

# Квантовая механика

О.В. ЖИРОВ, В.В. СОКОЛОВ

Новосибирск, 2003



# Глава 1

## Основные понятия

### 1.1 Квантовая природа микромира.

В основе окружающего нас привычного нам мира классических явлений лежит *квантовая физика*. В этом мире проявления квантовых явлений малозаметны – они становятся существенными 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  $a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , ( $10^{-8} \text{ см} = 1 \text{ А}$ ).

#### 1.1.1 Атомизм и дискретность, устойчивость атома.

Особенностью микромира является *дискретный* характер свойств микрочастиц. Например, дискретным является спектр масс элементарных частиц, их заряд, спин (внутренний момент импульса), а также такие характеристики, как изоспин, странность и т.д.

Дискретными являются характеристики 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.

С точки зрения классической физики минимально возможный размер атома водорода, состоящего из положительно заряженного протона и отрицательно заряженного электрона равен нулю, а наименьшая энергия связанного состояния такой системы равна минус бесконечности<sup>1.1</sup>. Более того, с этой точки зрения само существование устойчивого состояния в атоме водорода является парадоксом: электрон в такой системе движется ускоренно и (в соответствии с классической электродинамикой) теряя энергию на излучение, должен падать на ядро.

В действительности это не так: благодаря квантовым эффектам атом водорода имеет вполне конечные и минимальный размер, и энергию наинизшего состояния, называемого *основным состоянием*.

**Задача 1.1.** Используя соображения размерности, оценить размер атома водорода и энергию низшего состояния.

---

1.1. Если не рассматривать релятивистских эффектов.

*Решение:* размерными параметрами задачи являются масса электрона  $m_e$ , заряд  $e$  и постоянная Планка  $\hbar$ . Единственная комбинация этих параметров, имеющая размерность длины, определяет боровский радиус  $a_B = \hbar^2/m_e e^2$ . Комбинация, имеющая размерность энергии, может быть получена как  $R = e^2/a_B = m_e e^4/\hbar^2 = 27.2$  эв называется постоянной Ридберга. Энергия (связанного) основного состояния отрицательна и имеет дополнительный множитель  $1/2$ :  $E_B = -R/2$ .

Те же квантовые эффекты ответственны и за т.н. *нулевые колебания* в основном (наинишем) состоянии гармонического осциллятора.

### 1.1.2 Атомные спектры. Дискретность света и фотоны, формула Планка. Корпускулярно-волновой дуализм.

К моменту создания квантовой механики наиболее ярко квантовые эффекты проявили себя в спектрометрических исследованиях начала XX века, посвященных изучению спектров излучения атомов, входящих в состав различных веществ.

В случае финитного движения энергия квантовой системы принимает дискретные значения. Для высоколежащих уровней

$$\Delta E \approx \hbar \omega_{\text{кл}}(E)$$

Для макроскопических систем дискретность незаметна, т.к.  $\Delta E/E \ll 1$ .

**Упражнение 1.1.** 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 амплитуду  $a = a_B = 0.5 \cdot 10^{-8}\text{см}$ , 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  $\Delta E/E \sim 1$ .

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  $E$  равна

$$\omega = \frac{E' - E}{\hbar}.$$

Фактически это правило предполагает, что свет излучается в виде неделимого кванта (фотона), причем энергия  $E_\phi$  этого кванта связана с его частотой как

$$E_\phi = \hbar\omega$$

Эта же гипотеза лежит в основе формулы для спектра равновесного теплового излучения (Планк, 1900):

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

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

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

(Рэлей 1900г., Джинс 1905г.). Экстраполяция *классической*<sup>1,2</sup> формулы Рэлея-Джинса в область больших частот ведет к абсурду: полная (просуммированная по всем частотам) энергия теплового излучения обращается в бесконечность!

В действительности, в области больших частот  $\hbar\omega \gg kT$  формула Планка переходит в формулу Вина:

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

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

1.2. Отметим, что она *не* зависит от квантового параметра  $\hbar$ !

Тем самым, 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, но позднее открытие явлений *дифракции* и *интерференции* легли в основу *волновой* теории света (Гюйгенс, Френель). Создание Максвеллом классической электродинамики и опыты Герца позволили отождествить эти волны с волнами электромагнитного поля, что рассматривалось, как триумф классической физики. Поэтому новые серьезные аргументы в пользу корпускулярной теории света явились полной неожиданностью для физики начала XX века.

Таким образом, 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:

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

*Количественным* подтверждением этих соотношений послужило открытие фотоэффекта и эксперименты по рассеянию света на электронах (эффект Комптона). В частности, изучение фотоэффекта показало, что зависимость тока от частоты носит пороговый характер: фототок выбитых светом электронов появляется лишь когда энергия фотона  $\varepsilon = \hbar\omega$  превысит работу выхода  $U_{\text{вых}}$  электрона из материала катода. Независимость положения этого порога от *интенсивности* света является прямым доказательством дискретной природы света: недостаточность энергии отдельного фотона не может быть компенсирована количеством этих фотонов. В свою очередь, изучение эффекта Комптона позволяет проверить связь между волновым вектором и импульсом фотона.

**Задача 1.2.** Для рассеяния фотона на свободном электроне найти связь между частотой и углом рассеянного фотона.

### 1.1.3 Волновые свойства микрочастиц.

Опыты с естественной радиоактивностью и с катодными лучами<sup>1.3</sup> привели к открытию дифракционных и интерференционных свойств для частиц. Тем самым, было установлено, что корпускулярно-волновой дуализм является фундаментальным свойством материальных частиц, а не только фотонов.

### 1.1.4 Проявления квантовых эффектов в макром мире.

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

- электронная жидкость в металле,
- 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 -  $1860^\circ K$ )
- электронная теплоемкость металлов  $C \propto T$ .

---

1.3. Пучками электронов.

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

### 1.2.1 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, то 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, наличие (малых) начальных поперечных импульсов. В результате распределение частиц по сечению пучка "размазывается", и распределение частиц на 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  $x$

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

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

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

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:

$$n(x) = n_1(x) + n_2(x) \quad (1.1)$$

Если расстояние  $d$  между щелями мало ( $d \ll \sigma$ ), то суммарное распределение будет также близко 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

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

Если открыта одна из щелей, то распределение частиц оказывается близким к классическому гауссовскому. Однако открытие второй щели в некоторых областях экрана приводит не к увеличению, а к *уменьшению* вероятности обнаружения частиц. В оптике такое явление известно как волновая интерференция света. В квантовой физике мы уже имеем дело 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.

### 1.2.2 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

$$\psi(\vec{r}, t) = \text{const} \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.2)$$

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 отличие 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 (фазового множителя).

Гипотеза де Бройля позволяет все результаты, известные для дифракции и интерференции света, обобщить и на случай обычных (квантовых!) частиц. Амплитуда вероятности при этом играет ту же роль, что и амплитуда электромагнитной волны (в случае света), а плотность вероятности частиц является аналогом интенсивности светового потока.

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

$$w(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.3)$$

(Борн, 1924). Стандартное условие нормировки для полной вероятности дает условие нормировки и для волновой функции:

$$1 = \int d\vec{r} w(\vec{r}, t) = \int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.4)$$

### 1.2.3 Принцип суперпозиции.

В классическом случае принцип суперпозиции (1.1) приложим непосредственно к распределению вероятностей. В квантовом случае принцип суперпозиции требует сложения уже не вероятностей, а *амплитуд вероятностей*:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}, t) + \psi_2(\vec{r}, t) \quad (1.5)$$

При этом для вероятностей 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 быстро осциллирующий вклад пропадает при усреднении, и мы получаем обычный классический результат:

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

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

Плоская волна (1.2) описывает *делокализованное* состояние частицы, т.к. плотность вероятности  $w(\vec{r}, t) \propto |\psi(\vec{r}, t)|^2 \equiv 1$  постоянна по всему пространству. Фактически это означает, что координата частицы *неопределенна*, поскольку вероятность обнаружить ее в любой точке пространства одна и та же.

Напомним, что в классической физике положение частицы описывается ее *траекторией*, определяющей ее положение в последовательные моменты времени. В квантовой физике понятие такой траектории отсутствует, и состояние частицы полностью описывается совершенно новой фундаментальной характеристикой - ее *волновой функцией*<sup>1.4</sup>.

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

$$\Psi(\vec{r}, t) = C \int d\vec{p} a(\vec{p}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E(p)t - \vec{p}\vec{r})} = \int d\vec{p} a(p) \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E(p)t} \quad (1.6)$$

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

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{r}} \quad (1.7)$$

нормированы условием

$$\int d\vec{r} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) = \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (1.8)$$

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

$$a(p) = \int d\vec{r} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t=0) \quad (1.9)$$

является амплитудой вероятности данного значения импульса, а сама вероятность дается квадратом модуля этой амплитуды

$$w(\vec{p}) = |a(\vec{p})|^2 \quad (1.10)$$

В случае свободного движения импульс частицы сохраняется, поэтому данная вероятность не зависит от времени.

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

$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} \equiv \frac{E}{p} \quad (1.11)$$

которая определяет скорость перемещения фронта постоянной фазы. Для нерелятивистской частицы ( $E = p^2/2m$ ) она равна  $v_{\phi} = p/2m = v/2$ . Скорость распространения волнового пакета определяется *групповой скоростью*

$$\vec{v}_{\text{гп}} = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \vec{v} \quad (1.12)$$

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.

Поскольку групповая скорость волны *зависит* от импульса частицы, составляющие пакета, отвечающие различным значениям импульса, будут распространяться с разными скоростями. Это должно привести к "расплыванию" пакета - зависимости его ширины от времени

$$\Delta x \propto \Delta v_{\text{гп}} \cdot t = \frac{\Delta p \cdot t}{m}$$

**Задача 1.3.** Пусть начальная волновая функция для свободной частицы имеет вид

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

Найти:

- волновую функцию в последующие моменты времени;
- зависимость положения центра пакета от времени;
- зависимость ширины пакета от времени.

*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.

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



### 1.2.5 Средние значения координаты и импульса. Соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Знание распределения вероятностей случайной величины позволяет вычислять ее средние. В частности, пространственное распределение вероятностей позволяет вычислить среднюю координату частицы

$$\langle x(t) \rangle = \int dx w(x, t) \cdot x = \int dx |\Psi(x, t)|^2 \cdot x \quad (1.13)$$

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:

$$\langle p(t) \rangle = \int dp w(p, t) \cdot p = \int dp |\Phi(p, t)|^2 \cdot p \quad (1.14)$$

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

В частности, "импульсная" амплитуда  $\Phi(p, t)$  может быть получена из "пространственной" разложением последней по плоским волнам (сравни с (1.9)!)

$$\Phi(p, t) = \int d\vec{r} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.15)$$

Для волнового пакета свободной частицы зависимость этой амплитуды от времени тривиальна

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

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

Из электродинамики известно, что для волнового пакета имеются соотношения вида

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

накладывающие ограничения на разброс временных и пространственных частот  $\Delta\omega$  и  $\Delta k$  в зависимости от длительности пакета от времени  $\Delta t$  и его размера  $\Delta x$ . Соответствующие ограничения, известные как соотношения Гейзенберга, возникают и для квантовой частицы:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.16)$$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.17)$$

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  $\Delta p \geq \hbar/2\Delta x$ . Другими словами, для квантовой частицы невозможно одновременно сколь угодно точно измерить и координату, и скорость - т.е. понятие траектории для квантовой частицы не существует.

Соотношения (1.16), (1.17) 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. Для фиксации квантового состояния достаточно задать из каждой пары сопряженных величин только одну.



## Глава 2

# Волновая функция и операторы

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

Амплитуда вероятности частицы полностью задает квантовое состояние частицы. Выше мы видели, что она может быть определена двумя способами:

- как функция *координат* и времени  $\Psi(\vec{r}, t)$ , что позволяет находить пространственное распределение вероятности (1.3) и вычислять средние значения координат и их функций (1.13);
- как функция *импульса* и времени  $\Phi(\vec{p}, t)$ , что позволяет находить импульсное распределение вероятности и вычислять средние значения координат и их функций (1.14);

Первый способ отвечает *координатному* представлению амплитуды вероятности, а второй - *импульсному* представлению. Оба представления эквивалентны и связаны друг с другом линейным преобразованием (1.15):

$$\Phi(p, t) = \int d\vec{r} \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \Phi(p, t) \quad (2.2)$$

Как мы видели выше, знание амплитуды вероятности в координатном представлении позволяет вычислить среднее значение координаты, а в импульсном представлении - среднее значение импульса.

Оба представления содержат *одну и ту же* информацию о квантовом состоянии частицы. В частности, средний импульс может быть вычислен с помощью волновой функции в координатном представлении

$$\langle \vec{p} \rangle = \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{p}} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

где *оператор импульса* в координатном представлении имеет вид  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \partial / \partial \vec{r}$ . Совершенно аналогично средняя координата может быть вычислена с помощью волновой функции в импульсном представлении:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int d\vec{p} \Phi^*(\vec{p}, t) \hat{\vec{r}} \Phi(\vec{p}, t) \quad (2.4)$$

где, соответственно, *оператор координаты*  $\hat{\vec{r}} = i\hbar \vec{\nabla}_p = i\hbar \partial / \partial \vec{p}$ .

**Упражнение 2.1.** Доказать (2.3), (2.4), используя связь между представлениями (2.1).

### 2.2 Операторы динамических величин, их свойства.

Обобщая, можно записать, что среднее значение любой динамической величины  $F$  может быть вычислено как

$$\langle F \rangle = \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.5)$$

где  $\hat{F}$  - квантовый оператор этой величины. Операторы обладают свойством *линейности*:

$$\hat{F}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{F}\Psi_1 + c_2\hat{F}\Psi_2 \quad (2.6)$$

Среднее значение *наблюдаемых* (измеримых) величин должно быть вещественно - отсюда

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

оператор *наблюдаемой величины* должен быть эрмитов:  $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$ .

Над квантовыми операторами определены операции сложения и умножения

$$(\hat{F}_1 + \hat{F}_2)\Psi = \hat{F}_1\Psi + \hat{F}_2\Psi \quad (\text{аддитивность}) \quad (2.7)$$

$$\hat{F}_1\hat{F}_2\Psi = \hat{F}_1(\hat{F}_2\Psi) \quad (\text{транзитивность}) \quad (2.8)$$

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

$$[\hat{F}_1, \hat{F}_2] = \hat{F}_1\hat{F}_2 - \hat{F}_2\hat{F}_1 \quad (2.9)$$

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

$$\{\hat{F}_1, \hat{F}_2\} = \hat{F}_1\hat{F}_2 + \hat{F}_2\hat{F}_1. \quad (2.10)$$

**Пример 2.1.** Примером пары некоммутирующих операторов являются операторы импульса и координаты:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (2.11)$$

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

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

К таким операторам относятся

$$\hat{\vec{L}} = \frac{1}{\hbar}[\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}] \quad - \text{оператор момента импульса} \quad (2.12)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\hat{\vec{r}}) \quad - \text{оператор энергии} \quad (2.13)$$

Отметим, что определенный в (2.12) оператор момента импульса безразмерен. Причина выбора такого определения станет понятна ниже.

## 2.3 Собственные функции и собственные значения операторов.

Дисперсия наблюдаемой механической величины  $F$  может быть вычислена с помощью оператора

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

Ее величина характеризует точность, с которой может быть в принципе измерена наблюдаемая в данном квантовом состоянии  $\Psi$ . Состояния  $\Psi_n$ , в которых значение механической величины  $F$  определено *точно*, являются собственными состояниями оператора  $\hat{F}$ :

$$\hat{F}\Psi_n = F_n\Psi_n.$$

В этом случае волновые функции  $\Psi_n$  называются *собственными функциями* оператора  $\hat{F}$ , а числа  $F_n$  - его *собственными значениями*.

Для эрмитовых операторов (каким в данном случае является оператор *наблюдаемой*  $F$ ) собственные значения  $F_n$  *вещественны*. Собственные значения  $F_n$  могут иметь и непрерывный, и дискретный спектр.

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

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

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

а в случае непрерывного спектра

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

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

Примером является оператор импульса  $\hat{p}$  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 имеет вид

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

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

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

Требование однозначности волновой функции как функции угла  $\varphi$  приводит к *квантованию* собственных значений проекции момента, условию из *целочисленности*:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Из алгебры известно, что коммутирующие матрицы могут быть одновременно приведены к диагональному виду, и для них может быть построен общий базис собственных векторов. На этом базисе действие матрицы сводится к умножению вектора на число. Аналогично, для коммутирующих операторов существует общий набор собственных функций, отвечающих состояниям, в которых соответствующие физические величины одновременно измеримы сколь угодно точно.

## 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, в частности, и в *координатном*, и в *импульсном* представлении. Фактически, речь идет о проекции квантовой информации на тот или иной базис квантовых состояний: в первом случае, на базис состояний с определенной координатой, во втором - на базис состояний с определенным импульсом. Наиболее выразительно этот факт представлен 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, т.е. скалярное произведение двух векторов  $|\Psi_a\rangle$  и  $|\Psi_b\rangle$  в нем определено как

$$x_{ab} = \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle,$$

где эрмитово сопряженный вектор  $\langle \Psi | \equiv (|\Psi\rangle)^\dagger$ ; в общем случае скалярное произведение *комплекснозначно*. Тем самым, существуют "левые"  $\langle \Psi |$  и "правые"  $|\Psi\rangle$  вектора, связанные между собою операцией эрмитовского сопряжения. По традиции, в квантовой механике принято их называть *бра* и *кет* векторами (от английского слова brackets - скобки).

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:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha} |\alpha\rangle$$

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  $|\alpha\rangle$ :

$$\psi_{\alpha} = \langle \alpha | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

Для ортонормированного базиса векторов  $|\alpha\rangle$  выполняются соотношения ортогональности

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

и полноты:

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1$$

Если в (2.14) взять в качестве базисных векторов вектора состояний  $|x\rangle$  с определенным значением координаты, то получим волновую функцию в координатном представлении:

$$\Psi(x) = \langle x | \Psi \rangle. \quad (2.15)$$

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

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

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

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

Сравнивая с (2.1), отождествляем:  $\sum_x \rightarrow \int dx$ ,  $\langle p | x \rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}$ . В рамках матричного подхода переход от координатного представления к импульсному дается умножением *взятого в координатном представлении* вектора  $\langle x | \Psi \rangle$  на унитарную матрицу  $\langle p | x \rangle$ .

**Упражнение 2.2.** Доказать, что матрица  $U = \langle p | x \rangle$  унитарна.

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

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

Среднее значение оператора  $\hat{F}$  по квантовому состоянию  $|\Psi\rangle$  определяется как

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \quad (2.16)$$

Пространственная плотность вероятности частицы дается квадратом модуля пространственной амплитуды  $\Psi(x)$  (2.15):

$$w(x) = |\Psi(x)|^2 = \langle \Psi | x \rangle \langle x | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\rho}(x) | \Psi \rangle, \quad (2.17)$$

откуда для оператора пространственной плотности вероятности имеем:

$$\hat{\rho}(x) = |x\rangle \langle x|. \quad (2.18)$$

**Упражнение 2.3.** Построить оператор импульсной плотности вероятности  $\hat{\rho}(p)$ .

Среднее значение оператора координаты

$$\langle x \rangle = \sum_x x w(x) = \sum_x \langle \Psi | x \rangle x \langle x | \Psi \rangle. \quad (2.19)$$

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

$$\hat{f} \equiv \sum_f |f\rangle f \langle f|, \quad (2.20)$$

где  $\{|f\rangle\}$  - полный ортонормированный набор *собственных* векторов оператора  $\hat{f}$ :  $\hat{f}|f\rangle = f|f\rangle$ . Отметим, что *вид* выражения (2.20) 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.

В качестве иллюстрации рассмотрим доказательство общего соотношения неопределенностей Гейзенберга. 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:

$$\langle (\hat{a} - \langle \hat{a} \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{b} - \langle \hat{b} \rangle)^2 \rangle \geq \langle \hat{C} \rangle^2 / 4. \quad (2.21)$$

**Упражнение 2.4.** Доказать соотношение (2.21).

**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 детерминант:

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

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

что и требовалось доказать.  $\square$

## 2.5 Чистые и смешанные состояния, матрица плотности.

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

$$\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (2.22)$$

С помощью этой матрицы плотности среднее по состоянию  $|\Psi\rangle$  от оператора  $\hat{F}$  может быть вычислено как (сравни с определением (2.16))

$$\langle F \rangle = \text{Tr } \rho \hat{F} \quad (2.23)$$

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

Состояние *изолированной* квантовой системы полностью описывается вектором ее квантового состояния, зависящего лишь от вектора ее квантового состояния в некоторый начальный момент времени  $t_0$ , и соответствующая матрица плотности сводится к тензорному произведению векторов состояния (2.22). 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:

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

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 одного вектора состояния - другими словами, квантовое состояние системы не может быть охарактеризовано каким-то *одним* вектором состояния. В таком случае говорят о *смешанном* состоянии квантовой системы.



# Глава 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 для *волновой функции (вектора состояния)* системы: эволюция квантового состояния детерминирована и описывается *уравнением Шредингера*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (3.1)$$

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

В координатном представлении<sup>3.1</sup> уравнение Шредингера, описывающее эволюцию квантовой частицы в потенциальном поле имеет вид

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}, t) \right] \Psi \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \right] \Psi \end{aligned} \quad (3.2)$$

где соответствующий гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \quad (3.3)$$

В частности, гамильтониан системы является оператором энергии системы:

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

Волновая функция должна удовлетворять условиям:

- а) однозначности;
- б) непрерывности (для того, чтобы средняя энергия была конечна);
- в) квадратичной интегрируемости:  $\int d\vec{r} |\Psi|^2 = 1$ , для того, чтобы полная вероятность равна 1;
- г) конечности:  $\Psi < \infty$ .

**Задача 3.1.** Найти скачок производной волновой функции на потенциале  $U(x) = -G\delta(x)$ .

### 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*,

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi = \frac{i}{\hbar} \left\{ -\Psi^* (\hat{H} \Psi) + (\hat{H}^* \Psi^*) \Psi \right\} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \Psi^* \nabla^2 \Psi - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi \right\} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot \left\{ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi \right\} = -\text{div } \vec{j} \end{aligned} \quad (3.4)$$

---

3.1. 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.

где  $\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m}\{\Psi^*\nabla\Psi - (\nabla\Psi^*)\Psi\}$  - *поток* вероятности. Добавим, что при выводе мы использовали уравнение Шредингера для комплексно сопряженной амплитуды  $\Psi^*$ , полученное комплексным сопряжением уравнения (3.2):

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

Интегрируя (3.4) по объему, получим

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

т.к. интеграл по бесконечно удаленной поверхности  $S$  исчезает, если состояние полностью локализовано внутри объема, охватываемого поверхностью  $S$ .

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

Вычислим производную по времени от среднего значения оператора

$$\begin{aligned}\frac{d\langle F \rangle}{dt} &= \frac{d}{dt} \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) = \\ &= \int d\vec{r} \left\{ \frac{\partial\Psi^*(\vec{r}, t)}{\partial t} \hat{F} \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) + \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{F} \frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \right\} = \\ &= \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}, t) \left\{ \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] \right\} \Psi(\vec{r}, t)\end{aligned}\tag{3.5}$$

где, как и выше мы использовали уравнение Шредингера для производной волновой функции по времени. Согласно (3.5), оператор производной по времени от наблюдаемой может быть определен как

$$\dot{\hat{F}} \equiv \frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}]\tag{3.6}$$

Для того, чтобы наблюдаемая  $\langle F \rangle$  была интегралом движения – 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 3.2.** Используя гамильтониан (3.3) для движения в потенциальном поле, вычислить

а) оператор скорости  $v = \frac{d}{dt}x$ .

б) оператор ускорения  $a = \frac{d^2}{dt^2}x$ .

Уравнение (3.6) позволяет получить *операторные* уравнения Гамильтона

$$\dot{\hat{x}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{H}]\tag{3.7}$$

$$\dot{\hat{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}, \hat{H}]\tag{3.8}$$

которые для движения в потенциальном поле принимают вид

$$\dot{\hat{x}} = \frac{1}{m} \hat{p}\tag{3.9}$$

$$\dot{\hat{p}} = -\frac{dU}{dx}\tag{3.10}$$

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

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \langle \dot{x} \rangle = \frac{1}{m}\langle \hat{p} \rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle p \rangle = \langle \dot{p} \rangle = \frac{1}{m}\left\langle -\frac{dU}{dx} \right\rangle = \frac{1}{m}\langle \hat{\mathcal{F}} \rangle \quad (3.11)$$

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

### 3.4 Временное и стационарное уравнение Шредингера.

Уравнение Шредингера (3.1) описывает полную эволюцию волновой функции во времени для произвольного квантового состояния и называется *временным* уравнением Шредингера. В общем случае эта эволюция довольно сложна.

В случае, когда явная зависимость гамильтониана от времени отсутствует:  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ , средняя энергия сохраняется  $\left(\frac{d}{dt}\langle E \rangle = 0\right)$  и является интегралом движения. В этом случае возможны квантовые состояния с *точно* определенными значениями энергии, и волновая функция таких состояний может быть представлена в виде

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (3.12)$$

Подставляя (3.12) в (3.1), получим *стационарное* уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.13)$$

Очевидно, что в этих состояниях плотность вероятности не зависит от времени, т.к. зависимость от времени из уравнения (3.13) выпала. Это уравнение является уравнением на собственные состояния оператора Гамильтона  $\hat{H}$ . Поскольку оператор Гамильтона эрмитов:  $\hat{H}^+ = \hat{H}$ , его собственные состояния образуют полный базис в пространстве квантовых состояний:

$$\int dx \psi_n^*(x) \psi_m(x) = \delta_{nm} \quad (3.14)$$

$$\sum_n \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \delta(x - x') \quad (3.15)$$

и произвольное состояние может быть представлено как суперпозиция стационарных состояний

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \quad (3.16)$$

В свою очередь, коэффициенты разложения могут быть вычислены как

$$c_n = \int dx \psi_n^*(x) \Psi(x, t=0) \quad (3.17)$$

Подставляя их в (3.16), 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)

$$G(x, x', t) = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \psi_n^*(x') \quad (3.18)$$

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

**Задача 3.3.** Построить оператор эволюции для волновой функции свободной частицы.



## Глава 4

### Движение в потенциальном поле.

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

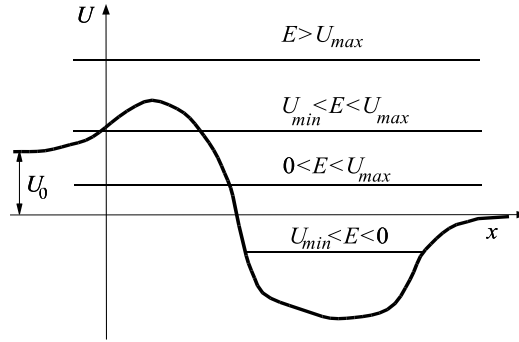


Рисунок 4.1. Различные варианты финитного ( $E < 0$ ) и инфинитного ( $E > 0$ ) движения.

Рассмотрим движение частицы в произвольном потенциале  $U(x)$  (рис.4.1). Для определенности положим, что  $U(x \rightarrow \infty) = 0$  и  $U(x \rightarrow -\infty) = U_0 > 0$ . Как и в классической динамике, движение 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. Координаты  $x$ , удовлетворяющие уравнению

$$U(x) = E$$

называются классическими точками поворота.

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi, \quad (4.1)$$

и является линейным дифференциальным уравнением второго порядка. Общее решение этого уравнения есть сумма *двух* независимых решений, асимптотика которых 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  $U(x) \rightarrow U_0$

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

где квадрат волнового вектора  $k^2 = 2mE/\hbar^2$  и квадрат "показателя преломления"  $n^2 = 1 - U_0/E$ . В соответствии с рис.4.1 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  $|x| \rightarrow \infty$ , и волновая функция должна вести себя как

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{-\kappa x} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ B_-(k)e^{\kappa n x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (4.2)$$

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 (4.2) приводит к **квантованию** уровней, т.е. к дискретному набору допустимых значений энергии  $E$ . Действительно, условие ограниченности волновой функции при  $x \rightarrow -\infty$  заставляет нас выбрать  $\psi(x \rightarrow -\infty) = B_-(k)e^{\kappa n x}$ , полагая  $A_-(k) \equiv 0$ . Однако продолжение такого решения в область  $x \rightarrow +\infty$  приводит в общем случае к появлению *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 условию

$$\tilde{B}_+(k) = 0 \quad (4.3)$$

Но так как коэффициент  $\tilde{B}_+(k)$  не является произвольным, условие (4.3) представляет собою уравнение, имеющее дискретный набор решений. Тем самым мы приходим к выводу, что в случае *финитного движения спектр энергий системы дискретен*.

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

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{ikx} + B_+(k)e^{-ikx} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ B_-(k)e^{k\nu x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (4.4)$$

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  $A_-(k) \equiv 0$ .

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

$$\psi(x) = \begin{cases} A_+(k)e^{ikx} & \text{при } x \rightarrow +\infty \\ A_-(k)e^{ik\nu x} + B_-(k)e^{-ik\nu x} & \text{при } x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (4.5)$$

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 отражения и прохождения

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

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 (4.5), и все сказанное о поведении волновой функции выше относится и к данному случаю тоже. Здесь так же возможно рассеяние на барьере:  $R > 0$  и  $T < 1$ , в отличие от классического случая, для которого при  $E > U_{\max}$  отражение от барьера отсутствует совсем ( $R = 0$  и  $T = 1$ ).

**Задача 4.1.** Исходя из явного вида уравнения Шредингера (4.1), 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 (4.1), 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 (4.1) по бесконечно малой области  $(x - \epsilon, x + \epsilon)$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} \int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} dx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} dx (U - E)\psi \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} [\psi'(x+\epsilon) - \psi'(x-\epsilon)] &\simeq 2\epsilon \cdot (U - E)\psi \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

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

**Задача 4.2.** Доказать, что волновые функции частицы в потенциальном поле могут быть представлены в вещественном виде:  $\psi = \psi^*$ .

**Доказательство.** Применяя операцию комплексного сопряжения к уравнению Шредингера (4.1), 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 (4.1), 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 (4.1), удовлетворяющее требуемым граничным условиям, единственно. В этом случае  $\psi_1$  и  $\psi_2$  будут линейно зависимы.  $\square$

**Задача 4.3.** 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.  $\square$

## 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 (4.1) имеет вид плоских волн

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

В область  $|x| \geq a/2$  частица не проникает, поэтому  $\psi(\pm a/2) = 0$ . Записывая эти условия, имеем 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:

$$\psi(x) = c \cos(\pi n x), \quad n = 2j + 1, \quad j = 0, 1, \dots \quad (4.6)$$

$$\psi(x) = c \sin(\pi n x), \quad n = 2j, \quad j = 1, \dots \quad (4.7)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{(\pi \hbar n)^2}{2ma^2} \quad (4.8)$$

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 симметричная, 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:  $\psi(-x) \rightarrow \psi(x)e^{i\alpha}$ . Однако двукратное отражение эквивалентно тождественному преобразованию, поэтому  $(e^{i\alpha})^2 = 1$ , и  $e^{i\alpha} = \pm 1$ . Таким образом, волновая функция может быть либо положительной, либо отрицательной четности.

С формальной точки зрения в этом случае гамильтониан  $\hat{H}$  коммутирует с оператором четности  $\hat{P}$ :  $\hat{P}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{P}\psi$ , т.к.  $(\hat{P}\hat{H}) = \hat{H}$ . Равенство коммутатора нулю означает, что оператор четности и гамильтониан могут быть *одновременно* приведены к диагональной форме, т.е. состояния с определенной энергией *могут*<sup>4.1</sup> иметь определенную четность.

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

$$\psi_I(x) = c_1 \cos(k_1 x), \quad k_1^2 = 2m(U_0 + |E|)$$

где также учтено, что для рассматриваемого финитного движения  $E < 0$ . Вне ямы волновая функция должна экспоненциально затухать:

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

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

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

4.1. В одномерном случае *все* состояния невырождены, и для симметричного гамильтониана все состояния имеют определенную четность. Однако в двух и трехмерном случае могут существовать *вырожденные* состояния с различной четностью. Очевидно, что *смесь* таких состояний также является собственным состоянием гамильтониана, но определенной четностью может и не обладать.



Поделив второе уравнение на первое, получим

$$\frac{\psi_{II}'(a/2)}{\psi_{II}(a/2)} = \frac{\psi_I'(a/2)}{\psi_I(a/2)} \implies k_1 \operatorname{tg}(k_1 a/2) = \kappa \quad (4.9)$$

Данное трансцендентное уравнение можно решить лишь приближенно. В случае, когда  $k_1 \ll \kappa$ , мы получаем задачу, близкую к предыдущей. Записывая уравнение (4.9) в виде

$$\operatorname{ctg}(k_1 a/2) = k_1/\kappa \ll 1 \quad (4.10)$$

в нулевом приближении имеем  $k_1 a = \frac{\pi}{2}(2j+1)$ , что совпадает с результатом (4.6) предыдущей задачи.

**Задача 4.4.** а) Найти спектр уровней в прямоугольной яме в линейном приближении по  $k_1/\kappa$ .  
б) Найти *антисимметричные* решения.

**Задача 4.5.** Используя соотношение неопределенностей, оценить энергию основного состояния в одномерной яме. Рассмотреть случай, когда размер связанного состояния много больше размера ямы (случай "мелкой" ямы).

## 4.3 Гармонический осциллятор.

Гамильтониан гармонического осциллятора имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{x}^2}{2} \quad (4.11)$$

Удобно ввести безразмерные переменные

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega_0}; \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \hat{x} = \frac{\hat{x}}{x_0} \quad (4.12)$$

в которых гамильтониан принимает вид (в координатном представлении)

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

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 уравнение  $\psi(\xi) = \exp(-\xi^2/2)\varphi(\xi)$  сведем это уравнение к виду

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

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:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0; & \Psi_0(x) &= \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \left( \frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^{1/4} \exp\left( \frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0} \right) \\ E_1 &= \frac{3}{2}\hbar\omega_0; & \Psi_1(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}} \left( \frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^{1/4} \frac{2x}{\sqrt{\hbar/m\omega_0}} \exp\left( \frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0} \right) \\ E_2 &= \frac{5}{2}\hbar\omega_0; & \Psi_2(x) &= \frac{1}{2\sqrt{2}\sqrt[4]{\pi}} \left( \frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^{1/4} \left( \frac{4x^2}{\hbar/m\omega_0} - 2 \right) \exp\left( \frac{-x^2}{2\hbar/m\omega_0} \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Степень полинома определяет число нулей волновой функции и равна номеру состояния. Отметим, что в одномерном случае для произвольного потенциала справедлива т.н. **осцилляторная теорема**:

**Задача 4.6.** Доказать, что в одномерном случае для произвольного потенциала число нулей волновой функции равно  $(n-1)$ , 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 (4.3)), что и доказывает утверждение в общем случае.  $\square$

Отметим также, что энергия наинизшего состояния гармонического осциллятора  $E_0 > 0$  даже в наинизшем 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 наинизшее состояние отвечает минимуму полной энергии.

**Задача 4.7.** 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 в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega_0\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \quad (4.14)$$

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

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_0 m}}\hat{p}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} + i\hat{\eta}), \quad (4.15)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_0 m}}\hat{p}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} - i\hat{\eta}), \quad (4.16)$$

и коммутатор которых равен

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1. \quad (4.17)$$

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

Рассмотрим некоторое стационарное состояние  $|n\rangle$ , собственное состояние 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, подействовав на него оператором Гамильтона, получим:

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

Другими словами, оператор  $\hat{a}$  уменьшает энергию квантового состояния на квант  $\hbar\omega_0$ , 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*.

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

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (4.18)$$

Такое состояние называется *основным* или *вакуумным* состоянием – состоянием без элементарных возбуждений. Переписывая это условие в координатном представлении, получим

$$\hat{a}\Psi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + i\hat{\eta})\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right)\Psi_0(\xi) = 0. \quad (4.19)$$

Единственное решение этого дифференциального уравнения первого порядка

$$\Psi_0(\xi) = C \cdot \exp(-\xi^2/2), \quad (4.20)$$

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

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

$$|\Phi_n\rangle = (\hat{a}^+)^n |0\rangle \quad (4.21)$$

с *эквидистантным* спектром собственных энергий

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (4.22)$$

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

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (4.23)$$

Вектора  $\{|\Phi_n\rangle\}$  хотя и образуют ортогональный базис, пока еще не ортонормированы. 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

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

Последнее слагаемое исчезает, т.к.  $\hat{a}|0\rangle = 0$ , 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

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (4.24)$$

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

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega_0}{\hbar\pi}\right)^{1/4} (2^n n!)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi), \quad \xi = \frac{x}{x_0} \quad (4.25)$$

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:

$$H_n(\xi) = e^{\frac{1}{2}\xi^2} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (4.26)$$

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

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (4.27)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{m\hbar\omega_0} \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^+ - \hat{a}) \quad (4.28)$$

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

$$\begin{aligned} \langle n-1 | \hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} &\implies \hat{a} \Psi_n(x) = \sqrt{n} \Psi_{n-1}(x) \\ \langle n+1 | \hat{a}^+ | n \rangle = \sqrt{n+1} &\implies \hat{a}^+ \Psi_n(x) = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}(x) \end{aligned}$$

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  $x \rightarrow -x$ .

#### 4.4.2 Когерентные состояния и классический предел.

Рассмотрим собственное состояние оператора уничтожения:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle, \quad (4.29)$$

которое называется *когерентным состоянием*.

В координатном представлении решение этого уравнения

$$\Psi_\alpha(x) = c(\alpha) \cdot \Psi_0\left(x - \sqrt{2\hbar/m\omega_0} \cdot \alpha\right), \quad (4.30)$$

где  $\Psi_0(x)$  волновая функция основного состояния (4.13), (4.20),  $c(\alpha)$  – нормировочный множитель:

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

Легко видеть, что при  $\alpha = 0$  когерентное состояние совпадает с основным состоянием.

Явный вид (4.30) и определение (4.29) 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

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} (\langle \hat{a} \rangle + \langle \hat{a}^+ \rangle) = \sqrt{2} x_0 \text{Re}\alpha, \quad \langle p \rangle = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega_0}{2}} (\langle \hat{a} \rangle - \langle \hat{a}^+ \rangle) = \sqrt{2} p_0 \text{Im}\alpha, \quad (4.31)$$

а также

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

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:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{1}{4} x_0^2 p_0^2 = \frac{1}{4} \hbar^2, \quad (4.32)$$

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  $\alpha$ :

$$\langle E \rangle = \hbar \omega_0 \left( |\alpha|^2 + \frac{1}{2} \right) \quad (4.33)$$

Распределение по энергиям дается разложением когерентного состояния по стационарным состояниям:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\ w_\alpha(n) &= \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2} = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \end{aligned} \quad (4.34)$$

и описывается распределением Пуассона. Дисперсия  $\langle (\Delta n)^2 \rangle = |\alpha|^2 = \langle n \rangle$ , однако относительные флуктуации энергии убывают с  $\langle n \rangle$  как

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} = \frac{1}{|\alpha|} \ll 1 \quad \text{при } |\alpha| \gg 1 \quad (4.35)$$

Разложение по стационарным состояниям позволяет описать эволюцию во времени

$$\begin{aligned} |\alpha(t)\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n e^{-i E_n t / \hbar}}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 - i \frac{\omega_0 t}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i \omega_0 t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-i \frac{\omega_0 t}{2}} |\alpha \rightarrow \alpha e^{-i \omega_0 t}\rangle \end{aligned} \quad (4.36)$$

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 (4.31)  $\alpha(t)$ , 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 4.8.** Вывести разложение (4.34).

**Решение.** Записывая  $|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$  и применяя (4.29), 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:

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



## Глава 5

# Квазиклассическое приближение

### 5.1 Классический предел уравнения Шредингера. Связь с уравнениями классической динамики.

В классическом пределе удобно представить волновую функцию в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)| e^{\frac{i}{\hbar} \Theta(\vec{r}, t)} \quad (5.1)$$

Подстановка в уравнение Шредингера дает для модуля и фазы

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{(\vec{\nabla} \Theta)^2}{2m} + U(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{|\Psi|} \nabla^2 |\Psi| = 0 \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} + \operatorname{div}(|\Psi|^2 \frac{\vec{\nabla} \Theta}{m}) = 0 \quad (5.3)$$

Первое уравнение определяет зависимость фазы от времени, второе – *уравнение непрерывности* – выражает закон сохранения вероятности.

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:

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

причем

$$\vec{\nabla} S = \vec{p}, \quad -\frac{\partial S}{\partial t} = H$$

Условие малости отброшенного члена 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 зависимость фазы от времени становится тривиальной

$$\Theta(\vec{r}, t) = \Theta(\vec{r}) - Et$$

и соответствующие уравнения для модуля и фазы упрощаются:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{\nabla} \Theta)^2}{2m} + U(\vec{r}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{|\Psi|} \nabla^2 |\Psi| &= E \\ \operatorname{div}(|\Psi|^2 \frac{\vec{\nabla} \Theta}{m}) &= 0 \end{aligned}$$

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.

### 5.2 Приближение ВКБ для стационарных состояний.

Для стационарных состояний Вентцелем, Крамерсом и Бриллюэном было развито эффективное приближение для описания квантовых эффектов в квазиклассическом пределе в *одномерном* случае. Запишем (5.2), (5.3) в виде

$$\left(\frac{d\Theta}{dx}\right)^2 - \hbar^2 \frac{1}{|\Psi|} \frac{d^2|\Psi|}{dx^2} = 2m[E - U(x)] = p^2(x), \quad (5.4)$$

$$\frac{d}{dx} \left( |\Psi|^2 \frac{d\Theta}{dx} \right) = 0 \quad (5.5)$$

Квазиклассическое решение этих уравнений вдали от классических точек поворота ( $p^2(x) > 0$  в рассматриваемой области  $x$ ) имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} \quad (5.6)$$

Первое уравнение определяет зависимость фазы от координат, второе - предэкспоненциальный множитель. В первом уравнении мы пренебрегли слагаемым  $O(\hbar^2)$ , что ограничивает применимость решения (5.6) условием

$$\hbar^2 \frac{1}{|\Psi|} \frac{d^2|\Psi|}{dx^2} \ll p^2(x), \quad |\Psi| = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \implies \hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{p(x)} \right| = \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1 \quad (5.7)$$

т.е. изменение длины волны  $\Delta\lambda$  на расстояниях порядка длины волны  $\lambda$  должно быть мало.

В общем случае распространение квазиклассической частицы описывается суперпозицией решений (5.6), 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  $f(E - E_0)$  - медленно меняющаяся, тогда как составляющие представляют собой быстро осциллирующие функции и гасят друг друга за исключением окрестности точки - *центра* пакета, где фаза стационарна:

$$\frac{d}{dE} \left( \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' - Et \right) = 0$$

откуда видно, что центр пакета движется по классической траектории

$$t = \sqrt{\frac{m}{2}} \int \frac{dx}{\sqrt{E - U(x)}}$$

### 5.3 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 (5.4) имеем

$$\frac{d^2|\Psi|}{dx^2} - \frac{\kappa^2(x)}{\hbar^2} |\Psi| = 0, \quad \kappa^2(x) \equiv -p^2(x).$$

Решение этого уравнения, включающее поправку первого порядка по  $\hbar$ :

$$\frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'}$$

с условием применимости, аналогичным (5.7):

$$\hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\kappa(x)} \right| \ll 1 \quad (5.8)$$



Общее решение ведет себя как

$$\Psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} + \frac{B}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'} \quad (5.9)$$

в классически доступной области ( $p^2(x) > 0$ ), и

$$\Psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} + \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} \quad (5.10)$$

в классически недоступной области ( $p^2(x) < 0$ ). Легко видеть, что вблизи классической точки поворота  $p^2(x) = 0$  это решение неприменимо, т.к. обращается в бесконечность с одновременным нарушением условий применимости (5.7) и (5.8). Тем самым, прямая сшивка решений (5.9) и (5.10), подразумевающая непрерывность волновой функции и ее производной, 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.

Следует заметить, что нарушение условий применимости (5.7) и (5.8) связано именно с обращением импульса  $p(x)$  в нуль:  $p(x)|_{x=a} = 0$ . Поэтому, если  $U(x)$  вблизи точки поворота  $x = a$  не имеет особенностей, то можно попытаться обойти эту точку, выходя в *комплексную плоскость* координаты  $x$ .

Будем для определенности 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  $C = 0, D \neq 0$  и попытаемся определить соответствующие  $A$  и  $B$ , продолжая аналитически функцию

$$\Psi(x) = \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int^x \kappa(x') dx'} \quad (5.11)$$

в классически доступную область.

Вблизи точки поворота потенциал  $U(x)$  можно приближенно считать линейным:

$$U(x) \simeq U(a) + U'(a)(x - a) = E + U'(a)(x - a),$$

т.к. в точке поворота  $U(a) = E$ . При этом

$$\kappa(x) \simeq (U'(a))^{1/2} ((x - a))^{1/2} = (U'(a))^{1/2} \rho^{1/2} e^{i\frac{1}{2}\varphi},$$

где  $(x - a) \equiv \rho e^{i\varphi}$ . Соответственно,

$$\int^x \kappa(x') dx' = \text{const} + \int_a^x \kappa(x') dx' = \text{const} + e^{i\frac{3}{2}\varphi} \int_0^\rho \kappa(\rho') d\rho'$$

Рассмотрим поведение функции (5.11) при обходе против часовой стрелки в верхней полуплоскости. При  $\varphi = \pi/3$  функция из экспоненциально затухающей превратится в осциллирующую, затем при  $\varphi = 2\pi/3$  в экспоненциально большую, а при  $\varphi = \pi$  снова в осциллирующую

$$\Psi(x = a - \rho) = \frac{D e^{-i\pi/4}}{\sqrt{|\kappa(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^\rho \kappa(\rho') d\rho'} = \frac{D}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' - i\pi/4}$$

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 экспоненциально малый 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

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \pi/4\right) & x < a \\ \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \kappa(x') dx'} & x > a \end{cases} \quad (5.12)$$

В случае, когда классически недоступная область находится слева от точки поворота  $x = b$ , а классически доступная справа, соответствие решений получается аналогичным образом

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \pi/4\right) & x > b \\ \frac{D}{\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_x^b \kappa(x') dx'} & x < b \end{cases} \quad (5.13)$$

Наконец, следует упомянуть случай, когда в точке поворота потенциал скачком обращается в бесконечность слева:

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0 & x < a, U(x) = \infty \\ \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) & x > a, U(x) < E \end{cases}$$

или справа

$$\Psi(x) = \begin{cases} 0 & x > a, U(x) = \infty \\ \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx'\right) & x < a, U(x) < E \end{cases}$$

## 5.4 Движение в квазиклассической потенциальной яме и правила квантования Бора-Зоммерфельда.

Рассмотрим движение в квазиклассической потенциальной яме с классическими точками поворота  $a > b$ . Потребовав, чтобы волновая функция (5.12) и (5.13) в классически доступной области совпадала, получим условие квантования Бора-Зоммерфельда:

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x) dx = (\pi n + \pi/2) \quad \Rightarrow \quad \oint p(x) dx = 2\pi\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Фазовый объем, охватываемый траекторией, оказывается пропорционален номеру квантового состояния. В соответствии с квазиклассической интерпретацией, на каждое квантовое состояние приходится ячейка объемом  $(2\pi\hbar)^d$ , где  $d$  – число степеней свободы.

Определим расстояние между соседними уровнями при  $n \gg 1$ :

$$\oint dx \sqrt{2m(E_{n+1} - U(x))} - \oint dx \sqrt{2m(E_n - U(x))} = 2\pi\hbar$$

Считая разницу относительно малой, разложим

$$\Delta E \oint dx \frac{\partial}{\partial E_n} \sqrt{2m(E_n - U(x))} = \Delta E \oint \frac{dx}{v(x)} = \Delta E T(E) = 2\pi\hbar$$

или

$$\Delta E = 2\pi\hbar/T(E) = \hbar\omega(E)$$

**Задача 5.1.** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале  $U(x) = \alpha|x|$ .

**Задача 5.2.** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq 0 \\ \alpha x, & x > 0 \end{cases}$$

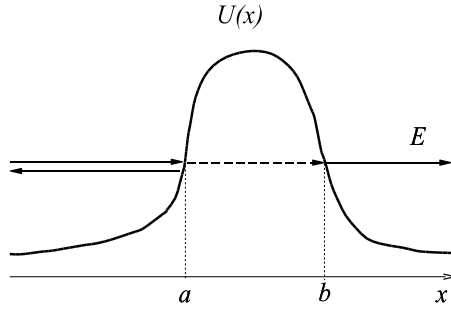
**Задача 5.3.** Найти квазиклассические уровни энергии для частицы в потенциале  $U(x) = -e^2/|x|$ .

**Задача 5.4.** Пользуясь квазиклассическим приближением, найти координатное распределение плотности вероятности  $w_n(x)$  для сильновозбужденного ( $n \gg 1$ ) гармонического осциллятора.

## 5.5 Прохождение через квазиклассический потенциальный барьер.

Рассмотрим падение квантовой частицы на потенциальный барьер (Рис. 5.1). Как мы уже знаем, квантовая частица способна проникать и в область, классически недоступную – правда, там ее волновая функция экспоненциально затухает, как

$$\psi(x) \propto e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx'}$$

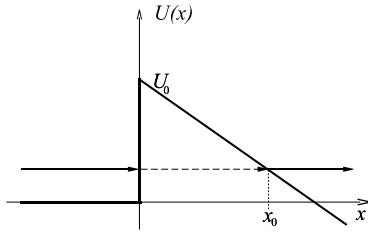


**Рисунок 5.1.** Туннелирование частицы сквозь потенциальный барьер.

Если классически недоступная область – потенциальный барьер – имеет конечную длину:  $a < x < b$ , то за этим барьером начнется распространение амплитуды вероятности уже без 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 – дается квадратом отношения этих амплитуд:

$$D = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x)| dx\right\} \quad (5.14)$$

**Задача 5.5.** Вычислить плотность тока холодной эмиссии электронов из металла.



**Рисунок 5.2.**

**Решение.** Потенциал внутри металла  $U(x) = 0$ ,  $x < 0$ , вне металла  $U(x) = U_0 - e\mathcal{E}x$ , где  $U_0$  – работа выхода,  $\mathcal{E}$  – приложенное электрическое поле ( $\sim 10^6$  в/см),  $e$  – заряд электрона. Коэффициент проницаемости барьера, вычисленный по формуле (5.14), равен

$$D = \exp\left\{-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{(U_0 - E)^{3/2}}{e\mathcal{E}}\right\}$$

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  $j = j_0 D \sim n\sqrt{2mE} \exp\left\{-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{(U_0 - E)^{3/2}}{e\mathcal{E}}\right\}$ .

## 5.6 Квазистационарные состояния.

Рассмотрим случай, когда область финитного движения отделена от остальной части пространства потенциальным барьером конечной проницаемости

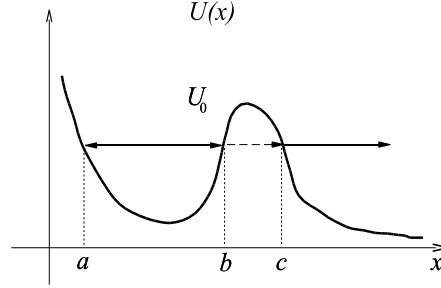


Рисунок 5.3.

В отсутствии квантовых эффектов движение в области  $a < x < b$  было бы стационарным, 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

$$D = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_b^c |p(x)| dx\right\}$$

поэтому вероятность найти частицу в области  $a < x < b$  будет со временем уменьшаться, со скоростью, пропорциональной вероятности  $D$  туннельного перехода и *среднему* числу попыток такого перехода  $\langle \nu \rangle \sim w/T^{5.1}$ :

$$\frac{dw}{dt} = -D\langle \nu \rangle \sim -\frac{D}{T} w$$

Учитывая, что коэффициент  $\frac{D}{T}$  не зависит от времени, в результате интегрирования получаем экспоненциальный закон распада квазистационарного состояния

$$w(t) = w(0)e^{-\Gamma t},$$

где  $\Gamma = \frac{D}{T}$  – называется *шириной* квазистационарного (связанного) состояния. Период полу-распада определяется как  $\ln 2/\Gamma$ , а время жизни  $\tau = 1/\Gamma$ . Поскольку вероятность нахождения частицы внутри ямы пропорциональна квадрату модуля волновой функции, зависимость волновой функции от времени

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}E_0 t - \frac{\hbar}{2}\Gamma t} = \Psi(r)e^{-\frac{i}{\hbar}\tilde{E}t}$$

где  $\tilde{E} = E_0 - i\frac{\hbar}{2}\Gamma$  – "комплексная" энергия квазистационарного состояния. Разлагая  $\Psi(r, t)$  по состояниям с определенной энергией

$$\phi(E) = \int_0^\infty dt e^{-\frac{i}{\hbar}(\tilde{E} - E)t} = \frac{\hbar}{i((E_0 - E) - i\frac{\hbar}{2}\Gamma)}$$

5.1. Среднее число попыток выхода пропорционально вероятности  $w$  нахождения частицы внутри ямы и обратно пропорционально периоду финитного движения  $T$ .

получим распределение по энергиям

$$w(E) \propto |\phi(E)|^2 \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\hbar}{2}\Gamma}{(E_0 - E)^2 + \frac{\hbar^2}{4}\Gamma^2}$$

Таким образом, энергетическая (полу)ширина квазистационарного уровня  $\Delta E = \frac{1}{2}\hbar\Gamma$ . Нетрудно увидеть, что для произведения  $\Delta E$  и  $\tau$  выполняется соотношение неопределенностей

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{\hbar}{2}$$



## Глава 6

### Движение в центральном поле.

#### 6.1 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:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (6.1)$$

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:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + U(r) \right\} \quad (6.2)$$

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:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 \phi(\vec{R}) &= E_1 \phi(\vec{R}) \\ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + U(r) \right\} \psi(\vec{r}) &= E_2 \psi(\vec{r}) \\ E &= E_1 + E_2 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Первое описывает свободное движение центра масс, а второе - движение частицы с приведенной массой  $m$  в центральном поле  $U(r)$ .

#### 6.2 Уравнение Шредингера в центральном 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:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \right] \quad (6.4)$$

Оператор квадрата момента количества движения (называемый также оператором *углового момента*) в сферических координатах принимает вид

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} \quad (6.5)$$

и гамильтониан в сферических координатах приобретает вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{L}^2 \quad (6.6)$$

Поскольку оператор  $\hat{L}^2$  содержит операции дифференцирования только по угловым переменным  $\theta, \varphi$ , его коммутатор с гамильтонианом равен нулю:

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0,$$

т.е. угловой момент является интегралом движения, т.е. он сохраняется, что очевидно в силу сферической симметрии системы. Кроме того, это означает, что стационарные состояния могут быть выбраны и как собственные состояния оператора углового момента.

### 6.3 Свойства оператора момента количества движения (углового момента).

Непосредственным вычислением легко убедиться, что операторы углового момента удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hat{L}_z; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hat{L}_x; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hat{L}_y; \quad \text{или} \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (6.7)$$

тогда как каждая из компонент коммутирует с квадратом вектора углового момента.

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0 \quad (6.8)$$

Фактически эти соотношения означают, что одновременно измеримы квадрат вектора углового момента и одна (любая) из его компонент. Обычно выбирают базис собственных функций с определенным значением оператора квадрата полного момента  $\hat{L}^2$  и оператора  $\hat{L}_z$  – его проекции на ось  $z$ :

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.9)$$

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

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (6.10)$$

Низшие сферические гармоники равны

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}};$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi};$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{2,\pm 2} = \mp \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}.$$

Собственные функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  удовлетворяют условию ортонормированности

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.11)$$



При отражении координат  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ , угловые переменные преобразуются как  $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$ , а  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ . Четность сферических функций равна

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.12)$$

т.е. зависит только от  $l$ .

## 6.4 Радиальное уравнение Шредингера

Для состояния с определенным моментом  $l, m$  ( $\hat{L}^2 \psi = l(l+1)\psi$  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

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(r, \theta, \varphi) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + U(r) \right\} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \\ &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r) \right\} R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Сокращая в последнем уравнении общий множитель  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , получим уравнение Шредингера для радиального движения

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + U_{\text{эфф}}(r)R(r) = ER(r), \quad (6.13)$$

где эффективная потенциальная энергия радиального движения

$$U_{\text{эфф}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r). \quad (6.14)$$

складывается из "центробежного потенциала" и исходного потенциала  $U(r)$ . Подстановкой

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (6.15)$$

уравнение (6.13) сводится к одномерному уравнению Шредингера в потенциале  $U_{\text{эфф}}(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2} + U_{\text{эфф}}(r)\chi(r) = E\chi(r), \quad (6.16)$$

Требование, чтобы радиальная волновая функция оставалась конечной в точке  $r = 0$ , накладывает на  $\chi(r)$  условие

$$\chi(r=0) = 0. \quad (6.17)$$

Фактически мы должны решать одномерную задачу для  $\chi(r)$  в потенциале

$$U_{\text{эфф}}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 0; \\ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r), & r > 0. \end{cases}$$

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 6.1.** 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 неограничена снизу, и мы имеем **падение на центр**<sup>6.1</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  $E = \frac{1}{2}s^{s/(2-s)}\gamma^{2/(2-s)}(\mu/\hbar^2)^{s/(2-s)}$ .

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 (6.16) 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  $\chi(r) = cr^\alpha$ , получим  $s(s-1) = l(l+1)$ , откуда

$$\chi(r) = c_1 r^{l+1} + c_2 r^{-l}$$

Условие (6.17) конечности волновой функции при  $r \rightarrow 0$  требует  $c_2 = 0$ , что в свою очередь дает, с учетом (6.15) для волновой функции  $\psi(\vec{r})$ :

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow 0) \propto R(r \rightarrow 0) \propto \frac{\chi(r \rightarrow 0)}{r} \propto r^l. \quad (6.18)$$

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

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow \infty) \propto R(r \rightarrow \infty) \propto \frac{\chi(r \rightarrow \infty)}{r} \propto \exp(-\kappa r)/r, \quad \kappa = \sqrt{2\mu|E|} \quad (6.19)$$

тогда как при  $E > 0$  относительное движение частиц становится свободным:

$$\psi(|\vec{r}| \rightarrow \infty) \propto R(r \rightarrow \infty) \propto \frac{\chi(r \rightarrow \infty)}{r} \propto \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)/r, \quad k = \sqrt{2\mu E} \quad (6.20)$$

где фазовый сдвиг  $\delta_l$  (сравни с (6.21)) обусловлен наличием потенциала взаимодействия  $U(r)$ .

**Задача 6.2.** 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

$$\frac{d^2 \varphi}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\varphi}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{\rho^2} \right] \varphi = 0.$$

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 (6.20))

$$R_{kl}(r \rightarrow \infty) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{r} \quad (6.21)$$

---

6.1. Случай  $s = 2$  требует особого рассмотрения.

На больших расстояниях решение представляет собой суперпозицию сходящейся и расходящейся по отношению к центру волн. Выбирая асимптотику

$$R_{kl}^{\pm}(r \rightarrow \infty) \approx \pm \sqrt{\frac{1}{\pi}} \frac{\exp\left\{\pm\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)\right\}}{r},$$

получим соответствующие решения, выражаемые через функции Ганкеля первого и второго рода:

$$R_{kl}^{\pm}(r) = \sqrt{\frac{k}{r}} H_{l+1/2}^{(1,2)}(kr).$$



# Глава 7

## Теория атомов и молекул.

### 7.1 Атом водорода.

Атом водорода является простейшей квантовой системой, свойство 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.

Гамильтонан системы в координатном представлении имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (7.1)$$

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  $E \sim \hbar/2mr^2 - e^2/r$ . 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*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Поскольку кинетическая энергия  $\frac{1}{2} \alpha^2 mc^2 = \frac{m}{2} (\alpha c)^2 = \frac{m}{2} v^2$ , откуда  $\frac{v}{c} = \alpha \approx \frac{1}{137} \ll 1$ , что означает, что атом водорода с хорошей точностью *нерелятивистская* система.

Весьма естественным при изучении атома является переход к т.н. атомным единицам, или к безразмерным единицам длины и энергии

$$\rho = \frac{r}{a_B}; \quad \varepsilon = \frac{E}{\text{Ry}},$$

где  $\text{Ry} = \frac{1}{2} \frac{me^4}{\hbar^2} \approx 13.6 \text{ эв}$  – постоянная Ридберга. Тогда радиальное уравнение Шредингера (6.16) примет вид

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \left[ \varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi = 0$$

С учетом того, что на малых расстояниях  $\chi \propto \rho^{l+1}$  (6.18) и на больших расстояниях  $\chi \propto e^{-\kappa\rho}$  (6.19) (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

$$\rho v'' + 2(l+1-\kappa\rho)v' + 2[1-\kappa(l+1)]v = 0.$$

Представляя  $v(\rho)$  в виде ряда  $v(\rho) = \sum c_k \rho^k$ , получим для коэффициентов  $c_k$  рекуррентное соотношение

$$c_{k+1} = 2 \frac{\kappa(k+l+1)-1}{(k+1)(k+2l+2)} c_k.$$

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 не обрывается, то при  $\rho \rightarrow \infty$  такой ряд сходится к функции  $v \sim e^{2\kappa\rho}$ , и в результате функция  $\chi(\rho)$  оказывается экспоненциально растущей при  $\rho \rightarrow \infty$ , что неприемлемо. Чтобы на больших расстояниях  $\chi(\rho) \rightarrow 0$ , необходимо оборвать ряд на некотором  $k = n_r$ , что приводит к условию

$$\kappa(n_r + l + 1) = 1; \quad (7.2)$$

в таком случае  $v(\rho)$  – полином степени  $n_r$ , имеющий  $n_r$  нулей. Разрешая это условие относительно  $\kappa = \sqrt{-\varepsilon}$ , для энергии получаем

$$\varepsilon = -\frac{1}{n^2} \quad (7.3)$$

где  $n = (n_r + l + 1)$  – главное квантовое число,  $n = 1, 2, \dots$ , тогда как  $n_r = 0, 1, 2, \dots$ . Волновая функция имеет вид:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(\rho) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.4)$$

$$R_{nl}(\rho) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}(2\rho/n) \quad (7.5)$$

где  $L_n^m(x)$  – полином Лаггера.

Отметим, что энергия атома водорода  $\varepsilon$  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  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$ .

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.

Для примера приведем волновые функции нескольких низших состояний.

$$1. n = 1. \quad R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-\rho}, \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \psi_{100}(\rho, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\rho}; \quad (1S)$$

$$2. n = 2. \quad R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2a_B^3}} (2-\rho) e^{-\rho/2}, \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$\psi_{200}(\rho, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_B^3}} (2-\rho) e^{-\rho/2}; \quad (2S)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6a_B^3}} \rho e^{-\rho/2}, \quad Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$\psi_{210}(\rho, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta; \quad (2P)$$

$$\psi_{21\pm 1}(\rho, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{64\pi a_B^3}} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{\pm i\varphi}; \quad (2P)$$

Распределение вероятности для координаты электрона в атоме

$$dw_{nlm}(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}|^2 r^2 dr d\Omega = R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

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  $m$ . 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 ассиметрична, и обладает ненулевым дипольным моментом:

$$\begin{aligned} \langle d_z \rangle &= \langle \psi | e z | \psi \rangle = r \langle 0 | e z | 0 \rangle \\ \langle d_z \rangle &= \langle \psi | e z | \psi \rangle = \\ &= r \{ \langle 0 | e \cos\theta | 0 \rangle + \langle 1 | e \cos\theta | 1 \rangle + \langle 0 | e \cos\theta | 1 \rangle + \langle 1 | e \cos\theta | 0 \rangle \} = \\ &= 2r \langle 0 | e \cos\theta | 1 \rangle = r \int d\theta \cdot 2\pi \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cos\theta \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \frac{r}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

## 7.2 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:

$$\omega = \frac{m e^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

*формула Бальмера*, представляющей собою разность двух *термов*  $T_n - T_{n'}$ , определенных как

$$T_n = \frac{E_n}{\hbar} = 2\pi R y \frac{1}{n^2},$$

где постоянная Ридберга-Ритца  $Ry$  определена как  $Ry = \frac{m e^4}{4\pi\hbar^3} = 3.27 \cdot 10^{15} \text{сек}^{-1}$ . 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:

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{(n - \Delta_l)^2},$$

где поправка на конечный размер "ядра", вообще говоря, зависит от  $l$ , и "случайное вырождение" снимается.

### 7.3 Колебания двухатомных молекул.

Другой пример квантовой системы двух тел является двухатомная молекула. В отличие от атома водорода, потенциальная энергия взаимодействия в этом случае имеет более сложный вид:

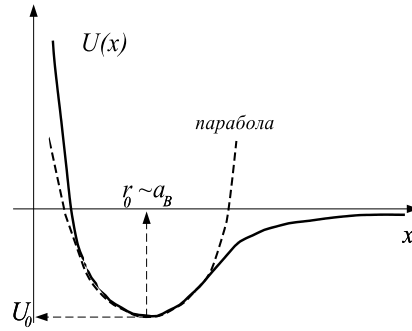


Рисунок 7.1.

Разложение потенциальной энергии вблизи положения равновесия

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U(r)}{dr^2} \right|_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 U(r)}{dr^3} \right|_{r_0} (r - r_0)^3 + \dots$$

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. Характерные числа для типичного потенциала взаимодействия двух молекул: глубина ямы  $U_0 \sim 10$  эв  $\rightarrow T \sim 10^5$  °K, а расстояние между уровнями в нижней части спектра

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \sim 0.1 \text{ эв} \rightarrow T \sim 10^3 \text{ °K}$$

При комнатной температуре  $T \sim 300$  °K  $\ll \Delta E$  колебания обычно "выморожены" - осциллятор находится в основном состоянии, отвечающему "нулевым колебаниям" с энергией  $E = \hbar \omega / 2$ .

### 7.4 Вращение двухатомных молекул.

Гамильтониан, описывающий вращение двухатомных молекул

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \hat{\vec{J}}^2}{2\mu}$$

где  $\mu = m r^2$  - момент инерции молекулы ( $m$  - приведенная масса атомов),  $r$  - расстояние между атомами. Так же, как и в случае движения в центральном поле, решением уравнения Шредингера  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  дает  $\Phi = Y_{jm}(\theta, \varphi)$ , здесь  $\theta, \varphi$  - углы, описывающие ориентацию радиус-вектора  $\vec{r}$ , соединяющего центры атомов. Энергия вращения

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2\mu} j(j+1),$$



и расстояние между уровнями растет линейно с  $j$ :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{\mu} j,$$

причем каждый уровень  $(2j+1)$ -кратно вырожден.

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

$$E_{\nu j} = \hbar \omega_0 (\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2}{2J} j(j+1)$$

## 7.5 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

$$\vec{\mathcal{E}}_1(r) = \frac{1}{r^3} [3(\vec{n}\vec{d}_1)\vec{n} - \vec{d}_1],$$

которое поляризует другой атом, и наведенный дипольный момент  $\vec{d}_2$  второго атома взаимодействует с дипольным моментом первого

$$U_{12} = -\vec{\mathcal{E}}_1(r)\vec{d}_2 = \frac{1}{r^3} [\vec{d}_1\vec{d}_2 - 3(\vec{n}\vec{d}_1)(\vec{n}\vec{d}_2)]$$

так же, 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

$$U_{12} = -\frac{2e^2}{r^3} x_1 x_2 \equiv \alpha x_1 x_2.$$

Гамильтониан системы

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 x_1^2}{2} + \frac{m\omega_0^2 x_2^2}{2} + \alpha x_1 x_2$$

после перехода к нормальным координатам

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ \xi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \end{aligned} \right| \begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 + \xi_2) \\ x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_1 - \xi_2) \end{aligned}$$

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  $\hat{\pi}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ , 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

$$\Delta E = E_0 - \hbar\omega_0 \approx -\frac{\alpha^2}{8m^2\omega_0^4}\hbar\omega_0 = -\frac{e^2\hbar}{2m^2\omega_0^3} \frac{1}{r^6},$$

(где  $\alpha/m \ll \omega_0$ ) убывает как  $r^{-6}$  (закон Ван-дер-Ваальса).

## Глава 8

# Спин, общие понятия, движение в магнитном поле, сложение моментов.

### 8.1 Движение частицы в магнитном поле, опыты Штерна-Герлаха.

Гамильтониан заряженной частицы в электромагнитном поле

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\varphi, \quad (8.1)$$

или,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc} \left( \vec{A} \hat{\vec{p}} \right) + \frac{ie\hbar}{2mc} \operatorname{div} \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e\varphi$$

В однородном магнитном поле

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \left[ \vec{\mathcal{H}} \vec{r} \right] \quad (8.2)$$

второе слагаемое можно записать как

$$\frac{e}{c} \left( \vec{A} \hat{\vec{p}} \right) = \frac{e}{2mc} \left[ \vec{\mathcal{H}} \vec{r} \right] \hat{\vec{p}} = \frac{e}{2mc} \left[ \vec{r} \hat{\vec{p}} \right] \vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathfrak{M}} \vec{\mathcal{H}}$$

где  $\vec{\mathfrak{M}} = \frac{e\hbar}{2mc} \frac{1}{\hbar} \left[ \vec{r} \hat{\vec{p}} \right] = \frac{e}{2mc} \hbar \vec{L}$  — магнитный момент частиц, и

$$g = \frac{e}{2mc} \quad (8.3)$$

гиромагнитное отношение. Магнитный момент пропорционален моменту импульса  $\vec{L}$ ; так же как и последний, он квантован: его абсолютное значение принимает дискретный набор значений:  $\mathfrak{M} = \mu_B l$ , как и его проекция на любую выделенную ось, в частности, на направление магнитного поля<sup>8.1</sup> принимает дискретные значения:  $\mathfrak{M}_z = \mu_B l_z$ , с шагом  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-20}$  эрг/эрстед, называемым магнетоном Бора.

Этот факт был подтвержден опытами Штерна и Герлаха (1921), где изучалось рассеяние неоднородным магнитным полем нейтральных атомов, несущих ненулевой магнитный момент. Если бы магнитный момент принимал бы непрерывные значения, соответствующий угол отклонения непрерывно заполнял бы весь диапазон, тогда как опыте дал набор полос, число которых соответствует числу дискретных значений магнитного момента.

Для обычного момента количества движения число дискретных значений проекции равно  $2l + 1$ , где  $l = 1, 2, \dots$ , т.е. нечетно, и соответственно, помещение в магнитное поле приводит к расщеплению вырожденных  $2l + 1$  состояний на нечетное число уровней, равное  $2l + 1$ .

Было обнаружено, что некоторые атомные системы при рассеянии дают *четное* число расщепленных уровней. Это явилось неожиданностью, т.к. соответствующее этому числу абсолютное значение момента импульса  $l$  (выраженное в единицах  $\hbar$ ) должно быть "получелым", в то время как условие квантования момента импульса требует, чтобы  $l$  был *целым* числом<sup>8.2</sup>. Фактически это означает, что в данном случае мы имеем дело с явлением, не сводящимся к простому вращению частицы вокруг ее оси: речь идет о *внутреннем моменте импульса* частицы.

8.1. Ось  $z$  всегда можно выбрать вдоль направления магнитного поля.

8.2. Подчеркнем, что проекция момента на выделенную ось в этом случае принимает **полуцелые** значения с **целым** шагом (в единицах  $\hbar$ ).

## 8.2 Спин электрона.

Наименьшее четное число расщепленных уровней 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  $\hbar$ ). В частности, к таким системам относятся покоящийся электрон, протон, нейтрон и т.п.

Квантовое состояние описывается двухкомпонентной амплитудой – *спинором*

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

а оператор спина

$$\hat{s} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$$

выражается через т.н. матрицы Паули:

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z), \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

которые вместе с единичной матрицей  $I$  образуют полный набор матриц размера  $2 \times 2$  со свойствами

$$\begin{aligned} \{\sigma_i, \sigma_j\} &= 2\delta_{ij} && \text{— антикоммутиативность} \\ \text{Tr } \sigma_i &= 0 && \text{— "бесследовость"} \\ \sigma_i^+ &= \sigma_i && \text{— эрмитовость} \end{aligned} \quad (8.4)$$

а также

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$$

что обеспечивает для оператора спина, как для всякого оператора момента импульса, правильные коммутационные соотношения  $[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{s}_k$ .

Среднее от оператора спина равно

$$\langle s_i \rangle = \psi^+ \hat{s}_i \psi$$

**Задача 8.1.** Используя свойства матриц Паули, показать, что для любой функции  $f(\vec{n}\vec{\sigma}) = \frac{1}{2}[f(x) + f(-x)]I + \frac{1}{2}[f(x) - f(-x)](\vec{n}\vec{\sigma})$ , где  $x$  – число,  $\vec{n}$  – произвольный единичный вектор.

При вращении системы координат вокруг произвольной оси  $\vec{n}$  на угол  $\varphi$  спинор также преобразуется как

$$\psi' = \exp\left(\frac{i\vec{n}\vec{\sigma}}{2} \varphi\right) \psi = \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) + i(\vec{n}\vec{\sigma})\sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

**Задача 8.2.** 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 8.3.** 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 8.4.** 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  $\psi' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

С учетом спина уравнение движения в электрическом и магнитном поле для электрона приобретает вид (уравнение Паули):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[ \frac{1}{2m} \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\varphi + \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{H}) \right] \psi$$

Заметим, что при операторе спина гиромагнитный фактор в 2 раза больше, чем при операторе момента

$$\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{H}) = \frac{e\hbar}{mc} (\hat{s} \vec{H}) = 2\mu_B (\hat{s} \vec{H})$$

Рассмотрим движение спина покоящегося электрона в постоянном магнитном поле, направленном вдоль оси  $z$ :  $\vec{H} \parallel z$ . В этом случае уравнение Шредингера для спина примет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mu_B \mathcal{H} \sigma_z \psi.$$

Решение этого уравнения  $\psi(t) = \exp(-i\mu_B \mathcal{H} t \sigma_z) \psi(0) \equiv \exp(-\frac{i\sigma_z}{2} \varphi(t)) \psi(0)$  описывает вращение (прецессию) спина вокруг оси  $z$ :  $\varphi(t) = \Omega t$ , где частота прецессии  $\Omega = 2\mu_B \mathcal{H}$ .

### 8.3 Оператор полного момента импульса.

Полный момент импульса для электрона дается суммой его орбитального момента и спина

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$$

Общее правило сложения двух моментов  $\vec{j}_1$  и  $\vec{j}_2$  выглядят следующим образом (т.н. векторная модель):

- Абсолютное значение полного момента принимает одно из значений:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (8.5)$$

- Проекция полного момента есть сумма проекций каждой из составляющих:

$$m = m_1 + m_2, \quad \text{причем} \quad -j \leq m \leq j \quad (8.6)$$

В частности, если  $j_1 = l$  и  $j_2 = s = \frac{1}{2}$ , то

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{при } l \neq 0, \\ j = 1/2 \quad \text{при } l = 0.$$

Соответственно, 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.

### 8.4 Сложение моментов, волновые функции.

Рассмотрим систему, состоящую из двух слабо взаимодействующих подсистем, с моментом импульса  $\vec{J}_1$  и  $\vec{J}_2$ , соответственно. В общем случае их взаимодействие приводит к тому, что сохраняется лишь полный момент системы  $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ . В квантовом случае это означает, что собственное состояние гамильтониана будет характеризоваться абсолютным значением полного момента  $j$ :

$$\hat{\vec{J}}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle$$

и проекцией  $m$  полного момента на ось квантования  $z$ :

$$J_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle$$

где  $m = -j, \dots, 0, \dots, j$ . 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  $m_2$  ( $m_1 + m_2 = m$ ):

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$$

и соответствующие коэффициенты разложения  $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j m}$  называются коэффициентами Клебша-Жордана

#### 8.4.1 Вычисление коэффициентов Клебша-Жордана.

##### 8.4.1.1 Понижающие и повышающие операторы проекции момента $j_{\pm}$ .

Рассмотрим операторы

$$\hat{J}_{\pm} = (\hat{J}_x \pm i \hat{J}_y) \quad (8.7)$$

Из коммутационного соотношения для моментов,  $[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i\varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$ , следует, что

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hat{J}_\pm.$$

Подействовав на состояние  $|j, m\rangle$  оператором  $\hat{J}_\pm$  получим некоторое новое состояние

$$|\Psi_\pm\rangle = \hat{J}_\pm |j, m\rangle \quad (8.8)$$

Действуя оператором  $\hat{J}_z$ , получим

$$\hat{J}_z |\Psi_\pm\rangle = \hat{J}_z \hat{J}_\pm |j, m\rangle = (\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hat{J}_\pm) |j, m\rangle = (m \pm 1) |\Psi_\pm\rangle,$$

т.е. состояние  $|\Psi_\pm\rangle$  является собственным вектором оператора  $\hat{J}_z$ , с собственным значением  $(m \pm 1)\hbar$ . Другими словами, оператор  $\hat{J}_+$  является повышающим, а  $\hat{J}_-$  — понижающим проекцию момента  $\hat{J}_z$  на 1, т.е.

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ |j, m\rangle &= (\hat{J}_+)_{m+1, m} |j, m+1\rangle \\ \hat{J}_- |j, m\rangle &= (\hat{J}_-)_{m-1, m} |j, m-1\rangle \end{aligned}$$

Вычисление нормировки вектора  $|\Psi_+\rangle$  дает

$$|(\hat{J}_+)_{m+1, m}|^2 = \langle \Psi_+ | \Psi_+ \rangle = \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle = (j-m)(j+m+1)$$

где использовано  $\hat{J}_- \hat{J}_+ = (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z)$ . Тем самым,

$$(\hat{J}_+)_{m+1, m} \equiv \langle j, m+1 | \hat{J}_+ |j, m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \quad (8.9)$$

Аналогично

$$(\hat{J}_-)_{m-1, m} \equiv \langle j, m-1 | \hat{J}_- |j, m\rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)} \quad (8.10)$$

Отсюда, кстати, следует  $\hat{J}_+ |j, j\rangle = 0$  и  $\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$ .

#### 8.4.1.2 Сложение моментов $j_1 = l$ , и $j_2 = 1/2$ .

Начнем с построения состояний с максимальным 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

$$|j = l + 1/2, m = l - 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l-1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (8.11)$$

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 (8.11):

$$|j = l - 1/2, m = l - 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} |l, l-1\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

а остальные — действием понижающего оператора  $j_-$  и его эквивалента  $l_- + s_-$ .

**8.4.1.3 Сложение двух спинов  $j_1 = 1/2$ , и  $j_2 = 1/2$ .**

Два спина можно сложить в *триплетное* состояние  $j = 1$ ,  $m = 0, \pm 1$  и *синглетное* состояние  $j = 0$ ,  $m = 0$ . 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

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \text{ и } |1, -1\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

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 8.5.** Система состоит из двух подсистем, каждая из которых имеет момент импульса  $j = 1$ . Найти возможные значения полного момента, вычислить соответствующие коэффициенты Клебша-Жордана.





# Глава 9

## Стационарная теория возмущений.

Пусть гамильтониан состоит из двух частей

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + g\hat{V}^{(1)} \quad (9.1)$$

где  $g\hat{V}^{(1)}$  – добавка к гамильтониану  $\hat{H}^{(0)}$  некоторой точно решаемой задачи:

$$E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \hat{H}^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (9.2)$$

а  $E_n^{(0)}$  и  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  – собственные значения и вектора состояния, отвечающие невозмущенному гамильтониану  $\hat{H}^{(0)}$ , причем  $g$  – выделенный явно малый параметр. Решение точного уравнения Шредингера

$$E_n|\psi_n\rangle = \hat{H}|\psi_n\rangle \quad (9.3)$$

при условии малости  $g \ll 1$  должно быть близко к решению точно решаемой задачи, поэтому его удобно представить в виде

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_{mn}|\psi_m^{(0)}\rangle, \quad \text{где } c_{mn} = \langle\psi_m^{(0)}|\psi_n\rangle. \quad (9.4)$$

а значения энергии  $E_n$  и коэффициенты  $c_{mn}$  искать в виде разложения по малому параметру  $g$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (9.5)$$

$$c_{mn} = c_{mn}^{(0)} + c_{mn}^{(1)} + c_{mn}^{(2)} \dots \quad (9.6)$$

где каждый член разложения  $E_n^{(i)}$ ,  $c_{mn}^{(i)}$  имеет порядок малости  $O(g^i)$ .

Подставляя в (9.3) разложение (9.4) и умножая получающееся уравнение слева на вектор состояния  $\langle\psi_k^{(0)}|$ , получаем

$$\begin{aligned} E_n c_{kn} &= \sum_m c_{mn} \langle\psi_k^{(0)}|\hat{H}^{(0)}|\psi_m^{(0)}\rangle + g \sum_m c_{mn} \langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_m^{(0)}\rangle = \\ &= \sum_m c_{mn} E_m^{(0)} \delta_{km} + g \sum_m c_{mn} \langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_m^{(0)}\rangle = \\ &= E_k^{(0)} c_{kn} + g \sum_m V_{km} c_{mn}, \end{aligned}$$

где матричный элемент оператора возмущения  $V_{km} = \langle\psi_k^{(0)}|V|\psi_m^{(0)}\rangle$ . Окончательно, уравнение (9.6) запишем в виде:

$$(E_n - E_k^{(0)})c_{kn} = g \sum_m V_{km} c_{mn}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (9.7)$$

*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  $n$ -го собственного вектора  $c_n$  в базисе состояний невозмущенного гамильтониана. В этом базисе гамильтониан  $H_{km} = E_k^{(0)}\delta_{km} + gV_{km}$ , и уравнения (9.7) представляют собою, по сути, матричное уравнение определяющее собственное значение  $E_n$  и собственный вектор  $c_n$  матрицы  $H_{km}$ :  $Hc_n = E_n c_n$ .

Далее мы будем искать решения этих уравнений в виде рядов по параметру  $g$  для собственных значений (9.5) и соответствующих собственных векторов (9.6) “возмущенного” гамильтониана  $\hat{H}$ .

## 9.1 Невырожденный случай ( $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$ при $n \neq k$ ).

Будем решать уравнение (9.7) методом последовательных приближений. В нулевом приближении оно принимает вид

$$(E_n - E_k^{(0)})c_{kn} = 0$$

В невырожденном случае ( $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$  при  $n \neq k$ ) это уравнение имеет очевидное *единственное* решение

$$c_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}.$$

В первом, линейном по  $g$  приближении имеем при  $n \neq k$ :

$$(E_n - E_k^{(0)})c_{kn}^{(1)} = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)} + O(g))c_{kn}^{(1)} = g \sum_m V_{km}c_{mn}^{(0)} = gV_{kn}, \quad (9.8)$$

откуда, с учетом того, что  $c_{kn}^{(1)} \sim O(g)$ , в левой части в разности энергий слагаемое порядка  $O(g)$  в рамках линейного приближения должно быть отброшено. В результате получаем, что недиагональные ( $k \neq n$ ) элементы возмущения  $\hat{V}$  приводят к появлению примеси состояния  $|\psi_k^{(0)}\rangle$  к исходному (невозмущенному) состоянию  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ , с амплитудой

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (9.9)$$

пропорциональной матричному элементу  $V_{kn}$ . *Отсутствие* такой примеси требует равенства соответствующего матричного элемента  $V_{kn}$  нулю.

Случай  $k = n$  требует особого рассмотрения. В силу условия нормировки, в рамках линейного приближения

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_k |\delta_{kn} + c_{kn}^{(1)}|^2 = 1,$$

откуда  $|1 + c_{nn}^{(1)}|^2 = 1 - \sum_{k \neq n} |c_{kn}^{(1)}|^2 = 1 - O(g^2)$  и в рамках данного приближения  $c_{nn}^{(1)} = O(g^2) \approx 0$ . Тогда уравнение (9.7) при  $k = n$  принимает вид

$$E_n^{(1)} = gV_{nn}, \quad (9.10)$$

т.е. *первая* поправка к энергии равна соответствующему диагональному матричному элементу  $V_{nn}$  – среднему по невозмущенному состоянию  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  от оператора возмущения  $V$ .

Довольно часто первая поправка оказывается равной нулю, поэтому имеет смысл рассмотреть поправку и второго порядка по  $g$ . Решение уравнения (9.7) во втором порядке дает

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{g^2 |V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (9.11)$$

Интересно отметить, что вторая поправка к основному состоянию всегда отрицательна, т.к.  $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$  для всех  $k$  ( $n$  – наинижнее состояние). Окончательно, выпишем решение

$$E_n = E_n^{(0)} + gV_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{g^2 |V_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots, \quad (9.12)$$

$$c_{kn} = \delta_{kn} + \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots \quad (9.13)$$

Условие применимости предполагает малость поправок, для чего необходимо

$$\left| \frac{gV_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \text{при } k \neq n \quad (9.14)$$

**Задача 9.1.** Имеется гармонический осциллятор с гамильтонианом

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

пусть возмущение имеет вид  $\hat{V} = \alpha x$ . Найти поправки к волновым функциям и уровням, объяснить полученный результат.

**Задача 9.2.** 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).

## 9.2 Теория возмущений при наличии вырождения.

Наличие вырождения означает, что имеется  $r$  ортогональных состояний  $|\psi_s^{(0)}\rangle$  ( $s = n, \dots, n+r-1$ ) с *одинаковой* 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 теории возмущений (9.14) оказывается нарушенным.

Однако всегда можно выбрать новый базис для вырожденных векторов, такой что возмущение  $gV_{ps}$  будет в нем диагональным:  $gV_{ps} \rightarrow v_p \delta_{ps}$ . Вектора нового базиса являются линейной комбинацией исходных:  $|\tilde{\psi}_s^{(0)}\rangle = \sum_{q=n}^{n+r-1} b_{qs} |\psi_q^{(0)}\rangle$ , удовлетворяющей т.н. *секкулярному уравнению*

$$V_{pq} b_{qs} = E b_{ps} \quad p, q, s = n, \dots, n+r-1$$

Существование нетривиального решения однородной системы уравнений предполагает равенство ее детерминанта нулю:

$$\det \|V_{pq} - E \cdot I\| = 0$$

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, или  $r$  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  $V$ :

$$V_{pq} \rightarrow \begin{pmatrix} \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|cccc|} \hline v_n & 0 & \dots & 0 \\ 0 & v_{n+1} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & v_{n+r-1} \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \end{pmatrix}$$

Зачастую все диагональные элементы  $v_i$  оказываются различными. и вырождение снимается. Однако, даже если диагональные элементы для каких-то состояний совпали, недиагональные матричные элементы между этими состояниями тождественно равны нулю, и взаимное смешивание (9.9) для этих состояний отсутствует. Это означает, что в новом базисе условие (9.14) не нарушено, и применима теория возмущений для невырожденного случая, рассмотренная выше.

### 9.3 Пересечение термов.

Рассмотрим случай, когда два уровня в системе, в отличие от остальных, находятся очень близко друг к другу:  $E_{m+1} - E_m \ll E_{n+1} - E_n$  для всех  $n \neq m$ . Эффект (9.9), вызванный слабым возмущением  $gV$ , будет мал ( $\sim O(g)$ ) 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 быть велико из-за близости уровней  $E_m$  и  $E_{m+1}$  (малости знаменателя  $E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)}$ ). В таком случае влиянием других состояний на эти уровни можно пренебречь, рассмотрев взаимное смешивание только этих двух уровней, оставив из всей системы уравнений (9.7) 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 (9.7) примут вид

$$\begin{aligned} Ec_1 &= (E_1^{(0)} + gV_{11})c_1 + gV_{12}c_2 = H_{11}c_1 + H_{12}c_2 \\ Ec_2 &= gV_{21}c_1 + (E_2^{(0)} + gV_{22})c_2 = H_{21}c_1 + H_{22}c_2 \end{aligned} \quad (9.15)$$

Представим, что свойства квантовой системы зависят от некоторого параметра  $\lambda$ :  $H_{11} = H_{11}(\lambda)$ ,  $H_{22} = H_{22}(\lambda)$  так что при некотором  $\lambda = \lambda_0$  диагональные матричные элементы гамильтониана совпадают:  $H_{11}(\lambda_0) = H_{22}(\lambda_0)$ . В отсутствие недиагональных элементов  $H_{12} \equiv H_{21} \equiv 0$  энергии состояний  $E_1(\lambda) = H_{11}(\lambda)$  и  $E_2(\lambda) = H_{22}(\lambda)$  при  $\lambda = \lambda_0$  совпадают – происходит т.н. "пересечение термов", см. Рис.9.1.

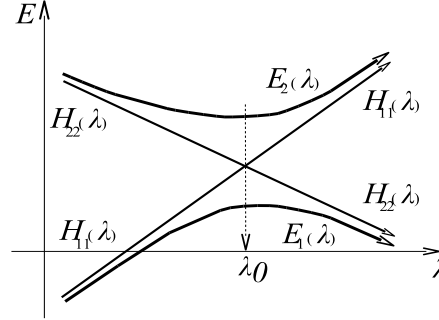


Рисунок 9.1.

Решение уравнений (9.15) дает

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2} \\ \Psi_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{1+r^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ r_{1,2} \end{pmatrix}, \text{ где } r_{1,2} = \frac{H_{22} - H_{11}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2} \end{aligned}$$

Предположим для определенности, что  $H_{11} < H_{22}$ , тогда

$$\begin{aligned} \text{а) при } \lambda \ll \lambda_0, & \begin{cases} E_1 \rightarrow H_{11} - |H_{12}|^2/|H_{11} - H_{22}|, & \Psi_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ E_2 \rightarrow H_{22} + |H_{12}|^2/|H_{11} - H_{22}|, & \Psi_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases} \\ \text{б) при } \lambda = \lambda_0, & \begin{cases} E_1 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - |H_{12}|, & \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \\ E_2 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + |H_{12}|, & \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{cases} \end{aligned}$$

$$\text{с) при } \lambda \gg \lambda_0, \begin{cases} E_1 \rightarrow H_{22} - |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, & \Psi_1 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ E_2 \rightarrow H_{22} + |H_{12}|^2 / |H_{11} - H_{22}|, & \Psi_2 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{cases}$$

На Рис.9.1 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  $H_{12}, H_{21}$  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.

## 9.4 Атом в электрическом поле, 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:

$$\hat{V} = \hat{\vec{d}} \vec{\mathcal{E}}$$

В *отсутствии* внешнего поля средний электрический дипольный момент атома в состоянии с *определенным полным моментом импульса* также равен нулю. Причина проста – единственное выделенное направление в атоме задается *аксиальным* вектором полного момента импульса  $\hat{\vec{J}}$ , тогда как дипольный электрический момент  $\hat{\vec{d}}$  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  $\langle \hat{\vec{d}} \rangle = 0$ , в первом порядке теории возмущений поправка к энергии равна нулю:

$$\Delta E = E^{(1)} = \langle n | \hat{V} | n \rangle = \langle n | \hat{\vec{d}} \vec{\mathcal{E}} | n \rangle = \langle n | \hat{\vec{d}} | n \rangle \vec{\mathcal{E}} = 0,$$

где  $|n\rangle$  – невозмущенное состояние атома.

Наложение внешнего электрического поля создает в атоме наведенный электрический момент  $\langle \hat{\vec{d}} \rangle$ , пропорциональный напряженности электрического поля  $\vec{\mathcal{E}}$ :  $\langle \hat{\vec{d}} \rangle \propto \vec{\mathcal{E}}$ . Энергия взаимодействия  $E \propto \langle \hat{\vec{d}} \vec{\mathcal{E}} \rangle \propto \mathcal{E}^2$ , т.е. квадратична по внешнему полю. Во втором порядке теории возмущений энергия взаимодействия атома с электрическим полем – *эффект Штарка*

$$\Delta E = E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | \hat{\vec{d}} \vec{\mathcal{E}} | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_z^2$$

где для определенности предполагается, что электрическое поле направлено вдоль оси  $z$ :  $\vec{\mathcal{E}} = (0, 0, \mathcal{E}_z)$ . Поляризуемость

$$\alpha = 2e^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | z | n \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} = a_B^3 \beta_n. \quad (9.16)$$

Для атома водорода в основном состоянии  $\beta_n = 4.4$ . Вычисление этого коэффициента задача непростая, но оценить для него границу сверху и снизу достаточно просто. Например, заменяя в (9.16) 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

$$\alpha \leq 2e^2 \frac{1}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \sum_k \langle n|z|k\rangle \langle k|z|n\rangle = \frac{4}{3} \frac{1}{1 - \frac{1}{4}} \langle 1|r^2|1\rangle a_B = \frac{16}{9} \times 3a_B^3 = 5.33a_B^3$$

Аналогично для оценки снизу  $(E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) \rightarrow (-E_1^{(0)})$  и

$$\alpha \geq 2e^2 \frac{1}{-E_1^{(0)}} \sum_k \langle n|z|k\rangle \langle k|z|n\rangle = \frac{4}{3} \langle 1|r^2|1\rangle a_B = \frac{4}{3} \times 3a_B^3 = 4a_B^3$$

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*.

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

$$E_{\pm} = 3ea_B\mathcal{E}_z, \quad |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2S\rangle \mp |2P\rangle)$$

Для атома водорода эффект Штарка для состояний с главным квантовым числом  $n \geq 2$  оказывается *линейным* по  $\mathcal{E}$ .

## 9.5 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

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}[\vec{v} \times \vec{\mathcal{E}}] = -\frac{\hbar}{ec} \frac{1}{\hbar} [\vec{r} \times \vec{v}] \frac{(dU/dr)}{r} = -\frac{\hbar}{emc} \left( \frac{dU}{dr} \right) \hat{L}.$$

Более аккуратный расчет, учитывающий неинерциальность собственной системы электрона, приводит к появлению дополнительного множителя  $1/2$ . С его учетом взаимодействие собственного (спинового) магнитного момента электрона – *спин-орбитальное взаимодействие*

$$\hat{V}_{LS} = -2\mu_B \hat{s} \vec{B} = \mu_B^2 \frac{1}{e^2 r} \left( \frac{dU}{dr} \right) (\hat{s} \hat{L}) = \beta \cdot (\hat{s} \hat{L}),$$

где  $\beta = \mu_B^2 \frac{1}{e^2 r} \left( \frac{dU}{dr} \right)$ . Среднее от  $(\hat{s} \hat{L})$  легко вычислить следующим образом:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{s}, \Rightarrow \hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{s})^2 = \hat{L}^2 + \hat{s}^2 + 2\hat{s} \hat{L}$$

откуда  $(\hat{s} \hat{L}) = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{s}^2)$ . Усредняя по состоянию с определенным полным моментом  $J$  и  $L, s$

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle &= j(j+1) \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \hat{L}^2 \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle &= l(l+1) \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned}$$

получаем

$$\left\langle j, j_z, l, \frac{1}{2} \right| \hat{s} \hat{L} \left| j, j_z, l, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right], \quad (9.17)$$

откуда

$$\langle \hat{V}_{LS} \rangle = \frac{\langle \beta \rangle}{2} \cdot \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

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 "случайное вырождение" по  $l$ , имеющее место для водородоподобных систем, приводя к расщеплению вырожденных уровней и появлению тонкой структуры. Порядок величины

$$\beta \sim \left( \frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \frac{1}{e^2 a_B} \frac{e^2}{a_B^2} = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{e^2}{a_B} = \alpha^2 \frac{e^2}{a_B} = \alpha^2 \text{ Ry}$$

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  $\beta \sim Z^4 \alpha^2 \text{ Ry}$ .

## 9.6 Атом в магнитном поле, эффект Зеемана.

Рассмотрим атом в постоянном магнитном поле  $\vec{\mathcal{H}} \parallel \vec{z}$ . Взаимодействие внешнего электрона с магнитным полем может быть записано, как

$$\hat{V} = \mu_B (\hat{\vec{L}} + 2\hat{\vec{s}}) \vec{\mathcal{H}} = \mu_B (\hat{\vec{J}} + \hat{\vec{s}}) \vec{\mathcal{H}} = \mu_B \vec{\mathfrak{m}} \vec{\mathcal{H}},$$

где  $\vec{\mathfrak{m}} = (\hat{\vec{J}} + \hat{\vec{s}})$  – 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  $j$ :  $\langle \hat{\vec{J}}^2 \rangle = j(j+1)$ ,  $l$ :  $\langle \hat{\vec{L}}^2 \rangle = l(l+1)$ ):

$$E(j, j_z, l, s) = \langle j, j_z, l, s | \hat{V} | j, j_z, l, s \rangle = \mu_B \vec{\mathcal{H}} \langle j, j_z, l, s | \vec{\mathfrak{m}} | j, j_z, l, s \rangle$$

Вектор магнитного момента  $\vec{\mathfrak{m}}$  складывается из вектора полного момента  $\hat{\vec{J}}$  и вектора спина  $\hat{\vec{s}}$ . В невозмущенном атоме вектор  $\vec{\mathfrak{m}}$  может быть направлен вдоль единственного выделенного направления в атоме – вектора полного момента  $\hat{\vec{J}}$ , поэтому для вычисления вектора  $\vec{\mathfrak{m}}$  достаточно вычислить его среднюю проекцию на вектор полного момента  $\hat{\vec{J}}$ :

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mathfrak{m}} \rangle &= \langle j, j_z, l, s | \vec{\mathfrak{m}} | j, j_z, l, s \rangle = \\ &= \frac{\langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}} | j, j_z, l, s \rangle \langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}} \vec{\mathfrak{m}} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} = \\ &= g_L \langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}} | j, j_z, l, s \rangle = g_L j_z, \end{aligned}$$

где фактор Ланде

$$\begin{aligned} g_L &= \frac{\langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}} \vec{\mathfrak{m}} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} = \\ &= \frac{\langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}}^2 | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} + \frac{\langle j, j_z, l, s | \hat{\vec{J}} \hat{\vec{s}} | j, j_z, l, s \rangle}{j(j+1)} = \\ &= 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} - \frac{l(l+1) - s(s+1)}{2j(j+1)} \end{aligned}$$

вычисляется аналогично (9.17) усреднением тождества  $(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{s}})^2 = \hat{\vec{L}}^2$ . Окончательно, при помещении в магнитное поле для  $(2j+1)$  вырожденных состояний, отвечающих различным проекциям *полного момента*, возникает расщепление уровней, называемое *эффектом Зеемана*:

$$\Delta E = g_L j_z, \quad j_z = -j, \dots, 0, \dots, j.$$





# Глава 10

## Тождественные частицы.

### 10.1 Тождественность частиц, бозоны и фермионы, связь со спином частиц. Принцип Паули.

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. Другими словами, одинаковые частицы в квантовой механике *принципиально неразличимы*.

В частности, волновая функция для пары частиц  $\psi(q_1, q_2)$  при перестановке переменных  $q_1$  и  $q_2$  должна определять то же квантовое состояние  $\psi(q_2, q_1) = e^{i\alpha} \psi(q_1, q_2)$ , с тем же *распределением вероятности*  $|\psi(q_1, q_2)|^2$ . Другими словами, оператор перестановки частиц  $\mathcal{P}_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$  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, ...).

Для пары различимых (почти) не взаимодействующих частиц волновая функция распадается на произведение

$$\psi(q_1, q_2) \rightarrow \psi_1(q_1)\psi_2(q_2).$$

Для тождественных частиц

$$\psi(q_1, q_2) \rightarrow \frac{\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \pm \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)}{\sqrt{2}}$$

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 10.1.** В состоянии с каким орбитальным моментом могут находиться 2 частицы со спином 0?

**Задача 10.2.** Две частицы со спином 1 находятся в состоянии с орбитальным моментом 0. Какие значения полного спина допустимы для этой системы?

**Задача 10.3.** То же, что в предыдущей задаче, но для двух электронов.

### 10.2 Обменное взаимодействие.

В отсутствие (неоднородных) магнитных полей волновая функция может быть представлена в виде произведения координатной и спиновой части. Например, для пары электронов

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \pm \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\chi_1(s_{z1})\chi_2(s_{z2}) \pm \chi_1(s_{z2})\chi_2(s_{z1})}{\sqrt{2}}.$$

Четность 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

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \langle \Psi | V | \Psi \rangle = \\ &= \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) | V(r_1, r_2) | \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \rangle \pm \langle \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) | V(r_1, r_2) | \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \rangle \end{aligned}$$

где зависящее от полного спина второе слагаемое называется *обменным взаимодействием*: знак  $(+)$  перед вторым слагаемым отвечает синглетному состоянию (спины "антипараллельны",  $s = 0$ ), а  $(-)$  — 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, оно оказывается гораздо сильнее.

# Глава 11

## Нестационарная теория возмущений.

### 11.1 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  $\hat{V}(t)$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (11.1)$$

включающегося с какого-то момента времени  $t_0$  (для определенности положим,  $t_0 = 0$ ). Предположим, что для стационарного гамильтониана  $\hat{H}_0$  известен полный набор стационарных решений

$$\{E_n, |n\rangle; \quad |n(t)\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}\} \quad (11.2)$$

Нас интересует решение нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))|\Psi(t)\rangle. \quad (11.3)$$

Будем искать его решение в виде разложения по стационарным решениям гамильтониана  $\hat{H}_0$ :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |n(t)\rangle \quad (11.4)$$

Подставляя разложение и умножая получающееся уравнение слева на *бра*-вектор  $\langle m(t)|$ , получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} &= \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) a_n(t) \\ \tilde{V}_{mn}(t) &= \langle m(t)|\hat{V}(t)|n(t)\rangle = V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \end{aligned} \quad (11.5)$$

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.

### 11.2 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 (11.5) можно подставить невозмущенное решение:

$$i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = \sum_n \tilde{V}_{mn}(t) \delta_{ni}$$

Интегрируя, получаем

$$a_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt', \quad (11.6)$$

откуда вероятность перехода в новое состояние

$$w_{mi}(t) = |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt' \right|^2$$

### 11.2.1 Возмущение, действующее конечное время.

Пусть  $V_{mn}(t) \rightarrow 0$  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

$$w_{fi} = |a_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty V_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} dt \right|^2$$

### 11.2.2 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 (11.6) расходится при  $t \rightarrow \infty$ .

Преобразуем интеграл в (11.6), взяв его по частям:

$$\begin{aligned} a_m(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{mi}(t') e^{i\omega_{mi}t'} dt' = \\ &= -\frac{V_{mi}}{\hbar\omega_{mi}} e^{i\omega_{mi}t'} \Big|_0^t + \frac{1}{\hbar\omega_{mi}} \int_0^t \frac{dV_{mi}(t')}{dt'} e^{i\omega_{mi}t'} dt' \end{aligned} \quad (11.7)$$

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 стационарных решений  $|n^\infty\rangle$ . Используя стационарную теорию возмущений, легко получить, что в ее первом порядке

$$|n^\infty\rangle = |n\rangle - \frac{V_{mn}^\infty}{E_m - E_n} |m\rangle = |n\rangle - \frac{V_{mn}^\infty}{\hbar\omega_{mn}} |m\rangle$$

откуда видно, что первое слагаемое в (11.7) описывает перераспределение 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 (11.7):

$$w_{fi} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} \left| \int_0^\infty \frac{dV_{fi}(t)}{dt} e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2$$

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

$$w_{fi} = \left| \frac{V_{fi}^\infty}{\hbar\omega_{fi}} \right|^2$$

что фактически приводит просто к перераспределению исходного вектора квантового состояния по векторам базиса новых (асимптотического при  $t \rightarrow \infty$ ) стационарных состояний.

### 11.2.3 Переходы под воздействием периодического возмущения.

Рассмотрим переходы под воздействием периодического возмущения  $\hat{V}(t) = \hat{V}^0 e^{-i\omega t}$ , в состоянии непрерывного спектра, лежащие в интервале  $(f, f + df)$ . Вычисление интеграла (11.6) 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

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi \alpha t} = \delta(\alpha)$$

получим

$$w_{fi} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\pi/2}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \frac{4\sin^2[(\omega_{fi}-\omega)t/2]}{\pi(\omega_{fi}-\omega)^2 t/2} \cdot t = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \delta(\omega_{fi}-\omega) \cdot t$$

Вероятность перехода в конечные состояния  $f$ , находящиеся в заданном интервале  $d\nu_f$ , равна  $w_{fi} d\nu_f$ . Видно, что при больших  $t$  она пропорциональна  $t$ . Поделив на  $t$  получаем вероятность перехода в единицу времени

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^0|^2 \delta(\omega_{fi}-\omega) d\nu_f = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}^0|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d\nu_f \quad (11.8)$$

Эта формула известна как *золотое правило Ферми*.

## 11.3 Квантование электромагнитного поля.

Рассмотрим простейшую картину квантования электромагнитной волны. Амплитуда электромагнитной волны имеет вид

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \text{Re } \vec{A}_0 e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t}.$$

Выберем калибровку  $\varphi \equiv 0$ ,  $\vec{A} \perp \vec{k}$ , тогда электрическое и магнитное поле волны выражаются через вектор-потенциал  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  как

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{H} = \text{rot } \vec{A} = i[\vec{k} \times \vec{A}],$$

Тогда классический гамильтониан для вектор-потенциала (совпадающий с ее энергией в объеме  $V$  принимает вид

$$H = \frac{V}{2c^2} \left[ \dot{\vec{A}}^2 + \frac{k^2}{c^2} \vec{A}^2 \right] = \frac{1}{2} (\dot{Q}^2 + \omega^2 Q^2)$$

совпадающий с гамильтонианом гармонического осциллятора для обобщенной координаты  $Q = \sqrt{V/c^2} \vec{A}$ . Квантование этого осциллятора дает

$$E = \hbar\omega(n + 1/2),$$

т.е. энергия электромагнитной волны принимает дискретные значения. Вводя операторы рождения и уничтожения квантов, получим

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sqrt{\omega/2\hbar} \left( \hat{Q} + \frac{i}{\omega} \hat{\dot{Q}} \right) = \sqrt{V\omega/2\hbar c^2} \left( \hat{\vec{A}} + \frac{i}{\omega} \hat{\dot{\vec{A}}} \right), \\ \hat{a}^+ &= \sqrt{\omega/2\hbar} \left( \hat{Q} - \frac{i}{\omega} \hat{\dot{Q}} \right) = \sqrt{V\omega/2\hbar c^2} \left( \hat{\vec{A}} - \frac{i}{\omega} \hat{\dot{\vec{A}}} \right) \end{aligned}$$

откуда

$$\vec{A} = \vec{e} \sqrt{\hbar c^2 / \omega V} (\hat{a} e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t} + \hat{a}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r} + i\omega t})$$

где вектор поляризации  $\vec{e} \perp \vec{k}$ . Соответственно, для электрического поля

$$\vec{\mathcal{E}} = -i\sqrt{\hbar\omega/V}(\hat{a}e^{i\vec{k}\vec{r}-i\omega t} - \hat{a}^+e^{-i\vec{k}\vec{r}+i\omega t}) \quad (11.9)$$

Таким образом, амплитуда электромагнитной волны содержит операторы рождения и уничтожения. Ниже мы увидим, что они описывают излучение и поглощение фотонов.

**Число мод колебаний в прямоугольном резонаторе.**

Пусть размеры резонатора  $l_x, l_y, l_z$ . тогда 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 направления  $i = x, y, z$ . Тогда число мод с частотой, лежащей в интервале  $\omega, \omega + \Delta\omega$  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  $k^{11.1}$ , имеем

$$d\nu = V \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} = V \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (11.10)$$

В сферических координатах

$$d\nu = V \frac{d\Omega k^2 dk}{(2\pi)^3}$$

## 11.4 Дипольное излучение атомов.

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:

$$\hat{V} = \vec{d} \vec{\mathcal{E}} \quad (11.11)$$

Рассмотрим переход атома из состояния  $|i\rangle$  в состояние  $|f\rangle$  с излучением фотона с частотой

$$\omega = (E_n - E_m) / \hbar$$

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). Для вектора конечного состояния имеем

$$|f\rangle_a |n_f\rangle_{ph}$$

Тогда матричный элемент

$$\begin{aligned} V_{fi} &= \langle n_f |_{ph} \langle f |_a \vec{d} \vec{\mathcal{E}} | i \rangle_a | n_i \rangle_{ph} = \langle f | \vec{d} | i \rangle \langle n_f | \vec{\mathcal{E}} | n_i \rangle = \\ &= \vec{d}_{fi} \cdot \vec{e} (-i\sqrt{\hbar\omega/V}) (\langle n_f | \hat{a} | n_i \rangle + \langle n_f | \hat{a}^+ | n_i \rangle) \end{aligned} \quad (11.12)$$

Здесь  $\vec{d}_{fi}$  — матричный элемент дипольного момента атома между начальным и конечным состояниями атома. Отличие его от нуля требует выполнения определенных условий, называемых *правилами отбора*. Прежде всего, пространственная четность этих состояний, равная  $(-1)^l$  ( $l$  — орбитальный момент электрона), должна быть противоположна, откуда следует, что орбитальный момент в начальном и конечном состоянии атома должен различаться. Более аккуратный анализ дает:

$$l_f = l_i \pm 1. \quad (11.13)$$

11.1. Для избежания двойного счета при этом надо результат поделить на  $2^3$ , что эквивалентно в знаменателе замене  $\pi \rightarrow 2\pi$ .

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 увеличивает вероятность в  $(n+1)$  раз. Обычно говорят, что данная вероятность есть сумма вероятностей спонтанного излучения + вероятность вынужденного излучения, пропорциональная  $n$  числу имеющихся в данном квантовом состоянии фотонов.

Отметим, что матричный элемент поглощения фотонов также пропорционален  $\sqrt{n_i}$  и, соответственно, вероятность пропорциональна  $n_i$  – числу имеющихся в данном состоянии фотонов

Подставляя матричный элемент (11.12) в "золотое правило" Ферми (11.8), для излучения имеем

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}^0|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d\nu_f = 2\pi |\vec{e}\vec{d}_{fi}|^2 (n_i + 1) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \frac{d\Omega \omega^3 d\omega}{(2\pi)^3 c^3}$$

или, вероятность перехода в единицу времени

$$\dot{\omega} = \frac{\omega^3 |\vec{e}\vec{d}_{fi}|^2}{(2\pi)^2 c^3 \hbar} (n_i + 1)$$

Вероятность спонтанного радиационного распада состояния  $i$  в единицу времени

$$\dot{\omega} = \sum_f \frac{\omega^3 |\vec{e}\vec{d}_{fi}|^2}{(2\pi)^2 c^3 \hbar} \equiv \Gamma_i$$

называется естественной шириной спектральной линии.

**Задача 11.1.** Вычислить вероятность электрического дипольного перехода в атоме водорода  $2P \rightarrow 1S$ .

**Задача 11.2.** Для этого же перехода найти угловое распределение для  $\Delta m = 0$ , и для  $\Delta m = \pm 1$ ,  $m$  — проекция орбитального момента на ось  $z$ .





# Глава 12

## Теория рассеяния

Инфинитное движение системы двух частиц при наличии взаимодействия между ними приводит к их рассеянию друг на друге. Ранее, в гл.6.1 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, за счет изменения внутреннего состояния рассеивающей (или рассеиваемой) частицы – в таком случае говорят о *неупругом* рассеянии. Очевидно, к случаю неупругого рассеяния следует отнести и случай поглощения падающих частиц “рассеивающей” системой.

### 12.1 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, описываемых плоской волной

$$\psi_{\text{пад}} = e^{ikz}.$$

Взаимодействие с рассеивающим центром приводит к появлению рассеянной волны:  $\psi_+(r) = \psi_{\text{пад}} + \psi_{\text{рас}}^{(+)}$ , и результирующая волновая функция  $\psi_+(r)$  должна удовлетворять уравнению Шредингера:

$$(\Delta + k^2)\psi_+(r) = (2m/\hbar^2)U(r)\psi_+(r), \quad (12.1)$$

Для поиска решения удобно воспользоваться эквивалентным интегральным уравнением:

$$\psi_+(\vec{r}) = e^{ikz} + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' G_+(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}'). \quad (12.2)$$

где функция Грина  $G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}')$  удовлетворяет свободному уравнению Шредингера с  $\delta$ -функцией в правой части:

$$[\Delta_r + k^2]G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (12.3)$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что решение этого уравнения есть

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k^2 - k'^2 \pm i\varepsilon} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (12.4)$$

Знак (+) отвечает расходящейся (рассеянной) волне, а знак (−) – сходящейся.

**Упражнение 12.1.** Доказать эквивалентность дифференциального (12.1) и интегрального (12.2) уравнений Шредингера.

Рассмотрим уравнение (12.2) на больших расстояниях  $r \gg a$ , где  $a$  характерный размер области, где потенциал отличен от нуля. Подставляя в (12.2) асимптотику для функции Грина (12.4) в пределе  $r \rightarrow \infty$ , получим

$$\begin{aligned} \psi_+(\vec{r}) &= e^{ikz} - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}') \approx \\ &\approx e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ikr - i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{r} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}') \end{aligned} \quad (12.5)$$

где в показателе экспоненты мы использовали разложение:  $k|\vec{r} - \vec{r}'| = k\sqrt{\vec{r}^2 - 2\vec{r}\vec{r}' + \vec{r}'^2} \approx k(r - \vec{r}\vec{r}'/r) = kr - \vec{k}'\vec{r}'$  (т.к. волновой вектор рассеянной волны  $\vec{k}'$  — радиус-вектору в точку наблюдения), а в знаменателе положили  $\vec{r}' = 0$ . В итоге, уравнение (12.2) можно представить в виде

$$\psi_+(\vec{r}) \approx e^{ikz} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (12.6)$$

где амплитуда сферической расходящейся волны — *амплитуда рассеяния* — определена как

$$f(k, \cos\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_+(\vec{r}'). \quad (12.7)$$

а  $\theta$  — угол между векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k}'$ .

Вычислим поток вероятности на больших расстояниях, удерживая слагаемые, наиболее медленно убывающие в пределе  $r \rightarrow \infty$ :

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[ \psi_+^* \vec{\nabla} \psi_+ - \psi_+ (\vec{\nabla} \psi_+^*) \right] = \vec{j}_{\text{пад}} + \vec{j}_{\text{инт}} + \vec{j}_{\text{рас}}. \quad (12.8)$$

где 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

$$\vec{j}_{\text{инт}} = (\hbar/2mr)(\vec{k} + \vec{k}') \left[ f^*(k, \theta) e^{i(kr - \vec{k}'\vec{r}')} + f(k, \theta) e^{-i(kr - \vec{k}'\vec{r}')} \right] \quad (12.9)$$

Полный поток частиц, рассеянных в заданный телесный угол  $d\Omega$  (не включая угол 0), равен  $J_{\text{рас}} = \frac{\hbar k}{m} |f(k, \theta)|^2 r^2 d\Omega$ ; его отношение к плотности потока падающих частиц дает *дифференциальное сечение* рассеяния:

$$d\sigma_{el} = J_{\text{рас}}/|j_{\text{пад}}| d\Omega = |f(k, \theta)|^2 d\Omega \quad (12.10)$$

Интеграл по углам от дифференциального сечения рассеяния — полное сечение упругого рассеяния:

$$\sigma_{el} = \int |f(k, \theta)|^2 d\Omega \quad (12.11)$$

при наличии поглощения часть частиц может поглощаться — отношение потока поглощенных частиц к потоку падающих частиц определяет сечение *неупругого рассеяния*  $\sigma_{\text{ин}}$ . В таком случае полное сечение есть сумма упругого и неупругого сечения:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{el} + \sigma_{\text{ин}}.$$

## 12.2 Оптическая теорема.

Проинтегрируем поток (12.8) 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,  $J_{\text{пад}} = 0$ , откуда  $J_{\text{инт}} + J_{\text{рас}} = 0$ . Вычислим  $J_{\text{инт}}$  используя (12.9):

$$\begin{aligned} J_{\text{инт}} &= \oint_S \vec{j}_{\text{инт}} d\vec{S} = \\ &= 2\pi r^2 \int_{-1}^1 d\cos\theta \left[ \frac{1}{r} g(\cos\theta) e^{-i(kr - kr\cos\theta)} + \frac{1}{r} g^*(\cos\theta) e^{i(kr - kr\cos\theta)} \right] \end{aligned}$$

где  $g(\cos \theta) \equiv (\hbar/2m)(\vec{k} + \vec{k}')f(k, \theta)$ . Переходя к переменной  $z = \cos \theta$ , интегрируем по  $z$  по частям:

$$\begin{aligned} J_{\text{инт}} &= \frac{2\pi}{ik} \left[ g(z)e^{-i(kr-krz)} - g^*(z)e^{i(kr-krz)} \right]_{z=-1}^{z=1} - \\ &- \frac{2\pi}{ikr} \left[ g'(z)e^{-i(kr-krz)} + g^{*'}(z)e^{i(kr-krz)} \right]_{z=-1}^{z=1} + \\ &+ \frac{2\pi}{(ik)r} \int_{-1}^1 dz \left[ g''(z)e^{-i(kr-krz)} + g^{*''}(z)e^{i(kr-krz)} \right] + \dots = \\ &\approx \frac{2\pi\hbar}{im} \left[ f(k, 0) - f(k, \pi)e^{-2ikr} - f^*(k, 0) + f^*(k, \pi)e^{-2ikr} \right] \end{aligned}$$

Отбрасывая быстроосциллирующие слагаемые и 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 *оптической теореме*, связывающую амплитуду рассеяния на нулевой угол с полным сечением

$$\sigma = (4\pi/k)\text{Im } f(k, 0) \quad (12.12)$$

## 12.3 Борновское приближение.

Систему уравнений (12.6) и (12.7) можно решить, рассматривая потенциальную энергию как возмущение. Для получения решения *в первом порядке* теории возмущений достаточно подставить в выражение (12.7) для амплитуды  $f(k, \theta)$  вместо  $\psi_+(\vec{r})$  нулевое приближение  $\psi_+(\vec{r}) \rightarrow e^{ikz}$ :

$$f(k, \cos \theta) \equiv f(q) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{ikz - i\vec{k}' \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) \quad (12.13)$$

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:

$$f(q) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r dr U(r) \sin qr \quad (12.14)$$

Борновское приближение является хорошим, если на расстояниях  $a$  (порядка размера потенциала взаимодействия) амплитуда рассеяния мала по сравнению с амплитудой падающей волны, т.е.

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{m}{2\pi\hbar^2 a} \left| \int d^3r e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) \right| \ll 1 \quad (12.15)$$

Рассмотрим по отдельности случай медленных и случай быстрых частиц.

Для случая медленных частиц длина волны велика по сравнению с размером рассеивателя, поэтому  $qa \ll 1$ , и (12.15) экспоненту можно заменить на единицу, что немедленно дает оценку

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{m}{2\pi\hbar^2 a} \left| \int d^3r U(\vec{r}) \right| = \frac{ma^2 U(a)}{3\hbar^2} \ll 1,$$

или

$$U(a) \ll \frac{3\hbar^2}{ma^2}$$

Фактически это означает, что потенциал должен быть мал по сравнению с энергией локализации на размере области взаимодействия.

Для быстрых частиц для оценки используем формулу (12.14). 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 (12.15) принимает вид

$$\left| \frac{f(q)}{a} \right| = \frac{2m}{\hbar^2 q} a U(a) \sim \frac{a U(a)}{\hbar v} \ll 1$$

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.

## 12.4 Формула Резерфорда.

Рассмотрим рассеяние в потенциале

$$U(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\mu r}$$

Простое вычисление по формуле (12.14) дает для амплитуды  $f(q)|_{\mu \rightarrow 0} = 2m e^2 / (\hbar^2 q^2)$ , откуда дифференциальное сечение

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m e^2}{2 p^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2 \quad (12.16)$$

Интересно, что результат совпадает как с классической формулой, так и с результатом точного расчета. Критерий применимости борновского приближения принимает вид

$$v \gg e^2 / \hbar c \alpha$$

Отметим, что полное сечение бесконечно.

## 12.5 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

$$\Delta e\varphi \equiv \Delta U = -4\pi e\rho$$

Решая уравнение в фурье представлении, имеем  $\varphi_q = 4\pi\rho_q/q^2$ , откуда

$$f(q) = -\frac{2m e^2}{\hbar^2 q^2} [Z - F(q)], \quad F(q) = \int d^3r e^{-i\vec{q}\vec{r}} n(r) \quad (12.17)$$

Функцию  $[Z - F(q)]$  называют атомным формфактором.

При  $qa \ll 1$

$$F(q) = \int d^3r n(r) \left[ 1 - i\vec{q}\vec{r} + \frac{i^2}{2}(\vec{q}\vec{r})^2 + \dots \right] = (q^2/6) \langle r^2 \rangle$$

Отсюда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\langle r^2 \rangle / 3a_B)^2$$

Таким образом, полное сечение конечно.

При  $qa \gg 1$  вклад в интеграл от плотности электронов мал, и налетающий электрон вилит в основном ядро - сечение совпадает с резерфордовским.