\omega^2 = c^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

где  $k_i = \pi n_i / l_i$ , и  $n_i$  число полуволн вдоль каждого из направлений  $i = x, y, z$ . Тогда число мод с частотой, лежащей в интер-

вале  $\omega, \omega + \Delta\omega$ , равно  $\Delta\nu = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z V / \pi^3$ , где  $V = l_x l_y l_z$ . Устремляя  $l_x, l_y, l_z \rightarrow \infty$ , и допуская также отрицательные для  $k$ <sup>19</sup>, имеем

$$d\nu = V \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = V \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (375)$$

Рассматривая квант поля (фотон) как частицу с энергией  $E = \hbar\omega$  и импульсом  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , получим

$$d\nu = V \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (376)$$

что совпадает с полученной ранее квазиклассической оценкой плотности числа квантовых состояний для обычных частиц (212)

В сферических координатах

$$d\nu = V \frac{d\Omega k^2 dk}{(2\pi)^3}$$

---

<sup>19</sup>Для избежания двойного счета при этом надо результат поделить на  $2^3$ , что эквивалентно замене в знаменателе  $\pi \rightarrow 2\pi$ .

## 13.3 Дипольное излучение атомов.

### 13.3.1 Электрический дипольный переход (E1)

Спектр излучения атомов лежит в основном в оптическом диапазоне, для которого длина волны много больше размеров атома:  $\lambda \gg a_B$ , или  $ka_B \ll 1$ . Поэтому поле на размерах атома можно считать однородным, и основным механизмом является взаимодействие электрического поля волны с электрическим дипольным моментом атома:

$$\hat{V} = d\hat{\mathcal{E}} \quad (377)$$

Рассмотрим переход атома из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|f\rangle$  с излучением фотона с частотой

$$\omega = (E_i - E_f)/\hbar \quad (378)$$

Начальный вектор состояния системы атом+электромагнитное поле имеет вид

$$|i\rangle_a |n_i\rangle_{ph}$$

где индекс  $a$  помечает вектор состояния атома, а индекс  $ph$  — фотона ( $n_i$  число фотонов в начальном состоянии,  $n_i = 0$  означает отсутствие фотона). Соответственно, вектор конечного состояния

$$|f\rangle_a |n_f\rangle_{ph}$$

Тогда матричный элемент

$$\begin{aligned} V_{fi} &= \langle n_f |_{ph} \langle f |_a \hat{\vec{d}} \hat{\vec{\mathcal{E}}} |i\rangle_a |n_i\rangle_{ph} = \langle f | \hat{\vec{d}} |i\rangle \langle n_f | \hat{\vec{\mathcal{E}}} |n_i\rangle = \\ &= \vec{d}_{fi} \cdot \vec{e}(-i\sqrt{\hbar\omega/V})(\langle n_f | \hat{a} |n_i\rangle + \langle n_f | \hat{a}^+ |n_i\rangle) \end{aligned} \quad (379)$$

Здесь  $\vec{d}_{fi}$  — матричный элемент дипольного момента атома между начальным и конечным состояниями атома.

Отличие от нуля матричного элемента дипольного момента требует выполнения определенных условий, называемых *правилами отбора*.

Прежде всего, напомним, что пространственная четность электронного состояния, равна  $(-1)^l$  ( $l$  — орбитальный момент электрона). Условие отличия от нуля матричного элемента дипольного момента требует, чтобы четности начального и конечного состояния были противоположны, откуда следует, что орбитальный момент в начальном и конечном состоянии атома должен различаться. Более аккуратный анализ дает:

$$l_f = l_i \pm 1. \quad (380)$$

Матричный элемент для электромагнитного поля отличен от нуля, если  $n_f = n_i + 1$  или  $n_f = n_i - 1$ . В первом случае речь идет об излучении фотона (число фотонов увеличилось на единицу), во втором случае — о поглощении фотона.

Когда начальное число фотонов равно нулю, говорят о **спонтанном**, или самопроизвольном испускании фотонов.

Если в начальном состоянии уже есть  $n \neq 0$  фотонов, то матричный элемент для излучения оказывается пропорционален  $\sqrt{n+1}$ . Вероятность излучения пропорциональна квадрату модуля матричного элемента и, соответственно, пропорциональна  $(n+1)$ .

Другими словами, *наличие* в данном состоянии  $n$  фотонов увеличивает вероятность в  $(n+1)$  раз. Обычно говорят, что данная вероятность есть сумма двух вероятностей:

(а) вероятности **спонтанного** излучения и

(б) вероятности **вынужденного (индуцированного)** излучения, пропорциональной  $n$  числу имеющихся в данном квантовом состоянии фотонов. Отметим, что матричный элемент поглощения фотонов также пропорционален  $\sqrt{n_i}$  и, соответственно, вероятность поглощения фотона также пропорциональна  $n_i$  — числу имеющихся в данном состоянии фотонов.

Подставляя матричный элемент (379) в “золотое правило” Ферми (370), для излучения имеем

$$\begin{aligned} d\dot{w}_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}^0|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) d\nu_f \\ &= 2\pi \left| \vec{e} \vec{d}_{fi} \right|^2 (n_i + 1) \delta(E_i - E_f - \hbar\omega) \frac{d\Omega \omega^3 d\omega}{(2\pi)^3 c^3} \end{aligned} \quad (381)$$

или, вероятность перехода в единицу времени

$$\dot{w} = \frac{\omega^3 \left| \vec{e} \vec{d}_{fi} \right|^2}{(2\pi)^2 c^3 \hbar} (n_i + 1) \quad (382)$$

Вероятность спонтанного ( $n_i = 0$ ) радиационного распада состояния  $i$  в единицу времени

$$\dot{w} = \sum_f \frac{\omega^3 \left| \vec{e} \vec{d}_{fi} \right|^2}{(2\pi)^2 c^3 \hbar} \equiv \Gamma_i \quad (383)$$

называется *естественной шириной спектральной линии*.

### 13.3.2 Оценки вероятности магнитно-дипольного (M1) и электрического квадрупольного излучения (E2) атомов.

Магнитно-дипольное излучение (M1) связано со взаимодействием магнитного поля излучаемой волны с магнитным моментом атома:

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \hat{B} \quad (384)$$

где в магнитный момент атома дает вклад как орбитальный момент электрона, так и его спин

$$\hat{\mu} = g_B(\hat{l} + 2\hat{s}) \quad (385)$$

( $g_B = e\hbar/2mc$  — магнетон Бора)

Заметим, что оператор взаимодействия атома с электромагнитной волной пропорционален магнетону Бора, который в естественных атомных единицах ( $e = m = \hbar = 1$ ) является ма-

лой величиной  $\sim \alpha^{20}$ , поскольку постоянная тонкой структуры  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ . Тем самым, матричный элемент магнитно-дипольного перехода (384) содержит по сравнению с матричным элементом электрического дипольного перехода дополнительную малость  $\propto \alpha$ . Поскольку в вероятность перехода входит квадрат матричного элемента, то

вероятность магнитно-дипольного перехода подавлена по сравнению с электрическим дипольным переходом по меньшей мере в  $\alpha^2$  раз!

---

<sup>20</sup>Малость  $g_B = e\hbar/2mc$  связана с тем, что стоящая в знаменателе скорость света  $c$  в атомных единицах равна  $\alpha^{-1}$

**Квадрупольное электрическое излучение (E2)** отвечает оператору взаимодействия

$$\hat{V} = \sum_{ij} \hat{Q}_{ij} \partial_i \mathcal{E}_j \quad (386)$$

( $\hat{Q}_{ij} = e(x_i x_j - x^2/3)$  — оператор квадрупольного момента)

Оператор квадрупольного электрического взаимодействия (386) содержит пространственную производную электрического поля, что дает малый фактор порядка ( $a_B/\lambda \sim ka_B$ ), где  $a_B$  — размер атома, а  $k$  и  $\lambda = 2\pi/k$  — волновое число и длина волны излучаемого поля. В атомных единицах  $k = \omega/c \sim \alpha$ , и соответствующий матричный элемент, квадрат которого входит в вероятность квадрупольного излучения, как и в предыдущем случае, содержит (по сравнению с электрическим дипольным переходом) дополнительный фактор  $\sim \alpha$ . Соответственно, вероятность электрического квадрупольного перехода будет подавлена в  $\alpha^2$  раз.

**Задача 70** Вычислить вероятность электрического дипольного перехода в атоме водорода  $2P \rightarrow 1S$ .

**Задача 71** Для этого же перехода найти угловое распределение для  $\Delta m = 0$ , и для  $\Delta m = \pm 1$ ,  $m$  — проекция орбитального момента на ось  $z$ .

## 14 Теория рассеяния

Инфинитное движение системы двух частиц при наличии взаимодействия между ними приводит к их рассеянию друг на друге. Ранее, в гл.7.1 мы видели, что задача о движении двух тел сводится к движению частицы во внешнем потенциале.

Случай простого рассеяния частиц потенциальным полем (без изменения их полной энергии) называется *упругим* рассеянием.

В принципе, энергия налетающей частицы может и не сохраняться, например, за счет изменения внутреннего состояния рассеивающей (или рассеиваемой) частицы – в таком случае говорят о *неупругом* рассеянии. Очевидно, к неупругому рассеянию следует отнести и случай *поглощения* падающих частиц “рассеивающей” системой.

## 14.1 Рассеяние частицы на внешнем потенциале.

Итак, пусть имеется поток частиц с импульсом

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \equiv \hbar(0, 0, k)$$

движущихся из бесконечности и описываемых плоской волной

$$\psi_{\text{пад}} = e^{ikz}. \quad (387)$$

Взаимодействие с рассеивающим центром  $U(\vec{r})$  приводит к появлению рассеянной волны:  $\psi_+(\vec{r}) = \psi_{\text{пад}} + \psi_{\text{рас}}^{(+)}$ , и результирующая волновая функция  $\psi_+(\vec{r})$  должна удовлетворять *стационарному* уравнению Шредингера:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}) \right) \psi_+ = E\psi_+ = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi_+ \quad (388)$$

Это уравнение можно записать в виде

$$(\Delta + k^2)\psi_+(\vec{r}) = (2m/\hbar^2)U(\vec{r})\psi_+(\vec{r}), \quad (389)$$

Для поиска решения удобно воспользоваться эквивалентным интегральным уравнением

$$\psi_+(\vec{r}) = e^{ikz} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}') \quad (390)$$

где функция Грина  $G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$  удовлетворяет свободному уравнению Шредингера с  $\delta$ -функцией в правой части:

$$[\Delta_r + k^2] G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (391)$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что решение этого уравнения есть

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' \frac{e^{i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{r}')}}{k^2 - k'^2 \pm i\varepsilon} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (392)$$

Знак (+) отвечает расходящейся (рассеянной) волне, а знак (−) – сходящейся.

**Упражнение 3** Доказать эквивалентность дифференциального (389) и интегрального (390) уравнений Шредингера.

Доказательство:

$$\begin{aligned}
 (\Delta + k^2)\psi_+(\mathbf{r}) &= (\Delta + k^2) \left( e^{ikz} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_+(\mathbf{r}') \right) = \\
 &= \underbrace{(\Delta + k^2)e^{ikz}}_{=0} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \underbrace{(\Delta + k^2)G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}_{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} U(\mathbf{r}') \psi_+(\mathbf{r}') = \\
 &= \frac{2m}{\hbar^2} U(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

□

Рассмотрим уравнение (390) на больших расстояниях  $r \gg a$ , где  $a$  характерный размер области, в которой потенциал отличается от нуля.

Подставляя в (390) асимптотику для функции Грина (392) в пределе  $r \rightarrow \infty$ , получим

$$\begin{aligned} \psi_+(\vec{r}) &= e^{ikz} - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}') \approx \\ &\approx e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ikr - ik'\vec{r}'}}{r} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}') \end{aligned} \quad (393)$$

Здесь в показателе экспоненты мы использовали разложение:

$$k|\vec{r}-\vec{r}'| = k\sqrt{r^2 - 2\vec{r}\vec{r}' + r'^2} \approx k(r - \vec{r}\vec{r}'/r) = kr - \vec{k}'\vec{r}'$$

(т.к. волновой вектор рассеянной волны  $\vec{k}' \parallel \vec{r}$  — радиус-вектору в точку наблюдения,  $\vec{k}' = k\frac{\vec{r}}{r}$ ), а в знаменателе положили  $r' = 0$ )

В итоге, уравнение (390) можно представить в виде

$$\psi_+(\vec{r}) \approx e^{ikz} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (394)$$

где амплитуда сферической расходящейся волны — **амплитуда рассеяния** — определена как

$$f(k, \cos \theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}'). \quad (395)$$

а  $\theta$  — угол между векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$  (отметим, что зависимость от направления вектора  $\vec{k}$  содержится в  $\psi_+(\vec{r})$ , во вкладе падающей волны  $e^{ikz}$ , см. (394)).

Хотя (395) является *интегральным уравнением* (неизвестная пока  $\psi_+(\vec{r})$  входит и в его правую часть), ряд полезных утверждений можно получить уже на этом этапе.

Найдем *поток вероятности на больших расстояниях*, подставляя  $\psi_+(\vec{r}) \approx e^{ikz} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}$  и удерживая слагаемые, наиболее медленно убывающие в пределе  $r \rightarrow \infty$ , получим:

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[ \psi_+^* \vec{\nabla} \psi_+ - \psi_+ \left( \vec{\nabla} \psi_+^* \right) \right] = \vec{j}_{\text{пад}} + \vec{j}_{\text{инт}} + \vec{j}_{\text{рас}}. \quad (396)$$

здесь поток падающих  $\vec{j}_{\text{пад}} = \hbar \vec{k} / m$ , и поток рассеянных частиц  $\vec{j}_{\text{рас}} = (\hbar \vec{k} / mr^2) |f(k, \theta)|^2$ , а *интерференционный* поток

$$\vec{j}_{\text{инт}} = (\hbar / 2mr) (\vec{k} + \vec{k}') \left[ f(k, \theta) e^{i(kr - \vec{k}'\vec{r})} + f^*(k, \theta) e^{-i(kr - \vec{k}'\vec{r})} \right] \quad (397)$$

является быстро осциллирующей функцией углов и в пределе  $r \rightarrow \infty$  интеграл по углам от нее дает нуль.

Полный поток частиц, рассеянных в заданный телесный угол  $d\Omega$  (не включая угол 0), равен  $J^{\text{pac}} = \frac{\hbar k}{m} |f(k, \theta)|^2 r^2 d\Omega$ ; его отношение к *плотности* потока падающих частиц дает **дифференциальное сечение** рассеяния:

$$d\sigma_{el} = J^{\text{pac}} / |j_{\text{пад}}| d\Omega = |f(k, \theta)|^2 d\Omega \quad (398)$$

Интеграл по углам от дифференциального сечения рассеяния даст **полное сечение** упругого рассеяния:

$$\sigma_{el} = \int |f(k, \theta)|^2 d\Omega. \quad (399)$$

При наличии поглощения часть частиц может поглощаться — отношение потока поглощенных частиц к потоку падающих частиц определяет сечение **неупругого рассеяния**  $\sigma_{\text{in}}$ . В таком случае полное сечение есть сумма упругого и неупругого сечения:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{el} + \sigma_{\text{in}}.$$

## 14.2 Оптическая теорема.

Проинтегрируем поток (396) по сфере  $S$  большого радиуса  $r \rightarrow \infty$ . Поскольку процесс рассеяния стационарен во времени, и вероятность *не накапливается*, интеграл от полного потока равен нулю:

$$0 = J = \oint_S \vec{j} d\vec{S} = J_{\text{пад}} + J_{\text{инт}} + J_{\text{рас}}$$

Очевидно,  $J_{\text{пад}} = 0$ , т.к. падающая волна  $\psi_{\text{пад}} = e^{ikz}$  проходит сферу насквозь. Отсюда  $J_{\text{инт}} + J_{\text{рас}} = 0$ . Соответственно, поток рассеянных частиц  $J_{\text{рас}}$  можно найти, зная  $J_{\text{инт}}$ .

Вычислим  $J_{\text{инт}}$ , используя (397):

$$\begin{aligned}
 J_{\text{инт}} &= \oint_S \vec{j}_{\text{инт}} d\vec{S} = \\
 &= \oint_S (\hbar/2mr)(\vec{k} + \vec{k}') \left[ f(k, \theta) e^{i(kr - \vec{k}\vec{r})} + f^*(k, \theta) e^{-i(kr - \vec{k}\vec{r})} \right] d\vec{S} = \\
 &= 2\pi r \int_{-1}^1 d\cos\theta \left[ g(\cos\theta) e^{i(kr - kr\cos\theta)} + g^*(\cos\theta) e^{-i(kr - kr\cos\theta)} \right]
 \end{aligned}$$

где

$$d\vec{S}(\vec{k} + \vec{k}') \rightarrow 2\pi r^2 d(\cos\theta) \cdot k \cdot (\cos\theta + 1)$$

и

$$g(\cos\theta) \equiv (\hbar k/2m)(\cos\theta + 1)f(k, \theta)$$

Полученное выражение имеет множитель  $\propto r$ , однако подинтегральная функция быстро осциллирует с ростом  $r$ , т.е. в пределе  $r \rightarrow \infty$  возникает неопределенность типа  $\infty \cdot 0$ .

Переходя к переменной  $z = \cos \theta$ , интегрируем по  $z$  по частям:

$$\begin{aligned}
 J_{\text{инт}} &= -\frac{2\pi}{ik} \left[ g(z)e^{i(kr-krz)} - g^*(z)e^{-i(kr-krz)} \right]_{z=-1}^{z=1} - \\
 &- \frac{2\pi}{ikr} \left[ g'(z)e^{i(kr-krz)} + g^{*'}(z)e^{-i(kr-krz)} \right]_{z=-1}^{z=1} + \\
 &+ \frac{2\pi}{(ik)r} \int_{-1}^1 dz \left[ g''(z)e^{i(kr-krz)} + g^{*''}(z)e^{-i(kr-krz)} \right] + \dots = \\
 &\approx -\frac{2\pi\hbar}{im} [f(k, 0) - f^*(k, 0)]
 \end{aligned}$$

Отбрасывая быстроосциллирующие слагаемые, убывающие с  $r \rightarrow \infty$ , получаем  $J_{\text{инт}} = -(4\pi\hbar/m) \text{Im} f(k, 0)$ .

Учитывая  $J_{\text{рас}} = (\hbar k/m)\sigma = -J_{\text{инт}}$ , получим **оптическую теорему**, связывающую амплитуду рассеяния на нулевой угол с полным сечением

$$\sigma = (4\pi/k) \text{Im} f(k, 0) \quad (400)$$

## 14.3 Борновское приближение.

### 14.3.1 Формула Борна.

Систему уравнений (394) и (395) можно решить, рассматривая потенциальную энергию как *малое* возмущение. Для получения решения **в первом порядке** теории возмущений достаточно подставить в выражение (395) для амплитуды  $f(k, \theta)$  вместо  $\psi_+(\vec{r})$  нулевое приближение  $\psi_+(\vec{r}) \rightarrow e^{ikz} \equiv e^{i\vec{k}\vec{r}}$ :

$$\begin{aligned} f(k, \cos \theta) &\equiv f(q) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{i\vec{k}'\vec{r} - i\vec{k}\vec{r}} U(\vec{r}) = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{-i\vec{q}\vec{r}} U(\vec{r}) \end{aligned} \quad (401)$$

Это приближение называется **формулой Борна**, или приближением Борна. Амплитуда рассеяния зависит в этом приближении только от величины  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ , называемой *передачей импульса*, связанной с углом рассеяния как  $q = 2k \sin(\theta/2)$ .

Для *сферически симметричного* потенциала можно, перейдя к полярным координатам, выполнить интегрирование по углам:

$$f(q) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r dr U(r) \sin qr \quad (402)$$

Обсудим *условия применимости борновского приближения*.

Борновское приближение является хорошим, если на расстояниях  $a$  (порядка размера области потенциала взаимодействия) амплитуда рассеяния мала по сравнению с амплитудой падающей волны, т.е.

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{m}{2\pi\hbar^2 a} \left| \int d^3r e^{-i\vec{q}\vec{r}} U(\vec{r}) \right| \ll 1 \quad (403)$$

Рассмотрим по отдельности случай медленных и случай быстрых частиц.

### 14.3.2 Условие применимости для медленных частиц.

Для случая медленных частиц длина волны велика по сравнению с размером рассеивателя, поэтому  $qa \ll 1$ , и (403) экспоненту можно заменить на единицу, что немедленно дает оценку

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{m}{2\pi\hbar^2 a} \left| \int d^3r U(\vec{r}) \right| \sim \frac{ma^2 U(a)}{3\hbar^2} \ll 1, \quad (404)$$

или

$$U(a) \ll \frac{3\hbar^2}{ma^2} \quad (405)$$

Фактически это означает, что потенциал должен быть мал по сравнению с *энергией локализации* на размере области взаимодействия.

### 14.3.3 Условие применимости для быстрых частиц.

Для случая быстрых частиц для оценки используем формулу (402). В качестве *оценки сверху* положим синус равный единице, тогда интеграл можно оценить как

$$f(q) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r dr U(r) \sim -\frac{2m}{\hbar^2 q} a^2 U(a),$$

в результате чего условие (403) принимает вид

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{2m}{\hbar^2 q} a U(a) \sim \frac{a U(a)}{\hbar v} \ll 1, \quad (406)$$

где использовано  $\hbar q/m \lesssim \hbar k/m = v$  - скорость частицы. Это условие соответствует малости потенциала по сравнению с неопределенность в энергии за время пролета частицы через область взаимодействия:  $U(a) \ll \Delta E \sim \hbar/(a/v)$ .

## 14.4 Формула Резерфорда.

Рассмотрим рассеяние в потенциале

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} e^{-\mu r} \quad (407)$$

Простое вычисление по формуле (402) дает для амплитуды

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r dr \sin qr \frac{e^2}{r} e^{-\mu r} = \\ &= \frac{2me^2}{\hbar^2 q} \operatorname{Im} \int_0^\infty dr e^{(iq-\mu)r} = \frac{2me^2}{\hbar^2(q^2 + \mu^2)} \end{aligned}$$

Для кулоновского потенциала  $f(q)|_{\mu \rightarrow 0} = 2me^2/(\hbar^2 q^2)$ , откуда дифференциальное сечение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{me^2}{2p^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2 \quad (408)$$

где  $q = 2p \sin(\theta/2)$ ,  $p$  – импульс налетающего электрона.

Интересно, что результат совпадает как с классической формулой, так и с результатом точного расчета. Критерий применимости борновского приближения принимает вид

$$v/c \gg e^2/\hbar c = \alpha \approx \frac{1}{137} \quad (409)$$

Отметим, что полное сечение бесконечно.

## 14.5 Атомный формфактор

Потенциал в атоме создается распределением зарядов, состоящих из заряда ядра  $Ze\delta(r)$  и распределения плотности зарядов электронов  $-en(r)$ :  $\rho(r) = Ze\delta(r) - en(r)$ . Потенциал связан с ней с помощью уравнения Пуассона

$$\Delta e\varphi \equiv \Delta U = -4\pi e\rho. \quad (410)$$

Решая уравнение в фурье-представлении,

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= \sum_q \varphi_q e^{i\vec{q}\vec{r}} \\ \rho(r) &= \sum_q \rho_q e^{i\vec{q}\vec{r}} \\ -q^2 \varphi_q &= -4\pi \rho_q\end{aligned}$$

имеем  $\varphi_q = 4\pi \rho_q / q^2$ , откуда

$$f(q) = -\frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} [Z - F(q)], \quad F(q) = \int d^3r e^{-i\vec{q}\vec{r}} n(r) \quad (411)$$

Функцию  $[Z - F(q)]$  называют атомным формфактором.

При  $qa \ll 1$

$$F(q) = \int d^3r n(r) \left[ 1 - i\vec{q}\vec{r} + \frac{i^2}{2} (\vec{q}\vec{r})^2 + \dots \right] \approx Z \left[ 1 - (q^2/6) \langle r^2 \rangle \right] \quad (412)$$

амплитуда рассеяния

$$f(q) = -\frac{2me^2}{\hbar^2 q^2} [Z - F(q)] \approx -\frac{me^2 Z}{3\hbar^2} \langle r^2 \rangle = -Z \cdot (\langle r^2 \rangle / 3a_B)$$

где  $a_B = \hbar^2 / me^2$  – боровский радиус. Отсюда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Z^2 (\langle r^2 \rangle / 3a_B)^2. \quad (413)$$

сечение на малых углах стремится к конечному пределу. Таким образом, полное сечение рассеяния на нейтральном атоме конечно.

При  $qa \gg 1$  вклад в интеграл от плотности электронов мал, и налетающий электрон видит в основном ядро — сечение совпадает с резерфордовским.