

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Е.А.Ильюшина

Лекция 1

Введение

Классическая механика рассматривает медленно движущиеся макроскопические тела (объекты). Скорость движения этих тел много меньше скорости света $c = 2,99792 \times 10^{10}$ см/сек. Макроскопические тела содержат гигантское число атомов, так, число молекул в одном кубическом сантиметре газа при нормальных условиях примерно равно $2,68713 \times 10^{19}$; вещество звезды содержит в одном грамме 10^{24} атомов.

В результате анализа и обобщений экспериментальных данных о движении, взаимодействии и свойствах макроскопических тел возникла классическая теоретическая физика, в которую входят механика Ньютона, гидродинамика, термодинамика, электродинамика и электродинамика сплошных сред.

Все эти теории являются **феноменологическими**, т.е., они представляют и объясняют взаимосвязь только между наблюдаемыми явлениями, но не рассматривают внутренних механизмов. Эти подходы содержат параметры, определяемые эмпирическим путем.

С помощью законов механики можно описать движение машин, состоящих из пружин, рычагов, маховых колес, различной пневматики и т.д., в том случае если известны такие физические константы как плотность вещества, модуль упругости и другие параметры.

Однако, феноменологические теории не позволяют найти значения этих постоянных, или ответить на вопросы, почему медь плавится при температуре 1083°C , сера является изолятором электрического тока, а серебро - проводником, почему ядро урана спонтанно делится.

Классические теории обладают свойством **самоподобия**, законы механики будут справедливы как для машины весом в одну тонну, так и для механизма, видимого только в микроскоп. Но это свойство отсутствует, если учитывать, что вещество построено из атомов. Атом меди ни в каком смысле не похож на кусок меди, весом в 1 мг.

Открытие и изучение явления радиоактивности (1896) привело к появлению **квантовой механики** – неклассической теории, описывающей свойства вещества на уровне микроявлений и рассматривающей движение и взаимодействие молекул, атомов, элементарных частиц.

Статистическая физика изучает закономерности, которым подчиняются поведение и свойства макроскопических тел, представляющих собой ансамбли (совокупности) большого количества микрочастиц – атомов и молекул. Общий характер этих закономерностей в значительной степени не

зависит от того классической или квантовой механикой описывается движение отдельных частиц.

Квантовая механика и статистическая физика лежат в основе современных представлений о строении и свойствах вещества, понимании явлений микро - и макромира в очень широком спектре областей – от ядерной и кварк-глюонной плазмы до теории кристаллов. Кроме того, известный из квантовой механики **феномен квантового спутывания** имеет множество современных практических применений (квантовые компьютеры, квантовые вычисления, квантовая криптография).

Современная физическая картина, в основе которой лежит релятивистская квантовая электродинамика.

1. В современной физической картине мира взаимодействие между элементарными частицами происходит посредством обмена квантами соответствующих этим частицам полей: сильного взаимодействия для адронов (дальность действия $\approx 10^{-15}$ м, кванты поля – глюоны), электрослабого взаимодействия между лептонами (кванты поля – фотоны, W^+ , W^- и Z^0 -бозоны) и гравитационного, которое не входит в Стандартную модель⁽¹⁾.

Гравитационное взаимодействие имеет бесконечную дальность действия и не может быть экранировано.

Гипотетически оно происходит на основе обмена квантами поля – гравитонами, которые к настоящему моменту не обнаружены. Однако гравитационные волны были зафиксированы сравнительно недавно на установках LIGO и VIRGO (США и Италия).

Электромагнитное взаимодействие есть взаимодействие между электрическими зарядами, токами и магнитными моментами.

Чтобы оценить различие между интенсивностями электромагнитного и гравитационного взаимодействий, достаточно сказать, что электростатическое взаимодействие между протонами в 10^{36} раз сильнее, чем гравитационное при одинаковом расстоянии между ними. Тем не менее, благодаря масштабам Вселенной именно гравитационное взаимодействие определяет ее структуру.

Слабое взаимодействие определяет радиоактивный распад, а также распад тяжелых лептонов, бесструктурных, точечных частиц, а именно, мюонов, тау-лептонов и соответствующих им античастиц. Максимальная дальность слабого взаимодействия очень мала, меньше 10^{-17} м.

Сильное взаимодействие обеспечивает стабильность атомного ядра, им обусловлена связь между кварками, из которых состоят протоны, нейтроны и мезоны. Дальность сильного взаимодействия $\approx 10^{-15}$ м. Взаимодействие между кварками происходит благодаря обмену квантами поля – глюонами..

(1) - Стандартная модель - совокупность фундаментальных квантовых теорий поля, которые описывают всю материю и все взаимодействия между частицами за исключением гравитации.

1. Экспериментальные и теоретические предпосылки квантовой теории

1.1. Модель атома Э. Резерфорда.

Э. Резерфорд отметил, что при прохождении альфа-частиц (ядер гелия, состоящих из двух протонов и двух нейтронов) через тонкие металлические пластинки (фольгу) они в большинстве, практически, не отклоняются от первоначального направления движения, либо крайне редко отклоняются от него почти на девяносто градусов.

Кинетическая энергия α -частиц велика, поэтому столь большие углы отклонения могут возникнуть, если на частицу действует очень большая кулоновская сила отталкивания от положительно заряженной части атома. Поскольку частиц, которые сильно отклоняются от первоначального направления движения много меньше, чем «не отклоняющихся», можно сделать вывод, что лишь очень малая часть атома представляет препятствие для проникновения α -частицы. Именно в этой части (ядре) сосредоточен весь положительный заряд атома, а влияние притяжения α -частиц к отрицательно заряженным электронам пренебрежимо мало.

Наконец, в силу электронейтральности атома «каждый электрон несет элементарное количество отрицательного электричества, поэтому количество электронов должно быть равно числу элементарных количеств положительного электричества ядра» (Гейзенберг).

На основании этих выводов Резерфорд предложил планетарную модель атома взамен модели Дж. Томпсона (пудинг, где изюм - это положительно и отрицательно заряженные частицы).

i) В планетарной модели предполагается, что атом состоит из ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома и которое занимает ничтожную часть всего объема атома.

ii) Положительный заряд ядра компенсируется находящимися вне ядра электронами, которые удерживаются его кулоновским притяжением.

iii) Электроны вращаются на относительно большом расстоянии вокруг ядра. Совокупность электронов называют электронной оболочкой.

Таким образом, атом представляется в виде планетной системы в маленьком масштабе.

Исходя из такой модели, Резерфорд рассчитал угловое распределение α -частиц после рассеяния атомами фольги. Полученная им формула очень хорошо согласовывалась с экспериментальными данными, в особенности для тяжелых металлов.

Чтобы оценить линейные размеры ядра, следует принять во внимание, что при вычислении отклонения от первоначального направления движения α -частиц на углы, которые соответствуют их пролету вне ядра, ядро можно рассматривать как точечный заряд. Однако, для очень больших углов, когда α -частицы пролетают вблизи ядра это предположение несправедливо.

Установлено, что средний размер атома - 10^{-8} см, средний размер ядра - 10^{-12} см, средний размер электрона - 10^{-18} см. Если атом представить в виде шара диаметром 10 см, то ядро будет иметь вид пылинки диаметром 10^{-2} мм.

Однако, такая модель приводит к неустойчивости атома, поскольку заряд, движущийся по замкнутой траектории, теряет энергию на излучение и вследствие этого должен, спустя некоторый промежуток времени, упасть на ядро и остановиться.

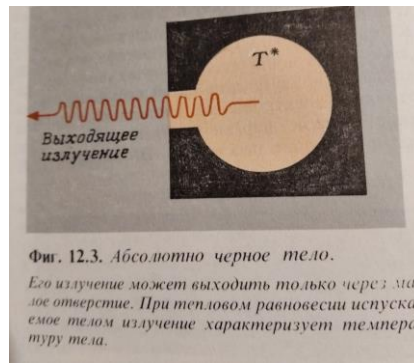
Опираясь на гипотезу М.Планка, задачу приведения в соответствие устойчивости атома с моделью Резерфорда решил Н. Бор.

1.2. Излучение абсолютно черного тела. Постоянная Планка.

При нагревании твердого тела оно раскаляется и начинает испускать излучение. Решение задачи о распределении энергии в спектре этого излучения стало крупной вехой в разработке квантовой теории.

Доля видимой невооруженным глазом части излучения (видимая область спектра электромагнитных волн) зависит от температуры тела, остальное излучение приходится на области более коротких и более длинных волн по сравнению с видимым излучением.

Рассмотрим полость, внутри которой проделано маленькое отверстие во внешнее пространство, и приведем вещество в тепловое равновесие при некоторой температуре T^* .



В идеальном случае излучение будет покидать тело только через отверстие, т.е. за исключением маленького отверстия будет черным.

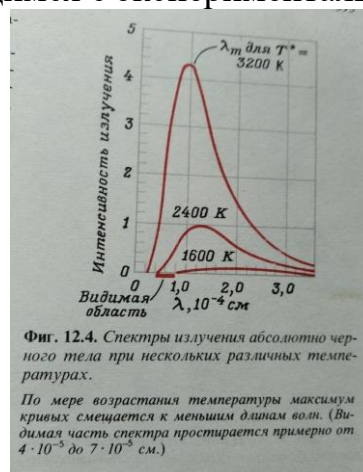
Подобное идеальное тело называется абсолютно черным телом

Длины волн, выходящих через отверстие при некоторой абсолютной равновесной температуре T^* , образуют *непрерывный* спектр, т.е., существует определенная вероятность излучения каждой из этих длин волн независимо от того, каким образом поддерживается тепловое равновесие тела.

Экспериментально установлено, что длина волны λ_m , которая соответствует максимуму интенсивности излучения при заданной равновесной температуре, связана с T^* соотношением

$$\lambda_m = \frac{0,29}{T^*}$$

Попытки объяснить форму спектра излучения абсолютно черного тела в рамках классической электромагнитной теории приводили к абсурдным результатам, не согласующимся с экспериментальными данными.



Макс Планк (1900) сумел вывести закон излучения абсолютно черного тела, сделав предположение, которое выходит за рамки классической физики.

Планк выдвинул гипотезу о том, что обмен энергией между веществом, в котором проделана полость, и излучением не может происходить непрерывным образом, но происходит дискретными порциями, *квантами*.

При этом количество энергии, сопоставляемой *кванту* с частотой ν , равно $h \times \nu$.

Эта постоянная чрезвычайно мала, $h = 6,26 \times 10^{-34}$ Дж/с, поэтому в каждом кванте заключено крайне малое количество энергии.

В больших количествах энергии ее дискретная природа незаметна, поскольку небольшое изменение числа квантов оказывается пренебрежимо малым.

Постоянная h представляет собой новую **фундаментальную** константу природы и называется *постоянной Планка* ($h = 6,26 \times 10^{-34}$ Дж/с).

Плотность распределения энергии по частоте излучаемой волны ν , закон излучения Планка имеет вид:

$$\frac{dE}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

где k – постоянная Больцмана.

1.3. **Фотоэлектрический эффект (выбивание электронов светом)**

При падении света из видимой области или из ультрафиолетовой части спектра на поверхность металла из нее испускаются электроны. Это явление, называемое **фотоэффектом** (1904), вполне естественно, поскольку свет представляет собой электромагнитные колебания. Значит, электромагнитное поле волны вызывает силу, действующую на электроны металла, часть которых может покинуть поверхность.

Измерения показывают, что кинетическая энергия вылетающих электронов линейно зависит только от частоты падающей световой волны и не зависит от ее интенсивности. (Каждый по опыту знает, что, чем большей мощности лампа освещает его стол, тем сильнее нагревается освещаемая поверхность.) Это трудно понять, поскольку с классической точки зрения увеличение интенсивности означает возрастание амплитуды электромагнитной волны и, следовательно, ускорение электронов до больших скоростей.

А. Эйнштейн предположил (1905), что энергия в пучке монохроматического света волны частоты ν состоит из порций, величина которых равна $h \times \nu$.

Эти кванты энергии могут быть полностью поглощены электроном, в результате чего он приобретет энергию $E = h \times \nu$. Если для вырывания электрона из металла нужно затратить работу W , то кинетическая энергия такого электрона будет равна $E - W$ или

$$E_k = h \times \nu - W (*)$$

Величина W , называемая работой выхода для данного вещества, является константой, т.е., не зависит от частоты ν .

Эйнштейновское уравнение фотоэффекта (*) показывает, что энергия электрона линейно растет с частотой света и не зависит от его интенсивности. Естественно, что число испущенных электронов должно быть пропорционально числу поглощенных световых квантов, т.е., интенсивности падающего света.

1.4. **Модель атома по Н Бору (1913), на примере атома водорода.**

Планетарная модель Резерфорда предполагает, что вокруг тяжелого положительно заряженного ядра вращается отрицательно заряженный электрон, масса которого составляет примерно 10^{-3} массы ядра.

Решая совместно в рамках классической электродинамики систему уравнений Максвелла для потенциалов электромагнитного поля и уравнения

движения электрона, можно найти интенсивность п-ой монохроматической компоненты излучения и далее приближенно оценить величину энергии, излучаемой движущимся по орбите, радиуса примерно 10^{-10} м.

Она составляет 10^{-7} джоулей в секунду

Уравнение движения частицы в постоянном электрическом и магнитном поле

$$m\dot{\vec{v}} = e\vec{E} + \frac{e}{c}(\vec{v} \times \vec{H}),$$

где $\vec{E}$ и $\vec{H}$ - вектор напряженности электрического и вектор напряженности магнитного поля соответственно, удовлетворяющие уравнениям Максвелла

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}, \text{div}\vec{H} = 0$$

$$\text{rot}\vec{H} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j}, \text{div}\vec{H} = 4\pi\rho$$

ρ - плотность заряда, $\vec{j}$ - плотность тока.

Скалярный потенциал φ и векторный потенциал $\vec{A}$ определены соотношениями

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \nabla\varphi, \vec{H} = \text{rot}\vec{A}.$$

.Оценка собственной энергии электрона, имеющего на орбите скорость v ,

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \approx 10^{-13} \text{ Дж},$$

значит, электрон, находящийся на орбите, за 10^{-6} секунды израсходует на излучение всю имеющуюся у него энергию и упадет на ядро.

Атомы, как и вещество, оказываются нестабильными в рамках данной модели.

Н. Бор выдвинул гипотезы, при которых планетарная модель становится приемлемой и количественно совпадает с характеристиками наблюдаемых в экспериментах явлений.

Гипотезы Бора

i) Постулат стационарности состояния.

Существуют стационарные состояния (орбиты), находясь в которых электрон не излучает.

В теории Бора п-ому квантовому состоянию соответствует движение электрона по орбите радиуса r_n вокруг ядра.

ii) Постулат квантования орбит.

Момент импульса электрона ($m r_n v_n$) в п-ом квантовом состоянии равен

$$m r_n v_n = n \hbar$$

iii) Правило частот.

Энергия электрона, находящегося в стационарных состояниях образует дискретный спектр $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$

Состояние с $n = 1$ называется *основным*.

При переходе из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_k , если $E_n > E_k$, электрон излучает энергию, равную $E_n - E_k$.

При этом он испускает квант света с частотой ν , равной

$$\nu = \frac{E_n - E_k}{h}$$

В случае, когда $E_n < E_k$, электрон должен поглотить энергию, равную разности соответствующих состояний.

Очевидно, что при $E_n > E_k$ радиусы орбит удовлетворяют неравенству $r_n > r_k$. Из классической механики следует, что при движении по круговой орбите сила притяжения к центру уравновешивается центробежной силой

$$\frac{e^2}{r_n^2} = \frac{mv_n^2}{r_n}.$$

Дополнив это механическое соотношение условием квантования орбит

$$mv_n r_n = n\hbar,$$

можно определить скорость v_n и радиус орбиты r_n (радиус Бора) электрона, находящегося в n -ом состоянии

$$v_n = \frac{e^2}{n\hbar}, \quad r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{me^2}$$

Для атома водорода вычисленные на основании найденных соотношений скорость электрона и радиус орбиты в основном состоянии будут равны $2,2 \times 10^6$ м/с и $0,529 \times 10^{-8}$ см.

1.5. Волна де Бройля. Корпускулярно-волновой дуализм.

Объяснение фотоэффекта базировалось на корпускулярном представлении светового излучения, т.е., на выводе о том, что *взаимодействие электромагнитной волны с веществом происходит с помощью нераздельных элементарных процессов, в которых излучение ведет себя как поток частиц (фотонов)*.

Запишем потенциал электромагнитного поля в виде плоской монохроматической волны, распространяющейся вдоль некоторого направления $\mathbf{n}$,

$$\psi(\bar{r}, t) = A \exp - i(\omega t - \bar{k} \bar{r}) \quad (1),$$

здесь ω – циклическая частота и волновой вектор $\mathbf{k} = \omega \mathbf{n}/c$.

Модуль $\mathbf{k}$ называют волновым числом $k = \omega/c$, и $\lambda = 2\pi c/\omega$ длиной волны, где c – скорость света.

Энергия электромагнитной волны, как следует из эйнштейновского объяснения фотоэффекта, может быть представлена потоком элементарных квантов энергии E , зависящей от частоты волны ν :

$$E = h \times \nu = \hbar \times \omega, \quad (1.1)$$

где $\hbar = h/2\pi$.

Эти кванты рассматриваются как безмассовые частицы, обладающие не только энергией E , но и импульсом

$$p = E/c \quad (1.2).$$

Выражения (1.1) и (1.2) называются соотношениями Планка – Эйнштейна.

Тогда функцию (1) можно записать в виде:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \times \exp - i(\hbar)^{-1}(Et - \mathbf{p} \mathbf{r}) \quad (2)$$

Длина электромагнитной волны λ определяется через импульс кванта энергии (γ -кванта)

$$\lambda = 2\pi/k = h/p \quad (3).$$

Безмассовая частица, соответствующая γ – кванту, называется фотоном (энергия фотона $E = p \times c$). Существование фотона как независимой частицы было открыто в эффекте Комптона в (1924).

Луи де Бройль предложил распространить такой подход на все материальные частицы:

i) Частице сопоставляется волновая функция, аналогичная (2):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \times \exp-i(\hbar)^{-1}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r}) \quad (4)$$

ii) Частица имеет корпускулярные характеристики (энергию E и импульс $\mathbf{p}$) и волновые (частоту ω и длину волны λ).

Предполагая, что зависимость импульса частицы от волнового числа k имеет тот же вид, что и для фотона:

$$p = \hbar k \quad (5),$$

где $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$,

можно определить длину волны частицы, движущейся с импульсом p ,

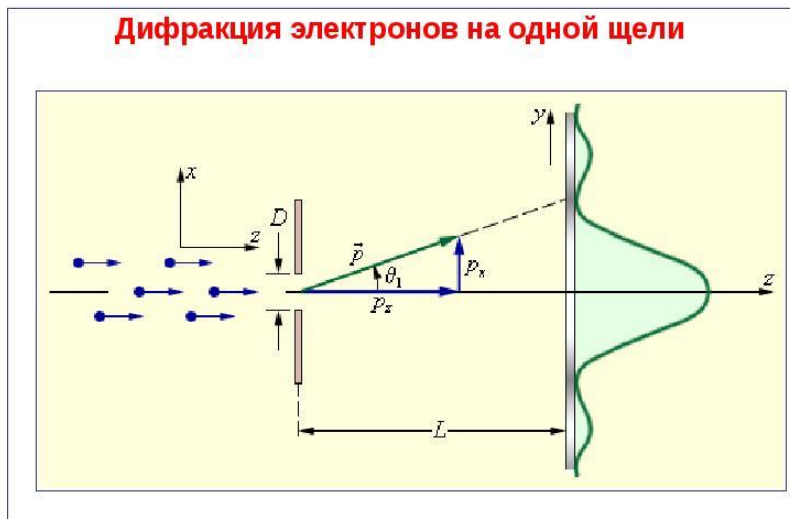
$$\lambda = h/p \quad (5)$$

Соотношение (5) называется формулой де Бройля, а λ – длиной волны де Бройля. Дебройлевская длина волны электрона равна $1,23 \times 10^{-9}$ м.

Подтверждением справедливости гипотезы де Бройля служит явление электронной дифракции. Рассмотрим простой эксперимент: пучок электронов движется строго параллельно и проходит через узкую щель, прорезанную в непроницаемом препятствии, ортогональном направлению движения.



В результате на экране, расположенном за щелью, возникает интерференционная картина



причем при малой ширине щели d углы θ_n между направлением на n -ый дифракционный максимум и направлением движения электронов связаны с дебройлевской длиной волны электрона λ соотношением

$$\theta_n \approx n \times \lambda / d$$

Интерференционная картина не меняется в зависимости от интенсивности пучка и наблюдается даже для одного электрона.



Опыты свидетельствуют, что все микрообъекты в равной мере обладают свойствами частиц и волн. Волновые свойства особенно наглядно проявляются в процессах распространения микрочастиц, а корпускулярные свойства – при взаимодействии частиц. (Л.Л.Гольдин, Г.И.Новикова «Введение в атомную физику»)

Такой двойственный подход к рассмотрению микрочастиц называют корпускулярно-волновым дуализмом.

Задача: рассчитать длину волны де Бройля пылинки массы 1мг, скорость которой равна 1мк/с. [Ответ: $6,6 \times 10^{-20}$ см].

В отличие от звуковых волн, возникающих в жидкости, газе или твердом теле, которым соответствует движение большого числа частиц, волновые

свойства электромагнитного излучения нельзя рассматривать как проявления коллективного движения большого числа фотонов. Иначе говоря, волновыми свойствами обладает один фотон.

Поскольку между макро- и микрообъектами не существует принципиального различия, встает вопрос, почему не наблюдается волновых свойств у брошенного мяча или пылинки, оседающей под действием силы тяжести?

⁽¹⁾ тепловое излучение – это электромагнитное излучение, испускаемое любым телом с конечной температурой $T \neq 0$ К.

В 60-х годах XX века в механике появилась новая область, получившая название *физической механики*. Цель ее «состояла в том, чтобы посредством *микроанализа* веществ обобщить и упорядочить результаты *макроскопических экспериментов* и в дальнейшем с их помощью предсказывать *макросвойства* других веществ». Это относится, в основном, к материалам применяемым в технике, особенно в условиях высоких и сверхвысоких температур и давлений, при наличии облучения и т.п.

Другими словами, физическая механика должна давать методы расчета свойств материалов по предлагаемым инженерами техническим условиям.

Эта область механики очевидным образом связана с теми разделами физики, в которых изучаются атомное и молекулярное строение вещества и свойства как отдельных, так и сотен и миллионов атомов и молекул квантовой механикой и статистической физикой.

1.5. Волна де Бройля. Корпускулярно-волновой дуализм.

Объяснение фотоэффекта базировалось на корпускулярном представлении светового излучения, т.е., на выводе о том, что *взаимодействие электромагнитной волны с веществом происходит с помощью нераздельных элементарных процессов, в которых излучение ведет себя как поток частиц (фотонов).*

Запишем потенциал электромагнитного поля в виде плоской монохроматической волны, распространяющейся вдоль некоторого направления $\mathbf{n}$,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp - i(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r}) \quad (1),$$

здесь ω – циклическая частота и волновой вектор $\mathbf{k} = \omega \mathbf{n}/c$.

Модуль $\mathbf{k}$ называют волновым числом $k = \omega/c$, $\lambda = 2\pi c/\omega$ длина волны, где c – скорость света.

Энергия электромагнитной волны, как следует из эйнштейновского объяснения фотоэффекта, может быть представлена потоком элементарных квантов энергии E , зависящей от частоты волны ν :

$$E = h \times \nu = \hbar \times \omega, \quad (1.1)$$

где $\hbar = h/2\pi$.

Эти кванты рассматриваются как безмассовые частицы, обладающие не только энергией E , но и импульсом

$$p = E/c \quad (1.2).$$

Выражения (1.1) и (1.2) называются соотношениями Планка – Эйнштейна.

Тогда функцию (1) можно записать в виде:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \times \exp - i(\hbar)^{-1}(Et - \mathbf{p} \mathbf{r}) \quad (2)$$

Длина электромагнитной волны λ определяется через импульс кванта энергии (γ -кванта)

$$\lambda = 2\pi/k = h/p \quad (3).$$

Безмассовая частица, соответствующая γ – кванту, называется фотоном (энергия фотона $E = p \times c$). Существование фотона как независимой частицы было открыто в эффекте Комптона в (1924).

Луи де Бройль предложил распространить такой подход на все материальные частицы:

i) Частице сопоставляется волновая функция, аналогичная (2):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \times \exp - i(\hbar)^{-1}(Et - \mathbf{p} \mathbf{r}) \quad (4)$$

ii) Частица имеет корпускулярные характеристики (энергию E и импульс $\mathbf{p}$) и волновые (частоту ω и длину волны λ).

Предполагая, что зависимость импульса частицы от волнового числа k имеет тот же вид, что и для фотона:

$$p = \hbar k \quad (5),$$

где $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$,

можно определить длину волны частицы, движущейся с импульсом p ,

$$\lambda = h/p \quad (5)$$

Соотношение (5) называется формулой де Бройля, а λ – длиной волны де Бройля. Дебройлевская длина волны электрона равна $1,23 \cdot 10^{-9}$ м.

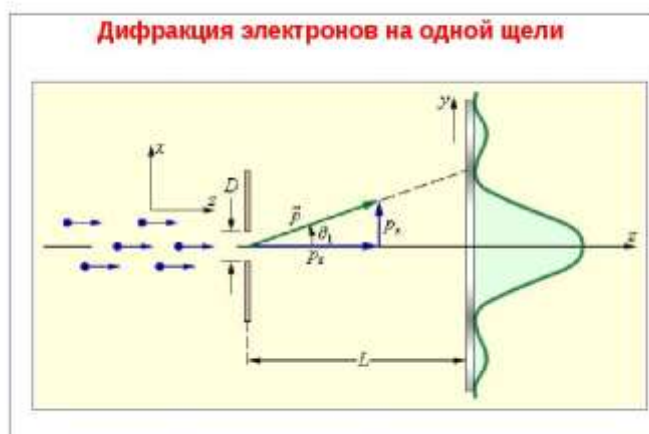
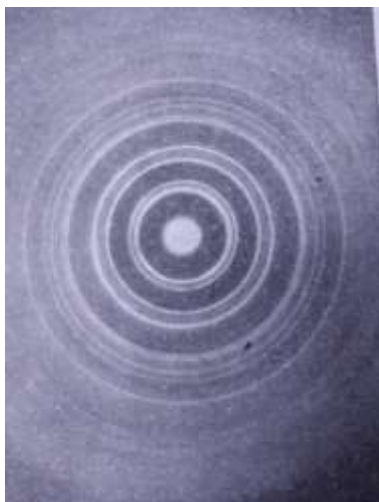
Подтверждением справедливости гипотезы де Бройля служит явление



электронной дифракции.

Рассмотрим простой эксперимент: пучок электронов движется строго параллельно и проходит через узкую щель, прорезанную в непроницаемом препятствии, ортогональном направлению движения.

В результате на экране, расположенном за щелью, возникает дифракционная картина



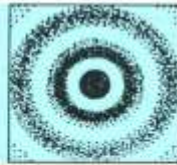
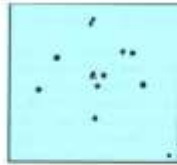
причем при малой ширине щели d углы θ_n между направлением на n -ый дифракционный максимум и направлением движения электронов связаны с дебройлевской длиной волны электрона λ соотношением

$$\theta_n \approx n \times \lambda / d$$

Дифракционная картина не меняется в зависимости от интенсивности пучка и наблюдается даже для одного электрона.

Дифракция одиночных электронов

Группа физиков во главе с В.А.Фабрикантом в СССР выполнила в 1949г. дифракционные исследования с очень слабым электронным пучком. В этих опытах интервал времени между двумя последовательными прохождениями электронов через поликристалл в 81 раз превышал время, затрачиваемое одним электроном на прохождение всего прибора. Таким образом, взаимодействие электронов друг с другом полностью исключалось, и электроны дифрагировали поодиночке.



Дифракция
одиночных
электронов

Волновые свойства присущи отдельному электрону.

Опыты свидетельствуют, что все микрообъекты в равной мере обладают свойствами частиц и волн. Волновые свойства особенно наглядно проявляются в процессах распространения микрочастиц, а корпускулярные свойства – при взаимодействии частиц.

Такой двойственный подход к рассмотрению микрочастиц называют *корпускулярно-волновым дуализмом*.

Задача: рассчитать длину волны де Бройля пылинки массы 1мг, скорость которой равна 1мк/с. [Ответ: $6,6 \times 10^{-20}$ см].

В отличие от звуковых волн, возникающих в жидкости, газе или твердом теле, которым соответствует движение большого числа частиц, волновые свойства электромагнитного излучения нельзя рассматривать как проявления коллективного движения большого числа фотонов. Иначе говоря, волновыми свойствами обладает один фотон.

Поскольку между макро- и микрообъектами не существует принципиального различия, встает вопрос, почему не наблюдается волновых свойств у брошенного мяча или пылинки, оседающей под действием силы тяжести?

Лекция 2

2. Основные понятия квантовой механики

2.1. Принцип неопределенности Гейзенберга.

Очевидно, что явление электронной дифракции не может иметь место для электрона, который движется по определенной траектории. Отсутствие понятия траектории микрочастицы в квантовой механике составляет содержание **принципа неопределенности**, сформулированного Гейзенбергом (1927).

В количественной формулировке принцип утверждает, что произведение неопределенностей двух канонически сопряженных динамических переменных, например, $\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$ или $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ и т.д.

Микрочастицы в квантовой механике (в квантовомеханической модели) не могут находиться в определенной точке пространства и обладать точным значением импульса.

Поясним это невозможное с точки зрения классической механики представление о движении микрочастиц.

Чтобы количественно описать движение микрочастицы необходимо наличие физических объектов, которые с достаточной точностью описываются классической механикой (макрообъектов). Взаимодействие микрочастицы с классическим объектом изменяет состояние макрообъекта. Характер и величина этого изменения могут служить количественной характеристикой взаимодействия и как следствие состояния микрочастицы.

В этой связи макрообъект в квантовой механике называют *прибором*, а процесс взаимодействия *измерением*.

Процесс измерения в квантовой механике всегда оказывает воздействие на микрочастицу, которое при заданной точности измерения не может быть сделано сколь угодно малым, чем точнее измерение, тем сильнее воздействие. Предположим, что через определенные промежутки времени Δt проводят измерение координат микрочастицы. Результаты не лягут на какую-либо гладкую кривую; чем более точно проводить измерения, тем хаотичнее ведут себя результаты, что соответствует отсутствию для микрочастицы понятия траектории.

Более или менее плавная кривая получится только при невысокой точности измерения координаты микрочастицы, например, при конденсации капель пара в камере Вильсона. Толщина следа, оставляемого электроном в камере Вильсона, много больше размера самого электрона, поэтому при такой точности измерения его можно считать классическим объектом.

Отсутствие определенной траектории у микрочастицы означает невозможность одновременного существования у нее точного значения скорости и координаты. Значит, состояние квантовой системы описывается меньшим числом величин и является менее подробным, чем в классической механике, т.е., менее детерминированным (вероятностным). Задача квантовой механики – при заданном начальном состоянии микрочастицы определить вероятности того или иного результата, последующего за начальным моментом измерения.

2.2. Волновая функция, принцип суперпозиции.

Обозначим через q совокупность обобщенных координат квантовой системы в некоторый момент времени, dq – произведение дифференциалов координат, или элемент конфигурационного пространства системы.

Каждое состояние квантовой системы (системы микрочастиц) в квантовой механике описывается в данный момент времени определенной, вообще говоря, комплексной функцией координат $\psi(q)$.

Рассмотрим примеры квантовомеханических систем.

1. *Система k частиц.* Эта система имеет $3k$ степеней свободы. В качестве обобщенных координат q можно выбрать пространственные координаты этих частиц – $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_k, y_k, z_k)$.

Волновая функция системы имеет вид $\psi(q,t) = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_k, y_k, z_k, t)$

2. Твердое тело.

Система имеет 6 степеней свободы. В качестве обобщенных координат q можно выбрать 3 координаты центра масс – (x, y, z)

и 3 угла Эйлера – $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$.

$$\psi(q,t) = \psi(x, y, z, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, t).$$

Квадрат модуля функции $\psi(q)$ определяет распределение вероятностей значений координат, а именно, $|\psi(q)|^2 dq$ есть вероятность того, что измерение обнаружит значения координат в объеме dq конфигурационного пространства.

Функция $\psi(q)$ называется волновой функцией или вектором состояния, иногда амплитудой вероятности. Сумма вероятностей всех возможных значений координат должна, по определению, быть равной единице, поэтому интеграл от квадрата ее модуля по всему конфигурационному пространству равен единице в каждый момент времени

$$\int |\psi(q)|^2 dq = 1$$

В основе *положительного* содержания квантовой механике лежит совокупность утверждений, называемых **принципом суперпозиции**:

i) Пусть в состоянии с волновой функцией $\psi_1(q)$ измерение приводит к результату 1, а в состоянии с волновой функцией $\psi_2(q)$ то же измерение приводит к результату 2.

Тогда принимается, что всякая линейная комбинация этих состояний, т.е., всякая функция вида $c_1\psi_1(q) + c_2\psi_2(q)$ соответствует состоянию, в котором то же измерение приводит либо к результату 1, либо к результату 2.

ii) Если известна зависимость состояний от времени, т.е., $\psi_1(q, t)$ для одного случая и $\psi_2(q, t)$ для другого, то их линейная комбинация тоже дает возможную зависимость состояния от времени.

Другими словами, утверждение i) справедливо для любого момента времени. Эти утверждения обобщаются на любое количество состояний.

Волновая функция, описывающая движение одной частицы, является функцией ее координаты и времени $\psi(r,t)$ и удовлетворяет линейному дифференциальному уравнению, которое называется уравнением

Шредингера. Это уравнение в квантовой механике играет роль, аналогичную уравнениям Ньютона в классической механике.

2.3. Уравнение Шредингера. Стационарное уравнение Шредингера

Наиболее замечательной чертой боровской модели атома является представление о дискретности энергетических состояний атома, а также установление связи между частотой испускаемого света и разностью энергий двух состояний.

Поэтому де Бройль и Шредингер искали математический аппарат, в котором естественным образом возникают дискретные значения.

В классической физике – это задачи о собственных значениях, т.е., волновые уравнения с граничными условиями (собственные колебания струн и т.д.). Для краевых задач типично

выделение целых чисел, которые обеспечивают существование решения, причем в струне дискретные числа выделяются не столько уравнениями, сколько граничными условиями. Шредингер обратил внимание на известный математикам факт: существования таких дифференциальных уравнений, которым для появления дискретности достаточно естественных требований квадратичной интегрируемости решения и его конечности в особых точках уравнения. Так Шредингер пришел к своему уравнению, сам не ожидая столь поразительного эффекта своей работы. (*)

Волновая функция полностью определяет состояние физической системы в квантовой механике. Это означает, что задание этой функции в некоторый момент времени не только описывает все свойства системы в этот момент (с той степенью полноты, которая возможна в квантовомеханической модели), но и определяет ее поведение во все последующие моменты времени. Математически это обстоятельство должно выражаться зависимостью значения производной волновой функции по времени в каждый данный момент времени от значения самой функции в этот же момент. В силу принципа суперпозиции эта зависимость должна быть линейной. В разделе об операторах квантовой механики будет показано, что уравнение, связывающее волновую функцию и ее частную производную по времени, имеет вид

$$i\hbar\partial\psi/\partial t = H\psi \quad (1),$$

где H – линейный оператор, который называется *гамильтоновским оператором* или *гамильтонианом* системы. Если вид гамильтониана известен, то уравнение (1) позволяет найти волновые функции данной физической системы.

Это основное уравнение квантовой механики называется *волновым уравнением* (*уравнением Шредингера*). Вид гамильтониана определяется свойствами физической системы. Для нерелятивистского движения частицы массы m в потенциальном поле $U(\mathbf{r})$ оператор H действителен и представляется суммой операторов кинетической и потенциальной энергии частицы

$$H = -(\hbar^2/2m)\Delta + U(\mathbf{r}),$$

где Δ – оператор Лапласа и $U(\mathbf{r})$ – оператор потенциальной энергии. Уравнение для волновой функции

$$i\hbar\partial\psi/\partial t = -(\hbar^2/2m)\Delta\psi + U(\mathbf{r})\psi \quad (2)$$

есть *уравнение Шредингера* (1926), а его решение $\psi(\mathbf{r},t)$ называют волновой функцией (зависящей от времени).

Вместе с начальным условием уравнение Шредингера однозначно определяет состояние системы.

Линейное и однородное по координатам уравнение (2) является уравнением первого порядка по времени, но вследствие наличия мнимой единицы имеет периодические решения.

Представляя волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$ в виде $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})f(t)$ и разделяя переменные, получим стационарное уравнение Шредингера для $\psi(\mathbf{r})$ и уравнение первого порядка для $f(t)$.

$$(\hbar^2/2m)\Delta\psi + (E - U(\mathbf{r}))\psi = 0 \quad (3)$$

$$(i\hbar)df(t)/dt = Ef(t) \quad (4),$$

где E – постоянный параметр, не зависящий от координат и времени.

Решая уравнение (4) определим зависимость волновой функции от времени

$$f(t) = f_0 \exp(-iEt/\hbar) \quad (5), \text{ где } f_0 - \text{постоянная.}$$

Обозначим $\omega = E/\hbar$, тогда

$$f(t) = f_0 \exp(-i\omega t) \quad (6).$$

Из (5) и (6) следует, что для любого внешнего поля, не зависящего от времени (стационарного), зависимость волновой функции от времени одинакова.

Постоянная E , как видно из стационарного уравнения Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(\mathbf{r}))\psi = 0 \quad (3.1),$$

имеет размерность энергии, далее будет показано, что E естественно отождествить с полной энергией частицы. Тогда в согласии с классическими представлениями энергия в постоянном поле сохраняется.

Состояния с определенной энергией E называют стационарными. Им соответствует волновая функция

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (7).$$

Если $U(\mathbf{r})$ потенциальная энергия электрона в поле ядра, то эти стационарные состояния должны соответствовать постулатом Бора.

Нестационарным состояниям невозможно сопоставить какое-либо определенное значение энергии.

2.4. Плотность вероятности, плотность потока вероятности

Движение квантовой частицы означает перераспределение вероятности нахождения ее координат в той или иной части пространства.

Вероятность того, что в результате измерения координаты частицы будут находиться в интервале $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ в момент времени t , равна

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = w(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r},$$

$w(\mathbf{r}, t)$ - плотность вероятности.

Интеграл $\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$, взятый по некоторому конечному объему V , есть вероятность нахождения частицы в этом объеме.

Найдем производную от этой величины по времени.

$$d/dt \left(\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} \right) = \int (\psi \partial \psi^* / \partial t + \psi^* \partial \psi / \partial t) d\mathbf{r}$$

Подставляя производные по времени из уравнения Шредингера, получим

$$d/dt(\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}) = (-i\hbar/2m) \int (\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) d\mathbf{r} \quad (8),$$

Воспользуемся известным тождеством из векторного анализа:

$$\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi = \text{div}(\psi \text{grad } \psi^* - \psi^* \text{grad } \psi)$$

и получим из (8)

$$d/dt(\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}) = (-i\hbar/2m) \int [\text{div}(\psi \text{grad } \psi^* - \psi^* \text{grad } \psi)] d\mathbf{r} \quad (9)$$

Введем вектор $\mathbf{j}$

$$\mathbf{j} = (i\hbar/2m)(\psi \text{grad } \psi^* - \psi^* \text{grad } \psi),$$

тогда (9) примет вид

$$d/dt(\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}) = - \int (\text{div} \mathbf{j}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

Согласно теореме Гаусса интеграл по объему V от $\text{div } \mathbf{j}$ может быть преобразован в интеграл по замкнутой поверхности S , окружающей объем V , т.е., поток вектора $\mathbf{j}$ через поверхность S

$$d/dt(\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}) = - \int (\mathbf{j}, d\mathbf{s}), \quad (11)$$

Убыль вероятности обнаружить частицу в объеме V , равна потоку вектора $\mathbf{j}$ через поверхность S , ограничивающую этот объем.

Поэтому вектор $\mathbf{j}$ естественно назвать *вектором плотности потока вероятности*. Интеграл от этого вектора по поверхности есть вероятность того, что в течение единицы времени частица пересечет эту поверхность.

Вектор $\mathbf{j}$ и плотность вероятности $w(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяют уравнению, аналогичному классическому уравнению неразрывности.

$$\partial w / \partial t + \text{div } \mathbf{j} = 0.$$

2.5. Волновые функции нестационарных состояний

Пусть $U(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r})$ и волновая функция некоторого состояния $\psi(q, t)$ удовлетворяет уравнению (1) и начальному условию,

$$i\hbar \partial \psi / \partial t = H \psi \quad (1)$$

$$\psi(q, 0) = \Phi(q)$$

Гамильтониан системы H является эрмитовым оператором (см. раздел «Операторы физических величин»), поэтому любое решение уравнения Шредингера можно разложить по его собственным и обобщенным собственным функциям

$$\psi(q, t) = \sum_n c_n \psi_{E_n}(q) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \int C(E) \psi_E(q) dE, \quad (12)$$

$$H \psi_{E_n}(q) = E_n \psi_{E_n}(q),$$

$$H \psi_E(q) = E \psi_E(q)$$

Потребуем, чтобы функция (12) удовлетворяла начальному условию и найдем коэффициенты разложения c_n и $C(E)$.

$$c_n = \langle \psi_{E_n} | \Phi \rangle = \int \psi_{E_n}^*(q) \Phi(q) dq \quad (13)$$

$$C(E) = \langle \psi_E | \Phi \rangle = \int \psi_E^*(q) \Phi(q) dq \quad (14).$$

Соотношения (12)-(14) дают решение волнового уравнения с заданным начальным условием, т.е., определяется волновая функция *любого* состояния системы.

Функция Грина

Подставим (13) и (14) в (12) и поменяем местами интегрирование по dq и суммирование (интегрирование) по энергетическому спектру:

$$\psi(q, t) = \int dq' \left\{ \sum_n \psi_{E_n}(q) \psi_{E_n}^*(q') e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \int \psi_E(q) \psi_E^*(q') e^{-\frac{i}{\hbar} E t} dE \right\} \Phi(q').$$

Введем функцию

$$G(q, q', t) \equiv \sum_n \psi_{E_n}(q) \psi_{E_n}^*(q') e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \int \psi_E(q) \psi_E^*(q') e^{-\frac{i}{\hbar} E t} dE \quad (15).$$

Эта функция называется функцией Грина для уравнения (1).

Функцией Грина не зависит от начального состояния системы и определяется только ее гамильтонианом.

Тогда решение уравнения Шредингера можно представить в виде

$$\psi(q, t) = \int G(q, q', t) \Phi(q', t) dq'.$$

Показать, что функция Грина удовлетворяет соотношениям:

$$i\hbar \frac{\partial G(q, q', t)}{\partial t} = H G(q, q', t)$$

$$G(q, q', 0) = \delta(q - q')$$

Лекция 3(2021)

2.5. Гармонический осциллятор

Рассмотрим гармонический осциллятор - одну из простейших механических систем – частицу массы m , которая движется в одномерном поле с потенциальной энергией

$$U(x) = \kappa x^2 / 2, \kappa - \text{постоянный коэффициент.}$$

Согласно классической теории частица, находящаяся в таком поле, совершает гармоническое колебательное движение вдоль оси x относительно точки $x = 0$ с частотой ω , равной $(\omega)^2 = \kappa/m$, координата частицы в момент времени t есть

$$x = a \cos(\omega t + \varphi).$$

a - амплитуда колебаний, φ - фаза колебаний в момент времени $t = 0$.

При этом полная энергия частицы есть

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2.$$

Решение задачи об осцилляторе в квантовой механике состоит в нахождении всех функций $\Psi(x, t)$, удовлетворяющих уравнению Шредингера

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

и соответствующим начальным условиям.

Найдем стационарное решение

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \psi(x)$$

1. Стационарное уравнение Шредингера для квантового одномерного осциллятора с потенциальной энергией $U(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$,

имеет вид:

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}) \psi = 0 \quad (1)$$

здесь и далее заменить ω_0 на ω ,

Введем безразмерную величину $\varepsilon = \frac{E}{E_0}$

и безразмерную переменную $\xi = \frac{x}{b}$,

$$\text{где } E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}, \quad b = \frac{\hbar}{m \omega}.$$

Тогда уравнение для функции состояния примет вид

$$\psi'' + (\varepsilon - \xi^2) \psi = 0 \quad (1.1).$$

При $|\xi| \gg 1$ в уравнении (1.1) можно пренебречь ε по сравнению ξ^2

$$\psi''(\xi) - \xi^2 \psi(\xi) = 0$$

Если положить $\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, то $\psi''(\xi) = \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}} (1 - \frac{1}{\xi^2})$.

При $\xi \rightarrow \pm\infty$ производная $\psi''(\xi) \approx \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}}$,

поэтому решение уравнения (1.1) можно искать в виде

$$\psi(\xi) = v(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}},$$

Функция $v(\xi)$ должна удовлетворять уравнению гипергеометрического типа $v'' - 2\xi v' + (1 - \varepsilon)v = 0$ (1.3).

Ищем решение (1.3) в виде полинома $v(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$.

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ξ ,

$$(k+2)(k+1)a_{k+2}\xi^k = (2k+1-\varepsilon)a_k\xi^k,$$

получим рекуррентное соотношение между коэффициентами искомого полинома

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

Продолжить

$$2. \psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \right) \psi = 0$$

Функция $\psi(x)$ должна быть ограниченной и удовлетворять условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1.$$

Обозначим

$$\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ и } \alpha^2 = \frac{m^2\omega_0^2}{\hbar^2} \quad (2)$$

и введем безразмерную переменную $\xi = \sqrt{\alpha}x$,

уравнение (1) примет вид:

$$\psi''(\xi) + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - \xi^2 \right) \psi(\xi) = 0 \quad (3).$$

1⁰. При $|\xi| \gg 1$ в уравнении (3) можно пренебречь вторым слагаемым, тогда уравнение имеет вид

$$\psi''(\xi) - \xi^2 \psi(\xi) = 0$$

Если положить $\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, то $\psi''(\xi) = \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}} \left(1 - \frac{1}{\xi^2} \right)$.

При $\xi \rightarrow \pm\infty$ производная $\psi''(\xi) \approx \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}}$

Поэтому решение уравнения (3) можно искать в виде

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} u(\xi) \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), получим уравнение для функции $u(\xi)$.

$$u'' - 2\xi u' + (\varepsilon - 1)u = 0 \quad (5),$$

где $\varepsilon = \frac{\lambda}{\alpha}$

Решение уравнения (5) ищем в виде степенного ряда по ξ

$$u(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \quad (6).$$

После подстановки (6) в (5) получим тождество

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k \xi^{k-2} - \sum_{k=1}^{\infty} 2ka_k \xi \xi^{k-1} + \sum_{k=0}^{\infty} (\varepsilon - 1)a_k \xi^k = 0 \quad (7)$$

Переписывая (7) в виде одной суммы $\sum_{s=0}^{\infty} b_s \xi^s = 0$,

и учитывая, что для выполнения этого равенства при любых значениях ξ , необходимо равенство нулю коэффициентов при всех степенях ξ , получим

$$b_s = (s+2)(s+1)a_{s+2} - 2sa_s + (\varepsilon - 1)a_s = 0$$

Из этого выражения находим рекуррентную формулу для коэффициентов ряда (6)

$$a_{s+2} = \frac{2s+1-\varepsilon}{(s+2)(s+1)} a_s \quad (8)$$

Коэффициенты a_0, a_1 суть произвольные постоянные, значения которых определяются из условия нормированности волновой функции.

Ряд (6) с коэффициентами, удовлетворяющими (8) расходится таким образом, что решение уравнения (3) является неограниченной функцией, поэтому его следует оборвать на какой-то степени n так, что

$$a_s \equiv 0, s > n.$$

Тогда из (8) получим

$$a_{n+2} = \frac{1+2n-\varepsilon}{(n+2)(n+1)} a_n = 0 \quad (9).$$

Следовательно,

$$\varepsilon = 2n+1 \quad (10)$$

Каждому значению n соответствует полином n – го порядка

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

который называется полиномом Эрмита.

Нормированные волновые функции стационарных состояний гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n(\xi) = \left[\left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^n n!} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left\{ -\frac{\xi^2}{2} \right\} H_n(\xi)$$

Используя (10), находим значение энергии

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

которому соответствует одна функция, такие состояния называются *невыврожденными*.

2⁰. Уравнение (3) представляет собой уравнение *гипергеометрического типа* и имеет решением функции *гипергеометрического типа*, производные любого порядка от которых также являются функциями *гипергеометрического типа*.

Выделим экспоненту из ψ и будем искать решение в виде:

$$\psi(\xi) = C \exp\left\{\frac{\xi^2}{2}\right\} \frac{d^n}{d\xi^n} (\exp\{-\xi^2\}) \quad (12)$$

Несложно убедиться в справедливости соотношения

$$\frac{d^{n+1}(\xi \exp\{-\xi^2\})}{d\xi^{n+1}} = \xi \frac{d^{n+1}(\exp\{-\xi^2\})}{d\xi^{n+1}} + (n+1) \frac{d^n(\exp\{-\xi^2\})}{d\xi^n},$$

откуда, в частности, следует

$$\psi'' = [\xi^2 - 2n - 1]\psi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Подставляя это выражение в (3), получим

$$\left[\frac{\lambda}{\alpha} - 2n - 1\right]\psi = 0 \quad (13)$$

Из условия существования решения, тождественно не равного нулю, вытекает

$$\frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1$$

И с учетом (2)

$$E = E_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \quad (14)$$

Энергия осциллятора квантована, причем ее минимальное значение E_0 соответствует $n = 0$ и называется нулевой энергией осциллятора.

$$E_0 = \frac{\hbar \omega_0}{2} \quad (15)$$

Дискретность энергетического спектра и конечность E_0 означает, что не существует состояний квантового осциллятора с асимптотикой к состоянию с энергией, равной нулю.

Состояние с минимальным значением *главного квантового числа* n называют *основным*.

Соседние уровни энергии отстоят друг от друга на равные промежутки (являются *эквидистантными*),

$$E_{k+1} - E_k = \hbar \omega_0.$$

Нормированные собственные функции потенциала осциллятора с точностью до множителя совпадают с n

$$\psi_n(\xi) = \left[\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^n n!}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2}\right\} H_n(\xi), \quad (16)$$

где

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp\{\xi^2\} \frac{d^n \exp\{-\xi^2\}}{d\xi^n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (17).$$

Функция $H_n(\xi)$ есть полином Эрмита n -ой степени, причем

$H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi, H_2(\xi) = (4\xi^2 - 2)$, и т. д.

Полиномы Эрмита удовлетворяют простым рекуррентным соотношениям:

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)$$

$$\frac{dH_n}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi).$$

Позднее мы увидим, что эти свойства полиномов Эрмита существенно упрощают нахождение среднего значения координаты осциллятора и ее среднеквадратичного отклонения (разброса).

Волновые функции состояний, соответствующих $n = 0, 1, 2$ имеют вид:

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2}\right\}, \quad \psi_1(\xi) = \sqrt{2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \xi \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2}\right\},$$

$$\psi_2(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\xi^2 - 1) \exp\left\{-\frac{\xi^2}{2}\right\}.$$

При четных значениях n волновые функции – четные, при нечетных – нечетные.

Все состояния с четными n относятся к четным состояниям, с нечетными n – к нечетным.

Можно ввести характерный линейный размер задачи x_0 , если записать безразмерную переменную ξ в виде:

$$\xi = x / x_0, \text{ где } x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega_0}\right)^{\frac{1}{2}},$$

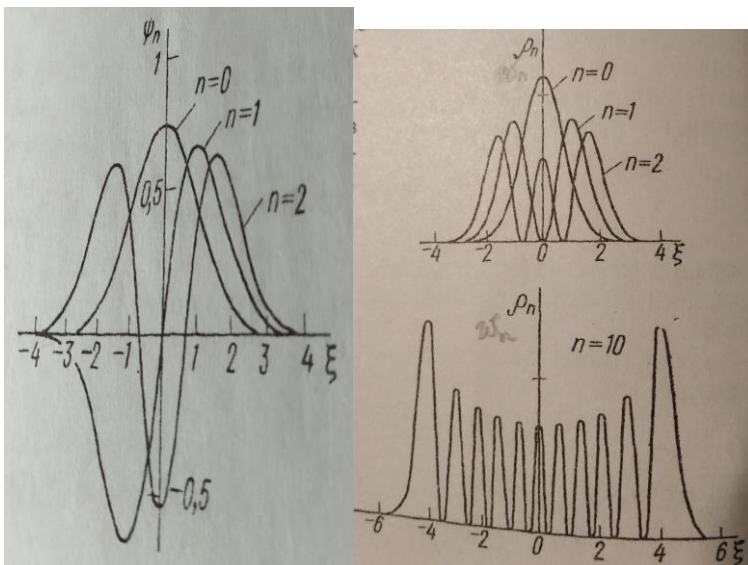
x_0 определяется массой и собственной частотой осциллятора.

Импульс (а также энергия) частицы, находящейся в стационарном состоянии и локализованной в точке минимального потенциала, не равен нулю.

Графики первых трех волновых функций приведены на левом рисунке.

Заметим, что число узлов волновой функции $\psi_n(\xi)$ равно n . Значит, чем выше энергия частицы, тем сильнее осцилляции.

На правом рисунке приведена плотность координатного распределения $\rho_n \equiv w_n$ частицы для $n = 0, 1, 2, 10$.



Выводы

1. В стационарном состоянии полная энергия квантового осциллятора в отличие от классического не может быть произвольной, но принимает значения из счетного множества, определяемого формулой (14), т.е., *энергия частицы имеет дискретный спектр*, или «квантуется».

Энергию $\hbar\omega_0$ можно рассматривать как величину *кванта колебаний* и считать, что в состоянии с энергией E_n имеется n квантов.

2. Минимальное значение энергии $E = E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$ лежит выше минимума потенциальной энергии $U(0) = 0$.

Это, так называемые, *нулевые колебания* осциллятора.

3. Квантовая частица может заходить за классические «точки поворота» $x = \pm x_n$, определяемые условием $U(x_n) = E_n$, т.е., оказаться в той области пространства, в которой движение классического осциллятора с той же полной энергией запрещено. Вероятность нахождения осциллятора в этой области быстро убывает с ростом расстояния от границы области, разрешенной для классического движения.

Классическое движение строго *финитно*, но движение квантовой частицы можно считать *финитным только условно*.

4. Каждому энергетическому уровню соответствует только одно состояние (16). Поэтому спектр гармонического осциллятора *невырожден*.

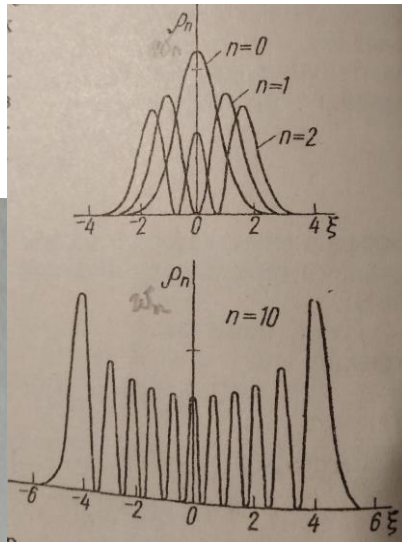
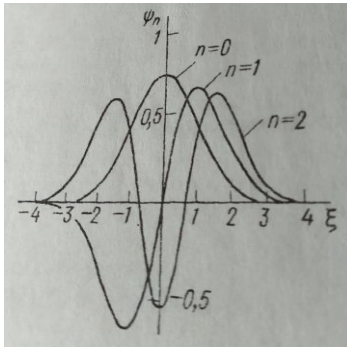
5. Все состояния с четными n описываются четными волновыми функциями (*имеют положительную четность*), с нечетными n – нечетными волновыми функциями (*отрицательная четность*).

6 Гармонический осциллятор служит моделью нескольких видов возбуждения:

а) колебания в молекулах и атомных ядрах,

б) колебания решетки твердого кристаллического тела; квант энергии $\hbar\omega_0$ называется фононом; если такую энергию подвести к осциллятору, он переходит в более высокое энергетическое состояние,

в) физический вакуум: «Под физическим вакуумом в квантовой физике понимают низшее (основное) энергетическое состояние квантованного поля, обладающее нулевыми импульсом, моментом импульса и другими квантовыми числами. Квантовая теория утверждает, что, в согласии с принципом неопределённости, в физическом вакууме постоянно рождаются и исчезают виртуальные частицы: происходят так называемые нулевые колебания полей».



Математическое напоминание

Многие задачи теоретической и математической физики приводят к дифференциальным уравнениям вида:

$$u'' + \frac{\tilde{\tau}(z)}{\sigma(z)} u' + \frac{\tilde{\sigma}(z)}{\sigma^2(z)} u = 0 \quad (1^0),$$

где все функции и переменная z могут принимать как вещественные, так и комплексные значения,

$\sigma(z)$ и $\tilde{\sigma}(z)$ – полиномы не выше второй степени,

$\tilde{\tau}(z)$ – полином не выше первой степени.

Уравнения (1) называются *обобщенными уравнениями гипергеометрического типа*.

Для них существует класс преобразований, не меняющих тип данного уравнения: $u = \varphi(z)y$,

где $\varphi(z)$ удовлетворяет уравнению: $\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\tau(z) - \tilde{\tau}(z)}{2\sigma(z)}$ и $\tau(z)$ – полином не выше первой степени.

С помощью этого преобразования уравнение (1⁰) приводится к уравнению *гипергеометрического типа* (2):

$$\sigma(z)y'' + \tau(z)y' + \lambda y = 0 \quad (2^0),$$

Решения уравнений вида (2⁰), называют функциями гипергеометрического типа, они являются ортогональными полиномами и удовлетворяют формуле Родригеса.

Если $\sigma(z) = 1$ и $\tau(z) = -2z$,

$$y_n(z) = H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n(e^{-z^2})}{dz^n}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (3^0).$$

Приложение

Применение к задаче об осцилляторе; классическая механика

(11.10.18)

А) $\psi'' + \left(\frac{1}{2} - z^2\right)\psi = 0$; $\psi(z) = e^{-z^2/2} \frac{d^n e^{-z^2/2}}{dz^n}$; где $z = \sqrt{\alpha} x$, $\hbar = \frac{m\omega_0}{k}$

$\psi' = z e^{-z^2/2} \frac{d^n e^{-z^2/2}}{dz^n} + e^{-z^2/2} \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}} = z\psi + \Phi$; $\hbar = \frac{2m\epsilon}{k}$

$\psi'' = z\psi' + \psi + \Phi'$; $\Phi' = z e^{-z^2/2} \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}} + e^{-z^2/2} \frac{d^{n+2} e^{-z^2/2}}{dz^{n+2}}$; $\omega_0 = \frac{x}{m}$

$\psi'' = \psi + z^2 e^{-z^2/2} \frac{d^n e^{-z^2/2}}{dz^n} + z e^{-z^2/2} \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}} + z e^{-z^2/2} \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}} + e^{-z^2/2} \frac{d^{n+2} e^{-z^2/2}}{dz^{n+2}} (-2ze^{-z^2/2}) =$

$\Rightarrow$ упрощая $\frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (ze^{-z^2/2}) = (n+1) \frac{d^n e^{-z^2/2}}{dz^n} + z \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}} \Rightarrow$

$\Rightarrow \psi + z^2 \psi - 2(n+1)\psi = 0 \Rightarrow$ подставим в ур-ие

$\psi + z^2 \psi - 2(n+1)\psi = 0 \Rightarrow$

$\psi + z^2 \psi - 2(n+1)\psi + \frac{1}{2}\psi - z^2 \psi = 0$

$\left(\frac{1}{2} - 2n - 1\right)\psi = 0 \rightarrow \lambda = (2n+1)\hbar \rightarrow \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} = \frac{m\omega_0}{\hbar} (2n+1) \rightarrow$

$\left\{ \epsilon = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), n = 1, 2, \dots \right\}$

Б) докажем, что $\frac{d^{n+1}}{dz^{n+1}} (ze^{-z^2/2}) = (n+1) \frac{d^n e^{-z^2/2}}{dz^n} + z \frac{d^{n+1} e^{-z^2/2}}{dz^{n+1}}$

индукцией по n.

1) $n=1$; $\frac{d^2}{dz^2} (ze^{-z^2/2}) = \frac{d}{dz} \left(e^{-z^2/2} + z \frac{d}{dz} e^{-z^2/2} \right) = \frac{d}{dz} e^{-z^2/2} + \frac{d}{dz} z e^{-z^2/2} = -ze^{-z^2/2} + e^{-z^2/2} + z \frac{d}{dz} e^{-z^2/2} = -ze^{-z^2/2} + e^{-z^2/2} + z(-ze^{-z^2/2}) = -2ze^{-z^2/2} + e^{-z^2/2}$

2) $n=2$; $\frac{d^3}{dz^3} (ze^{-z^2/2}) = \frac{d}{dz} \left(\frac{d^2}{dz^2} (ze^{-z^2/2}) \right) = \frac{d}{dz} (-2ze^{-z^2/2} + e^{-z^2/2}) = -2 \frac{d}{dz} ze^{-z^2/2} + \frac{d}{dz} e^{-z^2/2} = -2(-ze^{-z^2/2} + e^{-z^2/2}) - ze^{-z^2/2} = 2ze^{-z^2/2} - 2e^{-z^2/2} - ze^{-z^2/2} = ze^{-z^2/2} - 2e^{-z^2/2}$

2) для $(k+1)$ -го утверждения, тогда $\frac{d^{k+1}}{dz^{k+1}} (ze^{-z^2/2}) = (k+1) \frac{d^k e^{-z^2/2}}{dz^k} + z \frac{d^{k+1} e^{-z^2/2}}{dz^{k+1}}$

тогда докажем, что справедливо для $(k+2)$

$n=k+2$; $\frac{d}{dz} \left(\frac{d^{k+1}}{dz^{k+1}} (ze^{-z^2/2}) \right) = \frac{d}{dz} \left((k+1) \frac{d^k e^{-z^2/2}}{dz^k} + z \frac{d^{k+1} e^{-z^2/2}}{dz^{k+1}} \right) =$

$= (k+1) \frac{d^{k+1} e^{-z^2/2}}{dz^{k+1}} + \frac{d^{k+1} e^{-z^2/2}}{dz^{k+1}} + z \frac{d^{k+2} e^{-z^2/2}}{dz^{k+2}} =$

$\frac{d^{k+2}}{dz^{k+2}} (ze^{-z^2/2}) = (k+2) \frac{d^{k+1} e^{-z^2/2}}{dz^{k+1}} + z \frac{d^{k+2} e^{-z^2/2}}{dz^{k+2}}$

1

2.6. Волновой пакет

2.6.1. В соответствии с гипотезой де Бройля можно считать, что состоянию свободно движущейся квантовой частицы описывается волновой функцией

$\psi = A \exp i(\mathbf{kr} - \omega t),$

где

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar}, k = \frac{p}{\hbar}.$$

Движение это обладает фазовой скоростью

$$V_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m},$$

значит, фазовая скорость не совпадает со скоростью движения частицы

$$V = \frac{p}{m}.$$

2.6.2. Рассмотрим состояние, которому соответствует волновая функция

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, (1)$$

где $\psi_1 = \exp i(\mathbf{k}_1\mathbf{r} - \omega_1t)$,

$$\psi_2 = \exp i(\mathbf{k}_2\mathbf{r} - \omega_2t).$$

В состоянии ψ_1 частица движется с определенным значением импульса $\mathbf{p}_1 = \hbar \mathbf{k}_1$, в состоянии ψ_2 значение импульса $\mathbf{p}_2 = \hbar \mathbf{k}_2$.

Согласно принципу суперпозиции, в состоянии с волновой функцией (1) движение частицы не может характеризоваться определенным значением количества движения, поскольку функцию (1) нельзя записать в виде плоской волны с одним направлением и значением волнового вектора. В этом состоянии измерение значения импульса частицы может привести либо к значению $\mathbf{p}_1$, либо к значению $\mathbf{p}_2$.

Чем выше относительный «вес» одного из состояний 1 или 2, измеряемый, как будет показано далее, отношением квадратов коэффициентов линейной суперпозиции, тем вероятнее обнаружить частицу после измерения именно в этом состоянии.

2.6.3. Рассмотрим теперь состояние *свободного* движения, которое характеризуется волновой функцией, имеющей вид «*волнового пакета*»,

$$\psi(z, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) \exp\{i(kz - \omega t)\} dk (2),$$

Волновая функция (2) представляет совокупность плоских волн, волновые векторы которых направлены вдоль оси z и имеют значения, лежащие в интервале $(k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k)$.

Введем новую переменную $\xi = k - k_0$ и разложим $\omega(k)$ и $A(k)$ по степеням ξ , ограничившись двумя первыми членами разложения

$$\omega(k) = \omega_0 + (d\omega/dk)_0 \xi + \dots, \text{ где } \omega(k_0) = \omega_0$$

Обозначая $\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0} = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \omega'_0$ и пренебрегая $(dA/dk)_0$ по сравнению с

$A(k_0) = A_0$, найдем

$$\psi(z, t) = \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} A(k_0 + \xi) \exp\{i[(k_0 + \xi)z - \omega_0 t - (d\omega/dk)_0 \xi t]\} d\xi (3)$$

далее

$$\psi(z, t) = A(k_0) \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\} \int_{-\Delta k_0}^{+\Delta k_0} \exp\{i\xi[z - (d\omega/dk)_0 t]\} d\xi.$$

И окончательно,

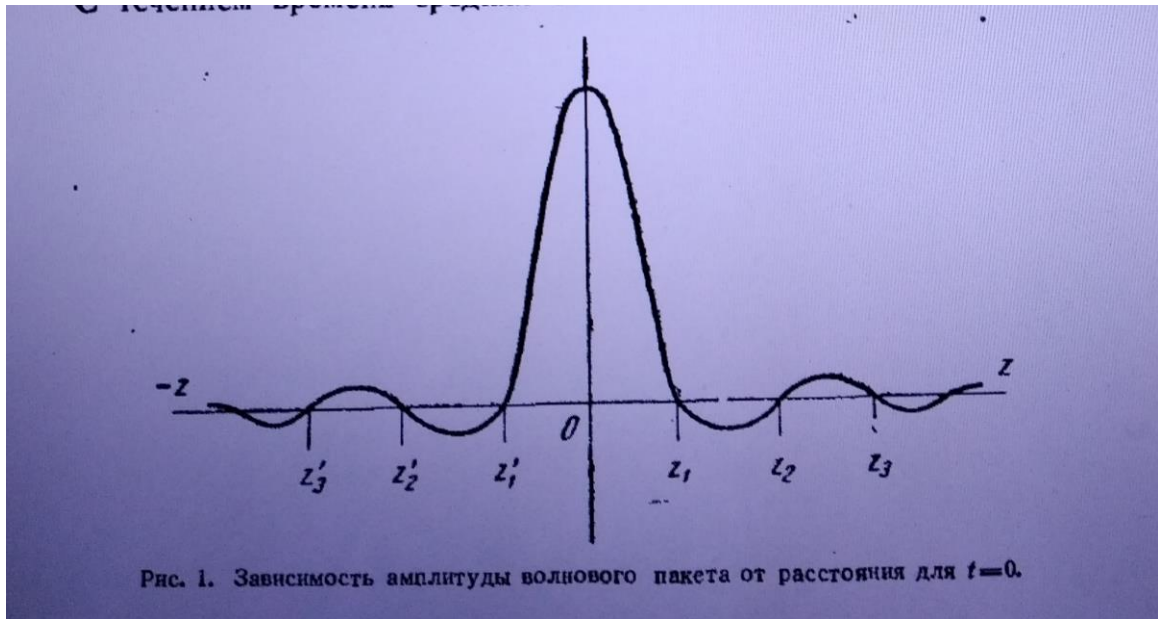
$$\psi(z, t) = 2A(k_0) \frac{\sin[(z - \omega'_0 t)\Delta k]}{z - \omega'_0 t} \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\} = \tilde{A} \exp\{i(k_0 z - \omega_0 t)\} \quad (4).$$

Поскольку экспонента в сравнении с множителем $\tilde{A}$ быстро осциллирует, $\tilde{A}$ можно назвать амплитудой волновой функции ψ .

Рассмотрим волновую функцию (4) при $t = 0$.

Амплитуда достигает наибольшего значения $\max \tilde{A} = 2A(k_0)\Delta k$ в точке $z = 0$ и обращается в ноль в точках $z_n = \pi n / \Delta k$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

Разность $z_1 - z_{-1} = 2z_1$ приближенно представляет собой пространственную протяженность пакета. Чем меньше Δk (разброс значений импульса), тем больше пространственная протяженность пакета.



Обозначая «ширину» волнового пакета $\Delta z \approx 2z_1$, и учитывая, что $\Delta k = \Delta p / \hbar$, получим $\Delta z \approx 2\pi\hbar / \Delta p$, или

$$(\Delta z)(\Delta p) \approx \hbar \quad (5)$$

С течением времени средняя точка волнового пакета, соответствующая наибольшему значению амплитуды $\tilde{A}$, перемещается со скоростью V_g

$$V_g = \omega'_0 = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=k_0} \quad (6),$$

которая называется *групповой скоростью*.

Действительно, при $t > 0$

$$\tilde{A}(z, t) = \tilde{A}(u, t) = 2A_0 \frac{\sin u\Delta k}{u}, \text{ где } u = z - \omega'_0 t.$$

$$\text{Тогда } A'_u = 2A_0 \frac{(u\Delta k) \cos u\Delta k - \sin u\Delta k}{u^2} = 0 \rightarrow \frac{\sin u\Delta k}{u\Delta k} = \cos u\Delta k.$$

$$\text{При } u \rightarrow 0, \lim \frac{\sin u\Delta k}{u\Delta k} = \lim \cos u\Delta k, \quad u = 0 (*).$$

Таким образом, наибольшее значение амплитуды $\tilde{A}$ перемещается со скоростью, определяемой условием (*), откуда

$$z - \omega_0' t = 0 \rightarrow \frac{z}{t} = \omega_0', (\omega_0' - \text{по определению групповая скорость}).$$

Энергия свободно движущейся частицы связана с частотой ее дебройлевской волны и волновым вектором соотношениями:

$$E = \omega \hbar = k^2 \hbar^2 / 2m$$

Откуда, $V_g = k_0 \hbar / m = p_0 / m$.

Следовательно, при $\Delta k \approx 0$ групповая скорость пакета совпадает со скоростью свободно движущейся частицы.

Лекция 4

Оптико-механическая аналогия. Предельный переход к классической механике. Принцип соответствия

В теории света показано, что если длина световой волны λ много меньше характерного размера оптической системы d , $\lambda \ll d$, то волновыми свойствами света можно пренебречь и использовать приближение геометрической оптики, а именно, прямолинейное распространение света и соответствующие законы отражения и т.д.

Пусть по аналогии отношение длины волны де Бройля частицы, имеющей импульс p , $\lambda = \frac{h}{p}$ к характерному размеру системы d исчезающее мало,

$$\frac{\lambda}{d} \ll 1 \Rightarrow \frac{h}{pd} \ll 1, \left(\frac{\lambda}{d} \rightarrow 0\right) (*)$$

тогда волновыми свойствами частицы можно пренебречь

Формально предельный переход (*) можно осуществить, устремив к нулю постоянную Планка. В этом случае следует ожидать, что основное уравнение квантовой механики – общее уравнение Шредингера – перейдет в один из возможных видов классического уравнения движения частицы.

Рассмотрим такой переход для частицы, двигающейся в одномерном потенциальном поле вдоль оси x .

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U\psi.$$

Будем искать решение в виде

$$\psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar} S(x, t)},$$

где $S(x, t)$ имеет размерность $\hbar$ (действия, Дж. $\times$ с), A – постоянная.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} A \frac{\partial S}{\partial t} e^{\frac{iS}{\hbar}}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right\} A e^{\frac{iS}{\hbar}},$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + U\psi - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}$$

Перейдем формально к пределу и получим

Одномерные задачи квантовой механики

Уравнение Шредингера имеет точные решения только для малого числа простых модельных потенциалов. Тем не менее, анализ полученных результатов позволяет увидеть особенности поведения и свойства, присущие только квантовым систем. И на этой основе построить модели вполне конкретных физических явлений.

В случае, когда потенциальная энергия частицы $U(\vec{r})$ зависит только от одной координаты (x), волновую функцию можно искать в виде произведения функции от y и z на функцию только от x . Из них первая определяется уравнением

Шредингера для свободного движения, а вторая одномерным уравнением Шредингера.

К таким же одномерным уравнениям сводится задача о движении в поле с потенциальной энергией, разбивающейся на сумму функций, каждая из которых зависит только от одной координаты

$$U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z).$$

Далее мы рассмотрим некоторые конкретные примеры такого «одномерного» движения.

1. Финитное и нефинитное движения

Пусть $U(\mathbf{r}) = U(x)$, запишем одномерное стационарное уравнение Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + [E - U(x)]\psi(x) = 0 \quad (1)$$

Только однозначные, непрерывные и всюду ограниченные по модулю решения имеют физический смысл.

Легко видеть, что непрерывной должна быть также и первая производная функции состояния. Чтобы убедиться в этом, достаточно проинтегрировать уравнение (1) по симметричному интервалу и перейти к пределу, устремляя длину интервала к нулю.

Можно выделить три типа задач, связанных с решением уравнением Шредингера: движение частицы в ограниченной области пространства, (частица находится в связанном состоянии); пространственно неограниченное движение во внешнем поле; решение нестационарного уравнения Шредингера, соответствующие процессам квантового перехода при наличии внешнего воздействия.

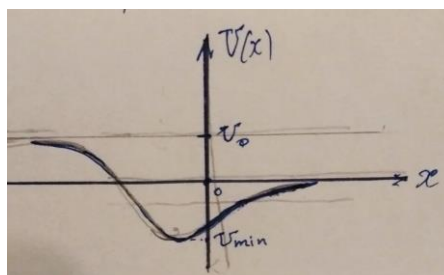
Считаем далее, что функция $U(x)$ стремится при $x \rightarrow \pm\infty$ к конечным пределам, причем (она отнюдь не должна быть монотонной).

В качестве начала отсчета $U(x)$ выберем предел $U(+\infty)$, т. е., положим $U(+\infty) = 0$, а предел $U(-\infty) = U_0 > 0$.

1⁰. Дискретный спектр лежит в области тех значений энергии, при которых частица не может уйти на бесконечность, значит, полная энергия частицы E должна быть отрицательной $E < 0$.

Однако, E в этом случае должна быть больше минимального значения потенциальной энергии $E > U_{\min}$, т.е. функция $U(x)$ должна иметь хотя бы один минимум с $U_{\min} < 0$.

Например,



2⁰. Если энергия частицы удовлетворяет условию

$$0 < E < U_{\min}, (*)$$

то ее спектр будет непрерывным, а движение частицы в соответствующих стационарных состояниях инфинитным, причем частица будет уходить в сторону $x = +\infty$.

При достаточно больших положительных значениях x в уравнении Шредингера (1) можно пренебречь $U(x)$:

$$\psi'' + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (2).$$

Уравнение (2) имеет действительные решения типа «стоячей» волны:

$$\psi = a \cos(kx + \varphi) \quad (3),$$

где a и φ постоянные, а «волновое число» $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

Формула (3) определяет асимптотический вид волновых функций на участке (*) непрерывного спектра (при $x \rightarrow +\infty$).

При больших отрицательных значениях x уравнение Шредингера есть

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) - [U_0(x) - E] \psi(x) = 0 \quad (4).$$

Решение (4) имеет вид

$$\psi(x) = C_1 e^{\kappa x} + C_2 e^{-\kappa x},$$

где $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}$

оставляя только ограниченное при $x \rightarrow -\infty$ решение, найдем

$$\psi(x) = b e^{\kappa x}, \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \quad (5)$$

Это - асимптотический вид волновой функции при $x \rightarrow -\infty$.

Следовательно, волновая функция экспоненциально затухает в глубь области, где $E < U_0$.

3⁰. В области $E > U_0$

спектр будет непрерывным, а движение инфинитным в обе стороны.

Асимптотический вид волновой функции при $x \rightarrow -\pm\infty$ есть

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (6).$$

Член с e^{ikx} соответствует частице, движущейся вправо, а член с e^{-ikx} частице, движущейся влево.

2. Частица в потенциальном «яме»

Пусть частица движется между двумя непроницаемыми стенками. Для простоты будем считать стенки бесконечно высокими, частица находится в потенциальной «яме» или «ящике» бесконечной глубины. Прямоугольная яма в общих чертах описывает системы в связанных состояниях.

Например, молекула газа в объеме резервуара, атом в молекуле, или протон в атоме водорода.

Функция $U(x)$ в такой модели имеет вид:

$$U(x) = 0, \forall x \in (-a, a); U(x) = \infty, \forall x \notin (-a, a),$$

Уравнение для функции состояния частицы внутри ямы

$$\psi''(x) + k^2\psi = 0 \quad (1),$$

где $k^2 = 2mE/\hbar^2$.

Граничные условия на поверхностях разрыва σ , где потенциал обращается в бесконечность (идеально твердые стенки), сводятся к требованию, чтобы на этих поверхностях волновая функция ψ обращалась в ноль, причем ее производные по нормали могут иметь скачок.

Внутри ямы частица свободна, решение уравнения (1) есть

$$\psi = C_1 \exp(ikx) + C_2 \exp(-ikx).$$

Граничные условия имеют вид:

$$\Psi(-a) = 0, \quad \Psi(a) = 0$$

Постоянные C_1 и C_2 определяются как решение системы однородных уравнений

$$C_1 \exp(-ika) + C_2 \exp(ika) = 0$$

$$C_1 \exp(ika) + C_2 \exp(-ika) = 0, \quad (2)$$

Решение системы (2) существует, если

$$\sin(2ka) = 0,$$

откуда $k_n = \frac{\pi n}{2a}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ (3)

Условие $n = 0$ приводит к не физическому решению $\psi_0(x) \equiv 0$.

Из (3) получаем возможные значения энергии частицы в «яме» E_n

$$E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m = \pi^2 \hbar^2 n^2 / 8ma^2, \quad (4)$$

Таким образом, для частицы возможны стационарные состояния, соответствующие дискретному спектру энергии, который определяется главным квантовым числом n .

Энергия оказывается квантованной величиной, причем квантование возникает как следствие условий, наложенных на функцию состояния, и граничных условий.

Несложно убедиться, исходя из (3), что

$$C_2 = (-1)^{n+1} C_1, \text{ то есть,}$$

$$C_2 = -C_1 \text{ при } n = 2k, \quad (5)$$

$$C_2 = C_1 \text{ при } n = 2k+1, \quad (6)$$

Обозначим решения в случае (5) $\psi_n^-(x)$ и $\psi_n^+(x)$ в случае (6) найдем

$$\psi_n^+(x) = C \cos(k_n x), \text{ где } n = 2k+1,$$

$$\psi_n^-(x) = C \sin(k_n x), \text{ где } n = 2k.$$

Постоянный множитель определим из условия нормировки волновых функций

$$\int_{-a}^{+a} |\psi_n^+(x)|^2 dx = 1,$$

$$\int_{-a}^{+a} |\psi_n^-(x)|^2 dx = 1$$

Окончательно, решения примут вид:

$$\psi_n^+ = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos(k_n x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi n x}{2a}\right), n = 2k+1, (7)$$

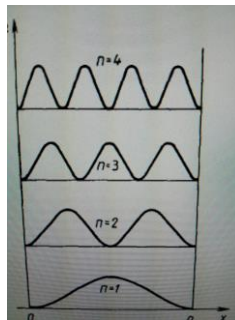
$$\psi_n^-(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sin(k_n x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sin\left(\frac{\pi n x}{2a}\right), n = 2k (8).$$

Волновые функции $\psi_n^+(x)$ не меняют знак при замене x на $(-x)$, поэтому говорят, что соответствующие им состояния обладают положительной четностью (+1). Функции состояния $\psi_n^-(x)$ при замене x на $(-x)$ меняют знак, таким состояниям приписывают отрицательную четность (-1).

Для замкнутой системы, как будет показано позднее, четность состояния сохраняется. Четность – это физическая величина, которая не имеет аналога в классической механике.

Точки, в которых функции состояний обращаются в ноль, называются узлами; точки, где они максимальны - пучностями.

Диаграммы плотности распределения вероятности при $n = 1, 2, 3, 4$ приведены ниже

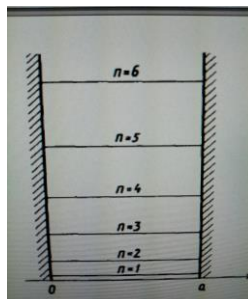


Плотность вероятности $|\psi(x)|^2$

С ростом квантового числа n и, соответственно, энергии состояния, увеличивается число узлов и пучностей, плотность распределения вероятности приближается к равномерному распределению, что соответствует классической частице.

Относительное увеличение энергии состояний убывает с ростом квантового числа

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} \approx \frac{1}{n}$$



Энергетическая диаграмма

В пределе получаем непрерывную последовательность уровней энергии (непрерывный спектр).

Заметим, что энергия основного состояния частицы в потенциальной яме **не** равна нулю.

Если умножим найденные решения (7), (8) на временной множитель $e^{-\frac{E_n t}{\hbar}}$, где $E_n = \pi^2 \hbar^2 n^2 / 8ma^2$, то получим стоячую волну, которая возникает в результате интерференции волн, отраженных от стенок.

Найдем вектор плотности потока вероятности

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

Пусть частица находится в состоянии с положительной четностью.

$$[\psi_n^+(x) \exp(-iE_n t)]' = -\frac{1}{\sqrt{a}} \frac{\pi n}{2a} \sin(\frac{\pi n x}{2a}) \exp(-iE_n t),$$

Решения стационарного уравнения Шредингера действительны

$$[\psi_n^+(x)]^* = \psi_n^+(x),$$

поэтому плотность потока вероятности $j = 0$, что вполне соответствует представлению о стоячей волне.

В случае *трехмерной потенциальной ямы* со значением $U(x, y, z)$, равным нулю внутри параллелепипеда со сторонами a, b, c и равным бесконечности внутри этого параллелепипеда стационарное уравнение

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(\vec{r})) \psi = 0$$

распадается на три независимых одномерных уравнения типа:

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

Следовательно, энергия будет определяться тремя квантовыми числами

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right), \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots \quad (9).$$

Соответствующая волновая функция будет иметь вид

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z),$$

где

$$\psi_1(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{\pi n_1 x}{a}, & n_1 = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n_1 x}{a}, & n_1 = 2, 4, 6, \dots \end{cases}.$$

Аналогичный вид имеют функции $\psi_{n_2}(y)$ и $\psi_{n_3}(z)$.

Из формулы (9) вытекает принципиально важное утверждение, соответствующее соотношению неопределенностей Гейзенберга. Чем меньше область пространства, в которой локализуется частица, тем выше ее энергия.

Лекция 5 (22)

3. Прямоугольный потенциальный барьер (ступенчатый потенциал)

Рассмотрим модель взаимодействия двух нуклонов*.

*нуклоны - общее название для **протонов и нейтронов**, составляющих атомное ядро. С точки зрения электромагнитного взаимодействия **протон и нейтрон** — разные частицы, так как **протон** электрически заряжен, а **нейтрон** — нет. Однако, с точки зрения сильного взаимодействия, которое является определяющим в масштабе атомных ядер, **эти** частицы неразличимы, поэтому и был введён термин **нуклон**, а **протон и нейтрон** стали рассматриваться как два различных состояния **нуклона***.

Взаимодействие двух протонов при $r > r_0 = (1,7)10^{-13}$ см (r_0 - радиус действия ядерных сил) определяется кулоновским отталкиванием. При $r < r_0$ основную роль играют ядерные силы (сильное взаимодействие), которое обуславливает притяжение нуклонов; на расстояниях $r < r_k = (0,3)10^{-13}$ см ядерное притяжение сменяется ядерным отталкиванием:

$U(r < r_k) \approx 200$ мэв $\approx (3,2)10^{-11}$ Дж; $U(r_0) \approx 25$ мэв $\approx (4)10^{-12}$ Дж.

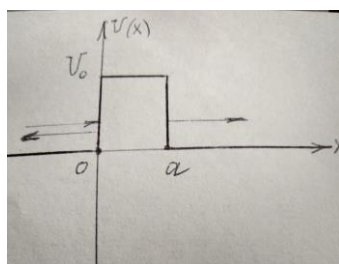
Если протону и нейтрону удастся сблизиться на расстояние, меньшее r_0 , преодолеть потенциальный барьер, они образуют связанную систему – ядро дейтерия.

** Дейтерий- тяжёлый водород, обозначается символами D и $2H$ — стабильный изотоп водорода с атомной массой, равной 2. Ядро (дейтрон) состоит из одного протона и одного нейтрона**

Связанному состоянию частицы соответствует рассмотренная выше модель потенциальной ямы.

Образованию ядра препятствует потенциальный барьер, одной из простейших одномерной моделей которого является «потенциальный барьер».

Предположим, что потенциал $U(x)$ имеет скачки в точках $x = 0$ и $x = a$ и обращается в ноль при $x \notin (0, a)$



$x < 0$ – область 1, $x > a$ – область 3, $0 < x < a$ – область 2

Естественно, что реальный потенциал не может иметь разрывов, но может очень быстро меняться вблизи определенных значений x .

Если интервалы, на которых происходят эти изменения малы по сравнению со всеми размерами, характерными для задачи, в частности, с длиной волны частицы, можно заменить реальный потенциал на прямоугольный.

Это приближение перестает быть справедливым для частиц очень высоких энергий, чья длина волны очень мала.

Замечание: поскольку сила, действующая на частицу, есть $-\frac{dU}{dx}$, то только в пограничных областях частица будет ускорять или замедлять свое движение.

Аналогия с волновой оптикой

В области, где $U(x) = \text{const}$, стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \quad (3.1)$$

Аналогичное уравнение существует в волновой оптике, если электромагнитная волна частоты Ω распространяется в прозрачной среде с постоянным показателем преломления n .

Напряженность электрического поля такой волны зависит только от одной переменной, имеет вид

$$E(\vec{r}, t) = \vec{e}E(x)e^{-i\Omega t},$$

где $\vec{e} \perp \vec{E}$, $|\vec{e}| = 1$,

и удовлетворяет уравнению

$$E'' + \frac{n^2\Omega^2}{c^2}E = 0 \quad (3.2)$$

Аналогия структуры уравнений (3.1) и (3.2) позволяет связать задачу квантовой механики для частицы в поле прямоугольного потенциала и задачу оптики, в которой исследуется распространение электромагнитной волны частоты Ω в среде с показателем преломления, испытывающем разрыв.

Из равенства

$$\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) = \frac{n^2\Omega^2}{c^2}$$

найдем связь между оптическими и механическими параметрами задачи

$$n(\Omega) = \frac{1}{\hbar\Omega} \sqrt{2m\epsilon^2(E - U)} \quad (3.3)$$

Если $E > U$, то область значений $n(\Omega)$ соответствует прозрачной среде, поскольку квадрат показателя преломления положителен и электромагнитная волна описывается членом вида e^{ikx} .

Если $E < U$, то квадрат показателя преломления отрицателен, решение пропорционально экспоненте $e^{-\rho x}$, то есть, волна является «проникающей».

Эта ситуация напоминает определенным образом проникновение электромагнитной волны в металл.

Таким образом, можно перенести известные выводы волновой оптики на рассматриваемую здесь задачу.

Падающая слева волна частично отразится от барьера и частично пройдет внутрь барьера. Прошедшая волна натолкнется на второй разрыв, и снова произойдет, многократно повторяясь, частичное прохождение и отражение. В оптике подобная задача решается методом многократных отражений.

Значительно более простой способ – это решение уравнения Шредингера для частицы, имеющей потенциальную энергию $U(x)$:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U = \text{const}, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases}$$

здесь a – ширина барьера.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + [E - U(x)]\psi(x) = 0$$

Стационарное уравнение Шредингера для частицы с потенциалом $U(x)$ имеет решения:

$$\psi_1 = C_1 \exp(ikx) + C_2 \exp(-ikx), \quad x < 0, \quad (1)$$

$$\psi_2 = C_3 \exp(iqx) + C_4 \exp(-iqx), \quad 0 < x < a, \quad (2)$$

$$\psi_3 = C_5 \exp(ikx) + C_6 \exp(-ikx), \quad x > a, \quad (3)$$

$$\text{здесь } k^2 = 2mE/\hbar^2,$$

$$q^2 = 2m(E - U)/\hbar^2.$$

На границах областей волновая функция и ее производная должны быть непрерывными (*)

$$\psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \quad (4)$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a), \quad \psi_2'(a) = \psi_3'(a), \quad (5)$$

Первое слагаемое в ψ_1 – соответствует волне, падающей на барьер, которая распространяется вдоль оси x в области 1, второе – волне, отраженной от барьера.

В области 3 первое слагаемое в ψ_3 связано с волной, прошедшей через барьер, а постоянная $C_6 = 0$, поскольку справа в 3 на барьер не падает никакая волна.

Несложно проверить, что для функции состояния, имеющей вид

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx},$$

плотность потока вероятности имеет вид

$$j = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \frac{d\psi}{dx}) = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) dx,$$

поэтому плотности потока вероятности падающей, прошедшей и отраженной волны равны, соответственно,

$$j_{\text{пад}} = \frac{\hbar k}{m} |C_1|^2, \quad j_{\text{прош}} = \frac{\hbar k}{m} |C_5|^2, \quad j_{\text{отр}} = \frac{\hbar k}{m} |C_2|^2.$$

Отношение плотности потока вероятности волны, прошедшей через барьер, к плотности потока вероятности волны, падающей на барьер слева, называется коэффициентом прохождения или *коэффициентом прозрачности барьера* P , аналогично для волны, отраженной от барьера вводится *коэффициент отражения* R .

$$P = j_{\text{прош}} / j_{\text{пад}}, \quad R = j_{\text{отр}} / j_{\text{пад}}$$

В силу непрерывности волновой функции и ее производной, плотность потока вероятности до барьера и после него должна быть одинаковой, поэтому

$$j_{\text{пад}} = j_{\text{прош}} + j_{\text{отр}}, \text{ следовательно,}$$

$$P + R = 1.$$

Подставляя решения (1), (2), (3) в граничные условия, разрешая их относительно C_1 и C_2 , получим

$$\begin{cases} C_1 + C_2 = C_3 + C_4 \\ C_1 - C_2 = \frac{q}{k}(C_3 - C_4) \\ C_3 e^{iqa} + C_4 e^{-iqa} = C_5 e^{ika} \\ C_3 e^{iqa} - C_4 e^{-iqa} = \frac{k}{q} C_5 e^{ika} \end{cases}$$

С помощью этих уравнений выразим коэффициенты C_1 и C_2 через C_5 :

$$C_1 = \frac{C_5}{4\theta} [(1 + \theta)^2 \exp\{i(k - q)a\} - (1 - \theta)^2 \exp\{i(k + q)a\}],$$

$$C_2 = \frac{C_5}{4\theta} (1 - \theta^2) [\exp\{i(k - q)a\} + \exp\{i(k + q)a\}],$$

где $\theta = q/k$.

Откуда

$$\frac{C_5}{C_1} = \frac{4kqe^{-ika}}{(k + q)^2 e^{-iqa} - (k - q)^2 e^{iqa}}.$$

Чтобы найти коэффициент прозрачности барьера P , определим знак q^2
 $q^2 = 2m(E - U)/\hbar^2$

а) Пусть энергия частицы $E < U$, тогда в интервале $(0, a)$ $q^2 < 0$.

В классическом случае такая частица не пройдет сквозь барьер.

Обозначим $q = (i \times s)$,

$$\text{где } s = \left[\frac{2m(U - E)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Коэффициент прозрачности в этом случае ($E < U$) равен

$$P = \frac{4k^2 s^2}{(k^2 - s^2)^2 sh^2 as + 4k^2 s^2 ch^2 as}, \quad (6)$$

Очевидно, что $P > 0$.

Таким образом, существует ненулевая вероятность прохождения частицы через потенциальный барьер, строго говоря, плотность потока вероятности за барьером (справа) не равна нулю, следовательно, часть энергии волны (частицы) проходит в область $x > a$.

В предположении $as \gg 1$,

$$\text{где } as = \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}} (U - E),$$

получим

$$P \approx e^{-2as} \frac{16sk}{s^2 + k^2} = P_0 e^{-2as} \quad (6.1).$$

Из (6.1) вытекает, что коэффициент прозрачности в этом случае резко уменьшается с ростом массы частицы.

При увеличении массы от электронной до протонной прозрачность уменьшается в 10^{18} раз.

б) Для энергий $E > U$ квадрат волнового числа q^2 положителен,

$$\frac{C_5}{C_1} = \frac{2kqe^{-ika}}{2kq \cos aq - i(k^2 + q^2) \sin aq}$$

и коэффициент поглощения P есть

$$P = \frac{4(kq)^2}{4(kq)^2 \cos^2 aq + (k^2 + q^2)^2 \sin^2 aq}.$$

Проанализируем поведение коэффициента отражения R

$$R = \frac{(k^2 - q^2)^2}{4k^2 q^2 \cos^2 aq + (k^2 + q^2)^2} \quad (7)$$

Коэффициент $R = 0$, только в случае $E = U$, т.е., барьер отсутствует.

Найдем значения энергии, при которых $R \approx 0$ и $P \approx 1$.

Очевидно, что знаменатель в (7) становится бесконечно большим при условии $\cos^2(a \times q) = 1 \rightarrow q_n = \pi n / a$,

здесь $q^2 = 2m(E - U)/\hbar^2$.

Следовательно,

$$E_n = U + \frac{\hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad (8), \text{ где } 1, 2, 3, 4 \dots$$

При таких значениях энергии (*энергия резонанса*) волна практически полностью проходит через барьер. Но в других случаях происходит отражение, хотя энергия частицы и больше «высоты» потенциального барьера.

(*) Поведение волновой функции в точках разрыва потенциальной энергии

Пусть $U(x)$ имеет разрыв в точке x_1 . Будем считать, что в ε -окрестности точки разрыва $U(x) = U_\varepsilon(x)$ непрерывная ограниченная функция.

Тогда, интегрируя стационарное уравнение Шредингера по симметричному интервалу $(-\varepsilon, +\varepsilon)$ около точки x_1 , получим

$$\psi'(x_1 + \varepsilon) - \psi'(x_1 - \varepsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_1 - \varepsilon}^{x_1 + \varepsilon} [U_\varepsilon(x) - E] \psi(x) dx$$

При стремлении ε к нулю правая часть равенства обращается в ноль, из чего следует непрерывность первой производной функции состояния в точке разрыва потенциала.

При этом вторая производная имеет в этой точке разрыв.

4. Свободная частица в ограниченном объеме пространства

4.1. Волновые функции, соответствующие состоянию свободного движения частицы, имеющей импульс $\bar{p} = \hbar \bar{k}$, являются решением стационарного уравнения Шредингера для случая $U(\bar{r}) = 0$.

$$\Delta \psi(\bar{r}) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(\bar{r}) = 0$$

Это уравнение имеет конечные во всем пространстве решения при любом положительном значении энергии E (включая ноль).

В качестве этих решений можно взять общие собственные функции операторов трех компонент импульса.

Полные волновые функции стационарных состояний будут тогда иметь вид

$$\psi(\bar{r}, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \bar{p}\bar{r})}, \quad A = \text{const} \quad (1),$$

здесь $E = p^2/2m$ (2)

Каждая функция (1) соответствует состоянию, в котором частица имеет определенный импульс $\mathbf{p}$ и энергию E .

Это есть плоская волна, распространяющаяся в направлении $\bar{r}$ и обладающая частотой $\frac{E}{\hbar}$ и длиной волны $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p}$.

Следовательно, движение свободной частицы описывается волновой функцией, соответствующей волне де Бройля этой частицы.

Энергетический спектр свободно движущейся частицы оказывается непрерывным, причем каждому положительному значению энергии соответствует бесконечное множество функций (1), отличающихся направлениями вектора импульса при одинаковой его абсолютной величине.

Волна распространяется с фазовой скоростью v_ϕ

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} \quad (3)$$

Значит, скорость частицы $v = p/m$ не совпадает с фазовой скоростью ее волны де Бройля.

Замечание

Волновые функции свободно движущейся частицы нельзя нормировать с помощью условия

$$\int |\psi(\bar{r}, t)|^2 d\bar{r} = 1.$$

Однако, можно обеспечить квадратичную интегрируемость волновых функций

$$\Psi_{\bar{p}}(\bar{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}\bar{r} - Et)} \quad (*),$$

если определить все функции внутри очень большого замкнутого объема, заданного в виде куба со стороной L . На поверхности куба волновые функции должны удовлетворять некоторым граничным условиям, причем при достаточно большом значении L (много большем 10^{-6} см) влияние граничных условий на характер движения частицы внутри куба объема L^3 будет очень малым. Поэтому граничные условия можно выбирать произвольно, в достаточно простом виде.

Часто в качестве граничных условий принимаются условия цикличности с периодом L , т.е.,

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (4)$$

Рассматривая состояния в момент времени $t = 0$, подставим (*) в (4) и найдем

$$A \exp\{i(k_1 L + k_2 L + k_3 L)\} = A,$$

$$L(k_1 + k_2 + k_3) = 2\pi n,$$

где n принадлежит множеству целых чисел Z .

Условия цикличности удовлетворяются, если нормированные на объем L^3 функции состояния имеют вид

$$\psi(\mathbf{r}) = L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (5),$$

$$k_1 = 2\pi n_1/L, \quad k_2 = 2\pi n_2/L, \quad k_3 = 2\pi n_3/L \quad (6)$$

здесь n_1, n_2, n_3 – любые целые числа.

Таким образом, введение циклических граничных условий приводит к тому, что волновой вектор $\mathbf{k}$ пробегает дискретный ряд значений, которые определяются условиями (6). Расстояние между двумя ближайшими значениями $\mathbf{k}$ стремится к 0 с ростом L , что соответствует случаю свободного движения частицы в пространстве.

В разделе о собственных значениях и собственных функциях оператора импульса будет рассмотрен вопрос о нормировании волновых функций свободно движущейся частицы с помощью обобщенных функций.

4.2. (тема для реферата, Балашов с.50)

Рассмотрим далее задачу о свободном движении частицы в следующей постановке: зададим волновую функцию частицы в начальный момент времени, а дальнейшая эволюция состояния определяется временным уравнением Шредингера (для простоты рассмотрим одномерный случай).

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t) \quad (1)$$

$$\psi(x, t=0) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2b^2}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} \quad (2)$$

Несложно проверить, что

$$\langle x \rangle(t=0) = x_0, \langle p \rangle(t=0) = p_0 \dots$$

Лекция 6-7 (22)

Математический аппарат квантовой механики

1. Пространство волновых функций частицы

Утверждение, что только квадратично интегрируемые функции описывают реальные состояния квантовых систем, является одним из исходных положений квантовой механики.

Однако в аппарате квантовой механики могут использоваться состояния, которым соответствуют функции не квадратично интегрируемые. Подобные состояния играют вспомогательную роль, а связь их с реальными состояниями в каждом случае выясняется специально.

Множество всех квадратично интегрируемых комплексных функций вещественных переменных представляет собой гильбертово пространство L_2 .

Основные принципы квантовой теории

1. Каждому состоянию квантовомеханической системы сопоставляется элемент (вектор) пространства L_2 .

Скалярное произведение в L_2 вводится следующим образом

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(\xi, t) \psi_2(\xi, t) d\xi \quad (1),$$

где ψ_1, ψ_2 - любые элементы L_2 ; * обозначает комплексное сопряжение.

Определение (1) удовлетворяет всем свойствам скалярного произведения, в частности

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*, \text{ откуда}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0.$$

Поэтому в L_2 вводится норма

$$\| \psi \| = +\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Напоминание 1:

пространство квадратично интегрируемых функций

В L_2 существуют полные ортонормированные наборы векторов $\{\varphi_i\}_1^\infty$, т.е.,

$$\text{а) } \langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik} \quad (2),$$

$$\text{б) из } \langle \psi | \varphi_i \rangle = 0 \rightarrow \psi = 0.$$

в) Любой полный ортонормированный набор векторов $\{\varphi_i\}_1^\infty$ в L_2 образует ортонормированный базис пространства:

любой вектор $\psi \in L_2$ можно однозначно представить в виде

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \varphi_k \quad (3),$$

$$\text{где } a_k = \langle \varphi_k | \psi \rangle \quad (4).$$

Разложение (3) означает выполнение соотношения

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\| \psi - \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k \right\| = 0, \quad (5).$$

Несложно убедиться, что условие (5) эквивалентно соотношению

$$\int |\psi(\xi)|^2 d\xi = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 \quad (7),$$

называемому *условием замкнутости*.

Условия (3) или (7) являются достаточными условиями полноты набора $\{\varphi_i\}_1^\infty$.

Соотношение (7) эквивалентно следующему

$$\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(\xi) \varphi_k^*(\xi') = \delta(\xi - \xi') \quad (8),$$

где $\delta(\xi - \xi')$ есть дельта-функция Дирака.

Действительно, пусть выполнено условие (8), тогда

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = \sum_{k=1}^{\infty} |\langle \varphi_k | \psi \rangle|^2 = \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') \right\} d\xi d\xi' = \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \delta(\xi - \xi') d\xi d\xi' = \int |\psi(\xi)|^2 d\xi$$

получаем, что из (8) следует (7).

Пусть выполнено (7), тогда

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = \sum_{k=1}^{\infty} |\langle \varphi_k | \psi \rangle|^2 = \int \psi(\xi) \psi^*(\xi') \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') \right\} d\xi d\xi' = \int |\psi(\xi)|^2 d\xi.$$

Из этого равенства следует, что

$$\sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k^*(\xi) \varphi_k(\xi') d\xi' = \delta(\xi - \xi').$$

2. Физические величины в квантовой механике

В квантовой механике постулируют следующие положения

Постулат 1. Каждой физической величине F сопоставляют некоторый линейный эрмитов оператор, $\hat{F}$ действующий в пространстве L_2 .

Явный вид операторов основных физических величин постулируют.

Физической величине G , которая является функцией другой физической величины F , сопоставляют оператор

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \{G(\hat{F}) + G(\hat{F})\}^+ (**),$$

знак $^+$ обозначает эрмитово сопряжение.

Напоминание 2:

эрмитовы операторы и некоторые их свойства

1. Пусть ψ_1 и ψ_2 – произвольные элементы в L_2 .

Оператор $\hat{F}^+$ называется (эрмитово) сопряженным к оператору $\hat{F}$, если выполняется равенство:

$$\langle \psi_1 | \hat{F} \psi_2 \rangle = \langle \hat{F}^+ \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (9);$$

скалярное произведение $\langle \psi_1 | \hat{F} \psi_2 \rangle$ во многих случаях принято обозначать $\langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle$,

$$\langle \psi_1 | \hat{F} \psi_2 \rangle \equiv \langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle.$$

Тогда условие сопряженности выглядит следующим образом

$$\langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{F}^+ | \psi_1 \rangle^* \quad (9.1).$$

Оператор $\hat{F}$ называется эрмитовым, или самосопряженным, если

$$\hat{F} = \hat{F}^+,$$

т.е., для любых ψ_1 и ψ_2 из L_2 справедливо

$$\langle \psi_1 | \hat{F} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{F} | \psi_1 \rangle^* \quad (10).$$

2. Дискретный спектр эрмитова оператора вещественный.

Действительно, пусть φ_n собственная функция эрмитова оператора $\hat{F}$, которая принадлежит собственному значению F_n :

$$\hat{F} \varphi_n = F_n \varphi_n, \varphi_n \neq 0 \rightarrow \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_n \rangle = F_n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle \rightarrow F_n = \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_n \rangle / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle,$$

для комплексно сопряженного собственного значения, с учетом эрмитовости оператора $\hat{F}$ получим $F_n^* = \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_n \rangle^* / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle^* = \langle \varphi_n | \hat{F} | \varphi_n \rangle / \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle$.

3. Несложно доказать, что собственные функции, принадлежащие различным собственным значениям, взаимно ортогональны

$$\langle \varphi_k | \varphi_j \rangle = \delta_{ki}.$$

Собственное значение, которому соответствует несколько линейно-независимых векторов $\varphi_{n\alpha}, \alpha = 1, 2, \dots, N$, называют *вырожденным*, число N - *кратностью* вырождения.

Совокупность всех ортонормированных собственных векторов эрмитова оператора с чисто дискретным спектром образует полный набор в L_2 , т.е. является ортонормированным базисом в этом пространстве.

4. Если уравнению

$$\hat{F}\psi = f\psi$$

удовлетворяет ограниченная функция $\chi_f(\xi)$, не принадлежащая L_2 ,

$$\hat{F}\chi_f = f\chi_f$$

то в этом случае число f принадлежит *непрерывному* спектру оператора $\hat{F}$.

Следует заметить, что состояния $\chi_f(\xi)$, имеющие определенные значения физической величины f , соответствующие непрерывному спектру оператора $\hat{F}$, не могут быть осуществлены. Практически можно добиться того, чтобы система находилась в состоянии, в котором значения физической величины лежат достаточно близко к f .

Соответствующая функция χ_f называется обобщенной собственной функцией, или функцией непрерывного спектра.

Показано, что обобщенные собственные функции эрмитова оператора можно считать удовлетворяющими условию

$$\int \chi_f^*(\xi) \chi_{f'}(\xi) d\xi = \delta(f - f'),$$

причем

$$\langle \varphi_n | \chi_f \rangle = 0.$$

Существенной особенностью оператора физической величины по сравнению с произвольным эрмитовым оператором является то, что множество всех его собственных функций $\{\varphi_n\}$ и обобщенных собственных функций $\{\chi_f\}$ удовлетворяет условию:

$$\sum_{\{F_n\}} \varphi_n(\xi) \varphi_n^*(\xi') + \int df \chi_f(\xi) \chi_f^*(\xi') = \delta(\xi - \xi'),$$

которое является критерием полноты набора векторов $\{\varphi_n\}$ и $\{\chi_f\}$ в L_2 .

Любую функцию $\psi \in L_2$ можно однозначно представить в виде

$$\psi(\xi) = \sum_{\{F_n\}} a_n \varphi_n(\xi) + \int df a_f \chi_f(\xi),$$

причем в силу ортонормированности

$$a_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle \text{ и } a_f = \langle \chi_f | \psi \rangle,$$

кроме того.

$$\sum_{\{F_n\}} |a_n|^2 + \int df |a_f|^2 = 1.$$

5. Коммутатор, квантовые скобки Пуассона

i) Оператор, сопряженный произведению эрмитовых операторов, равен произведению этих операторов, взятому в обратном порядке

$$(\hat{F}\hat{G})^+ = \hat{G}\hat{F}.$$

ii) Коммутатор операторов F и $\hat{G}$ обозначается $[F, G]$ и равен, по определению,

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$$

Коммутатор эрмитовых операторов является антиэрмитовым, т.е. таким, для которого эрмитово сопряженный оператор равен, самому оператору, взятому с обратным знаком.

Введем оператор $\hat{A}$: $\hat{A} = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$, тогда

$$\hat{A}^+ \equiv (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+ - (\hat{G}\hat{F})^+ = \hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G} = -\hat{A},$$

Предложенный Дираком оператор,

$$[\hat{F}\hat{G}] = \frac{i}{\hbar}(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}),$$

называется квантовыми скобками Пуассона.

Постулат 2. Физическая величина F в любом состоянии может принимать только те значения, которые принадлежат спектру ее оператора $\hat{F}$.

В общем случае спектр оператора представляет собой совокупность дискретного (точечного) спектра $F_1, F_2, \dots, F_n, \dots$ и непрерывного спектра $\{f\}$.

Каждое значение физической величины представлено в состоянии $\psi(\xi, t)$ с некоторой вероятностью, вообще говоря, меняющейся со временем.

Пусть $\rho(F_n)$ - вероятность того, что в состоянии $\psi(\xi, t)$ в момент времени t физическая величина F имеет значение F_n ; пусть $\rho(f)$ - соответствующая плотность вероятности в точке f непрерывного спектра.

Совокупность значений $\rho(F_n)$ и $\rho(f)$ является распределением физической величины в состоянии $\psi(\xi, t)$.

Очевидно, что это распределение удовлетворяет условию

$$\sum_n \rho(F_n) + \int \rho(f) df = 1 \quad (11).$$

Математическое ожидание распределения $\bar{F}$, т.е. среднее значение физической величины в состоянии $\psi(\xi, t)$ определяют в такой вероятностной модели следующим образом:

$$\bar{F} = \sum_n F_n \rho(F_n) + \int f \rho(f) df \quad (12).$$

Дисперсия (квадрат стандартного отклонения от среднего физической величины F) есть

$$\sigma_F^2 = \sum_n (F_n - \bar{F})^2 \rho(F_n) + \int (f - \bar{F})^2 \rho(f) df \quad (13).$$

Распределение, и его моменты с течением времени, вообще говоря, изменяются.

Постулат 3. Среднее значение физической величины $\bar{F}$ в состоянии $\psi(\xi, t)$ вычисляют по формуле

$$\bar{F} = \frac{\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (14)$$

Если волновая функция нормирована на единицу, то

$$\bar{F} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle \quad (14.1).$$

Из этих соотношений следует, что зависимость среднего значения $\bar{F}$ от времени определяется временной зависимостью волновой функции и оператора физической величины.

Из постулата 3 следует, что среднее значение физической величины $\bar{F}$ вещественно $(\bar{F})^* = \bar{F}$.

i) Найдем, как меняются средние значения физической величины F в произвольных состояниях, при условии, что функция состояния ψ определяется уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi,$$

тогда

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \left\{ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{F} \psi + \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi + \psi^* \hat{F} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right\} d\xi = \int \left\{ \psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \psi + \frac{i}{\hbar} \hat{H}^* \psi^* \hat{F} \psi - \frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{F} \hat{H} \psi \right\} d\xi,$$

с учетом того, что оператор $\hat{H}$, как будет показано ниже, эрмитов, найдем

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \{ \hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H} \} \right) \psi d\xi = \int \psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}] \right) \psi d\xi \quad (14.2)$$

Введем оператор дифференцирования по времени $\frac{d\hat{F}}{dt}$, определяемый соотношением:

$$\frac{d\bar{F}}{dt} = \int \psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \psi d\xi$$

и получим операторное равенство:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}] \quad (14.3).$$

Уравнения (14.2) и (14.3) позволяют найти изменение со временем средних значений физических и поэтому называются **квантовыми уравнениями движения**.

Из (14.3) вытекает, что если оператор $\hat{F}$ явно не зависит от времени и коммутирует с гамильтоновским оператором $\hat{H}$, то среднее значение наблюдаемой F не изменяется с течением времени.

Такая величина является интегралом квантовых уравнений движения.

ii) Подставляя в (14.1) разложение волновой функции по полному набору собственных функции оператора физической величины F , получим

$$\bar{F} = \sum_{\{F_n\}} F_n |a_n|^2 + \int f |a_f|^2 df \quad (15).$$

Из (15) следует, что, если F_n невырожденное собственное значение, вероятность того, что в результате измерения физической величины F в состоянии

$\psi(\xi, t)$ будет получено значение F_n , есть

$$\rho(F_n) = |a_n|^2.$$

Аналогично для непрерывного спектра

$|a_f|^2 df$ - вероятность того, что в результате измерения физической величины F в состоянии $\psi(\xi, t)$ ее значение будет находиться в интервале точки непрерывного спектра f .

Полный набор наблюдаемых (физических величин) соответствует такой совокупности коммутирующих между собой операторов, что совокупность их собственных значений полностью задает вектор состояния.

Поэтому, если наблюдаемые имеют одновременно определенные значения, то их операторы коммутируют.

Действительно, если в состоянии $\psi = \psi_{nm}$ наблюдаемые G и F имеют значения g_n и f_m соответственно, тогда

$$\hat{G}(\hat{F} \psi_{nm}) = \hat{G}(f_m \psi_{nm}) = f_m(\hat{G} \psi_{nm}) = f_m g_n \psi_{nm},$$

И аналогично для перестановки операторов.

3. Простейшие операторы квантовой механики, перестановочные соотношения.

Возникает вопрос, какими физическими и математическими соображениями следует руководствоваться, чтобы найти операторы, соответствующие физическим величинам.

3.1. Симметрия и законы сохранения

Однородность времени означает, что законы природы со временем не изменяются.

Физические величины однородных по времени систем зависят не от t , а от Δt . Это одна из причин закона сохранения энергии.

Однородность пространства означает, что законы природы не зависят от координаты.

Физические величины однородных в пространстве систем не изменяются при перемещении из $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \Delta \vec{r}$ (при поступательном движении). Это одна из причин закона сохранения импульса.

Изотропия пространства – равноценность направлений в пространстве.

Следствием пространственной изотропии является закон сохранения момента импульса.

Теорема Нетер

Каждой симметрии физической системы соответствует некоторый закон сохранения. Инвариантность интеграла действия в теории поля относительно постоянной группы преобразований с n параметрами имеет как следствие n законов сохранения.

Естественно потребовать, чтобы спектр собственных значений оператора совпадал с совокупностью наблюдаемых значений физической величины.

Кроме того, соотношения между операторами должны правильно передавать соотношения между физическими величинами.

Приведем таблицу простейших квантовомеханических операторов

Физическая величина	Оператор
Координата: $\mathbf{r}$, (x, y, z)	$\mathbf{r}$, (x, y, z)
Импульс: $\mathbf{p}$, (p _x , p _y , p _z)	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$, $(-i\hbar \partial/\partial x, -i\hbar \partial/\partial y, -i\hbar \partial/\partial z)$

Момент количества движения

(угловой момент): $\mathbf{L} = [\mathbf{r}, \mathbf{p}]$

$L_x = x p_z - z p_y$, $L_y = z p_x - x p_z$, $L_z = x p_y - y p_x$

Энергия в нерелятивистском приближении

$E = p^2/2m + U(\mathbf{r})$

$$\hat{L} = -i\hbar[\vec{r}, \vec{\nabla}],$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar(y\partial/\partial z - z\partial/\partial y), \hat{L}_y = -i\hbar(z\partial/\partial x - x\partial/\partial z)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$$

Гамильтоновский оператор, гамильтониан

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

Позднее будет обоснован вид основных операторов.

Найдем выражения квантовых скобок Пуассона для операторов проекций координаты x_k и импульса $\hat{p}_k$, где $k = 1, 2, 3$.

$$1) [x_i, x_k] = [p_i, p_k] = 0,$$

таким образом, возможно одновременное измерение как всех координат квантового объекта (определение его положения в пространстве), так и одновременное измерение всех проекций его импульса.

$$2) [p_i, x_k] = \delta_{ik},$$

из последнего равенства следует невозможность измерить одновременно координаты частицы при движении вдоль некоторого направления и проекции ее импульса в этом направлении.

Перестановочные соотношения для оператора момента имеют вид:

$$3) [\hat{L}_i, x_j] = -e_{ijk} x_k$$

$$4) [\hat{L}_i, \hat{p}_j] = -e_{ijk} \hat{p}_k$$

$$5) [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = -e_{ijk} \hat{L}_k$$

Здесь e_{ijk} - единичный антисимметричный тензор третьего ранга^(*). В правой части равенств по повторяющимся индексам подразумевается суммирование.

Рассмотрим квантовые уравнения движения для операторов координаты

и импульса в одномерном случае, когда оператор энергии $\hat{H}$ не зависит явно от времени

$$\frac{dx}{dt} = [\hat{H}, x] \quad (1)$$

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = [\hat{H}, \hat{p}] \quad (2)$$

Эти уравнения являются операторными аналогами классических уравнений Гамильтона и называются квантовыми уравнениями Гамильтона.

Найдем выражения для квантовых скобок Пуассона, входящих в (1) и (2).

$$[\hat{H}, x] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U, x \right] = \frac{i}{\hbar} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right\} x - x \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U \right\}.$$

Поскольку

$$[\hat{A}^2, \hat{B}] = \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} \quad (**),$$

то с учетом перестановочных соотношений операторов импульса и координаты

$[p_x, x] = 1$, получим

$$[\hat{H}, x] = \frac{1}{2m} \{ \hat{p}[\hat{p}, x] - [\hat{p}, x]\hat{p} \} = \frac{\hat{p}}{2m} + \frac{\hat{p}}{2m} = \frac{\hat{p}}{m}.$$

Применяя соотношение (**), можно показать также, что $[\hat{H}, \hat{p}] = -\frac{\partial U}{\partial x}$.

Подставим найденные коммутаторы в (1) и (2)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\hat{p}}{m} \quad (3)$$

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (4).$$

Операторные равенства (3) и (4) по форме полностью совпадают с уравнениями классической механики.

Если взять производную по времени от правой и левой части равенства (3) и воспользоваться (4), найдем

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{d\hat{p}}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial x}, \text{ откуда}$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (6).$$

Из операторного равенства (6) следует равенство средних значений координаты и градиента потенциальной энергии:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int \psi^* x \psi dx = - \int \psi^* \frac{\partial U}{\partial x} \psi dx.$$

4. Инвариантность гамильтониана относительно преобразований переноса и поворота; преобразование инверсии и четность состояния

Физическое пространство обладает свойствами однородности и изотропии. Другими словами, все положения системы как целого в пространстве эквивалентны (однородность), все направления в пространстве также эквивалентны (изотропия).

1. Значит, гамильтоновский оператор квантовой системы не должен измениться при параллельном переносе системы на произвольное расстояние.

Достаточно потребовать выполнения этого условия для произвольного бесконечно малого смещения всех частиц на некоторое $\delta \mathbf{r}$.

Каждая частица системы (с номером α) переходит из точки $\mathbf{r}_\alpha$ в точку $\mathbf{r}_\alpha + \delta \mathbf{r}$.

Произвольная функция координат $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ с учетом малости $\delta \mathbf{r}$ переходит в функцию

$$\psi(\vec{r}_1 + \delta \vec{r}, \vec{r}_2 + \delta \vec{r}, \dots) = \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots) + (\delta \vec{r}, \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha} \psi) = (1 + \delta \vec{r} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}) \psi,$$

здесь $\vec{\nabla}_{\alpha}$ - вектор с координатами $(\partial/\partial x_{\alpha}, \partial/\partial y_{\alpha}, \partial/\partial z_{\alpha})$,

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots).$$

Утверждение, что некоторое преобразование (обозначим оператор преобразования $\hat{S}$) не меняет гамильтониан, означает, что если это преобразование произвести над функцией $\hat{H}\psi$, то результат будет таким же, как если бы его произвести сначала над функцией ψ , а затем применить к ней оператор $\hat{H}$,

$$\hat{S}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{S}\psi) \rightarrow [\hat{S}, \hat{H}] = 0,$$

$$\text{где } \hat{S} = 1 + (\delta \vec{r} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}).$$

Вычислим коммутатор $\hat{S}\hat{H} - \hat{H}\hat{S}$ с учетом того, что оператор координаты коммутирует с любым оператором.

Найдем

$$(1 + \delta\vec{r} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha})\hat{H} - \hat{H}(1 + \delta\vec{r} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}) = (\delta\vec{r} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha})\hat{H} - \delta\vec{r}(\hat{H} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}) = \delta\vec{r}(\sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}\hat{H} - \hat{H} \sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}) = 0$$

Из последнего выражения следует, что оператор $\sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}$ коммутирует с $\hat{H}$.

Поскольку оператор преобразования $\hat{S}$ явно не зависит от времени, то в силу квантовых уравнений движения физическая величина, соответствующая этому оператору, в среднем сохраняется. В классической механике физическая величина, которая сохраняется для замкнутой системы вследствие однородности пространства, называется импульсом. Отсюда вытекает, что с точностью до константы оператору импульса системы частиц соответствует оператор $\sum_{\alpha} \vec{\nabla}_{\alpha}$.

Здесь каждый член суммы равен импульсу одной частицы. Коэффициент пропорциональности может быть найден с помощью предельного перехода к классической механике.

2. Опираясь на неизменяемость (инвариантность) гамильтониана при повороте системы как целого на произвольный угол вокруг произвольной оси, можно с точностью до постоянной найти оператор углового момента. Введем вектор бесконечно малого поворота $\delta\vec{\varphi}$, величина которого равна углу поворота $\delta\varphi$, а направление совпадает с направлением оси вращения, тогда изменение $\delta\mathbf{r}_{\alpha}$ радиус – вектора $\mathbf{r}_{\alpha}$ частицы с номером α равно

$$\delta\vec{r}_{\alpha} = \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_{\alpha}.$$

При подобном преобразовании любую функцию координат $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ можно разложить в ряд по степеням, оставляя первый порядок по $\delta\varphi$,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) + \sum_{\alpha} (\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_{\alpha}) \vec{\nabla}_{\alpha} \psi = \{1 + \delta\vec{\varphi} \sum_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha} \times \vec{\nabla}_{\alpha})\} \psi,$$

здесь использовано свойство смешанного произведения, из которого следует, что

$$\sum_{\alpha} (\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_{\alpha}) \vec{\nabla}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \delta\varphi (\vec{r}_{\alpha} \times \vec{\nabla}_{\alpha}).$$

Выражение

$$1 + \delta\vec{\varphi} \sum_{\alpha} (\vec{r}_{\alpha} \times \vec{\nabla}_{\alpha})$$

можно рассматривать как «оператор бесконечно малого поворота». Бесконечно-малый поворот не меняет гамильтониан системы, поэтому его оператор коммутирует с оператором $\hat{H}$

Поскольку оператор умножения на единицу коммутирует с любым оператором, а угол $\delta\varphi$ - постоянный множитель, то условие коммутирования приводит к операторному соотношению:

$$(\sum_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \times \vec{\nabla}_{\alpha})\hat{H} - \hat{H}(\sum_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \times \vec{\nabla}_{\alpha}) = 0,$$

Следовательно, среднее значение физической величины, соответствующей оператору

$$\sum \vec{r}_\alpha \times \vec{\nabla}_\alpha,$$

сохраняется. Физическая величина, инвариантность которой следует из свойства изотропии пространства, называется моментом импульса системы.

Значит, оператор $\sum \vec{r}_\alpha \times \vec{\nabla}_\alpha$ с точностью до постоянного множителя соответствует полному угловому моменту системы, а каждое слагаемое – моменту отдельной частицы. При выборе постоянного множителя следует учесть, что оператор физической величины должен быть самосопряженным.

3. Наряду с непрерывными преобразованиями в квантовой механике рассматривают и дискретные, одним из которых является преобразование инверсии (пространственного отражения), т.е., одновременной изменения знака всех пространственных координат. При преобразовании инверсии правая тройка векторов переходит в левую.

Гамильтониан замкнутой системы, в которой действуют электромагнитные или ядерные силы, не изменяется при преобразовании инверсии так же, как для системы, находящейся в центрально-симметричном внешнем поле, если центр инверсии помещен в центр поля.

Обозначим оператор инверсии $\hat{P}$. Тогда симметрия между правым и левым означает, что

$$\hat{P}\hat{H} - \hat{H}\hat{P} = 0$$

Действие оператора $\hat{P}$ на функцию состояния сводится к замене знака

$$\hat{P}\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}).$$

Нетрудно получить собственные значения оператора инверсии:

Обозначим собственные значения оператора $\hat{P}$ и решим уравнение

$$\hat{P}\psi(\vec{r}) = p\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

Применим к обеим частям (1) преобразование инверсии и учтем, что двукратная инверсия является тождественным преобразованием

$$\hat{P}(\hat{P}\psi(\vec{r})) = p^2\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$$

Следовательно, $p^2 = 1 \rightarrow p = +1, -1$

$$\psi(\vec{r}) = \pm \psi(-\vec{r}) \quad (2)$$

Таким образом, функции состояния, соответствующие определенным значениям оператора $\hat{P}$ можно разделить на два класса

1) четные состояния (с положительной четностью), которые не меняют знак при инверсии

$$\hat{P}\psi_{(+)}(\vec{r}) = \psi_{(+)}(-\vec{r})$$

2) нечетные (с отрицательной четностью), изменяющие при инверсии знак на противоположный

$$\hat{P}\psi_{(-)}(\vec{r}) = -\psi_{(-)}(-\vec{r})$$

Вследствие коммутации оператора инверсии с гамильтонианом четность состояния замкнутой квантовой системы является интегралом уравнений движения, т.е., выполняется закон сохранения четности.

Экспериментально было установлено, что при электромагнитных и ядерных взаимодействиях закон сохранения четности выполняется с большой точностью. Однако, в слабых взаимодействиях (характерный радиус взаимодействия $2 \cdot 10^{-18}$ м), таких как β -распад атомных ядер и слабый распад элементарных частиц, закон сохранения четности нарушается.

функции, зависящие от координат (*координатное представление*).

В ряде случаев состояние квантовой системы может быть таким, что не имеют определенного значения все или некоторая часть независимых физических величин, необходимых для определения состояния. Таково, например, состояние свободного движения частицы, описываемое волновой функцией в виде волнового пакета (3,2). В этом состоянии $p_x = p_y = 0$, однако p_z не имеет определенного значения. В общем случае волновые функции таких состояний могут быть представлены в виде суперпозиции собственных функций некоторых операторов

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n + \int a_F \psi_F dF. \quad (12,1)$$

Если состояние системы определяется только тремя степенями свободы, то волновая функция будет зависеть только от радиуса-вектора $\mathbf{r}$. В этом случае волновая функция может быть определена через измерения плотности вероятности в каждой точке пространства с точностью до фазового множителя, модуль которого равен единице. Действительно, поскольку

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

то

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\alpha(\mathbf{r})} \sqrt{\rho(\mathbf{r})},$$

где $\alpha(\mathbf{r})$ — произвольная действительная функция $\mathbf{r}$.

Состояния квантовой системы, описываемые волновой функцией, называются *чистыми состояниями*. Они соответствуют максимально полным сведениям о квантовой системе.

Наконец, в квантовой механике возможны и такие состояния, которым нельзя сопоставить никакой волновой функции. Примером таких состояний могут быть состояния, задаваемые набором чисел $|a_n|^2$ и $|a_F|^2$, т. е. вероятностями состояний с определенными значениями соответствующих физических величин F . В этом случае нельзя построить функции ψ по типу (12,1), так как знание квадратов модулей коэффициентов a_n и a_F не дает фазовых соотношений между различными собственными функциями ψ_n , которые существенны в определении функции (12,1). Состояния, которым нельзя сопоставить волновую функцию, называют *смешанными состояниями*. В § 14 мы рассмотрим способы исследования смешанных состояний, базирующихся на введении *матрицы плотности*, которая позволяет вычислять средние значения и вероятности различных значений физических величин, характеризующих систему. В этой книге мы будем исследовать главным образом чистые состояния, т. е. состояния, ко-

Лекция 8 (22)

Собственные функции и собственные значения операторов физических величин

Собственные функции и собственные значения оператора импульса

1. Импульсное распределение

Пусть $\psi(\vec{r}, t)$ вектор некоторого состояния частицы., который однозначно определяет плотность распределения координаты частицы в любой момент времени:

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1).$$

Какая информация о других физических величинах доступна в этом состоянии?

Из соотношения неопределенностей для координаты и импульса видно, что не существует состояний, в которых неопределенности координаты и импульса были бы одновременно сколь угодно малыми. Этот же вывод следует из того факта, что операторы координаты и импульса не коммутируют. Значит, невозможно ввести понятие совместного распределения $\vec{r}, \vec{p}$.

Координатное распределение дается формулой (1), найдем распределение по импульсу в том же состоянии.

Поскольку состояний с определенным значением импульса в этом состоянии не существует, можно утверждать, что дискретный спектр оператора импульса пуст, и для нахождения непрерывного спектра и обобщенных собственных функций необходимо в соответствии с

$$\hat{F}\chi_f = f\chi_f \quad (2),$$

найти все решения уравнения

$$\hat{p}\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \vec{p}\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \quad (3),$$

где

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

При любом вещественном значении $\vec{p}$ это уравнение имеет только одно решение

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = Ce^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \quad (4),$$

где C – произвольная постоянная.

Следовательно, спектр оператора импульса занимает всю вещественную ось. Функция (4) не является квадратично интегрируемой, причем

$$|\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = |C|^2 \quad (5).$$

Равенство (5) представляет бессмысленный с физической точки зрения результат (постоянство плотности вероятности найти частицу в окрестности любой точки пространства).

Тем не менее, совокупность функций $\{\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\}$ при всевозможных значениях $\vec{p}$ суть полный набор, по которому можно разложить произвольную квадратично интегрируемую функцию.

Для определения нормировочной постоянной C используется *критерий полноты*:

$$\sum_{\{F_n\}} \varphi_n(\xi) \varphi_n^*(\xi') + \int df \chi_f(\xi) \chi_f^*(\xi') = \delta(\xi - \xi').$$

$$\int \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) \psi_{\vec{p}}^*(\vec{r}') d\vec{p} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (6).$$

После подстановки (4) в (6) получим

$$|C|^2 \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \vec{p}(\vec{r} - \vec{r}')\right\} d\vec{p} = \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Для дельта-функции Дирака справедливо представление:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi\hbar)^{-3} \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \vec{p}(\vec{r} - \vec{r}')\right\} d\vec{p},$$

поэтому

$$C = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}}.$$

Итак, обобщенная собственная функция оператора импульса частицы имеет вид:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \quad (7).$$

Напоминание:

$$\delta(x) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \nu x}{x},$$

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos kx dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} dk.$$

Второе равенство представляет собой разложение дельта-функции в интеграл Фурье, причем все коэффициенты

Фурье постоянны и равны $\frac{1}{2\pi}$ (Д. Иваненко, А. Соколов «Классическая теория поля»).

Обобщенные собственные функции $\{\psi_{\vec{p}}(\vec{r})\}$ позволяют найти распределение импульса частицы, находящейся в любом состоянии $\psi(\vec{r}, t)$.

Плотность распределения импульса в любом состоянии $\psi(\vec{r}, t)$ есть

$$\rho(\vec{p}, t) = |a(\vec{p}, t)|^2,$$

где

$$a(\vec{p}, t) = \langle \chi_{\vec{p}} | \psi \rangle = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p}\vec{r}} d\vec{r} \quad (8).$$

Функцию (8) можно по аналогии волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$, которую называют амплитудой координатного распределения, назвать амплитудой импульсного распределения.

Задача: доказать что распределения импульса нормировано на единицу.

2. Свободная частица

2.1. В классической механике частица в отсутствии внешних воздействий движется по прямой с постоянной скоростью.

Движение квантовой частицы описывается уравнением Шредингера с гамильтонианом, который является оператором кинетической энергии частицы

$$\hat{H}_0 = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \nabla^2 \quad (1),$$

здесь и далее через μ обозначается масса частицы.

Рассмотрим *стационарное* уравнение Шредингера для свободной частицы

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2\psi_E(\vec{r})=E\psi_E(\vec{r}) \quad (2)$$

и определим предварительно возможные интегралы движения, исходя из вида оператора соответствующей физической величины и его коммутатора с гамильтонианом $\hat{H}_0$.

Легко проверить, что компоненты импульса, компоненты углового момента, и его квадрат коммутируют с гамильтонианом:

$$[\hat{p}_k, \hat{H}_0] = [\hat{L}_k, \hat{H}_0] = [\hat{L}^2, \hat{H}_0] = 0, \text{ где } k = 1, 2, 3.$$

Значит, *каждая из этих физических величин сохраняется при свободном движении частицы.*

Коммутативность некоторого оператора с гамильтонианом означает наличие у этого оператора и гамильтониана общего полного набора собственных функций и обобщенных собственных функций.

Однако, не все эти операторы $\hat{p}, \hat{L}, \hat{L}^2$ коммутируют друг с другом

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_k] \neq 0, i \neq k \text{ и } [\hat{p}_i, \hat{L}^2] \neq 0,$$

поэтому не существует совместного распределения физических величин $E, \vec{p}, \vec{L}$ или $E, \vec{L}^2, \vec{p}$.

Напротив, для таких физических величин как $E, \vec{L}^2, L_k$ существует общий полный набор собственных состояний, при этом они не являются собственными состояниями оператора импульса.

2.2. Найдем общие собственные функции $\hat{H}_0$ и $\hat{p}$; они одновременно должны удовлетворять следующим уравнениям:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla^2\psi_{E,\vec{p}}(\vec{r})=E\psi_{E,\vec{p}}(\vec{r}) \quad (3)$$

$$-i\hbar\vec{\nabla}\psi_{E,\vec{p}}=\vec{p}\psi_{E,\vec{p}} \quad (4),$$

где E и $\vec{p}=(p_x, p_y, p_z)$ собственные значения (точки спектров) операторов энергии и импульса.

Решение уравнения (4) согласно (7, п.1)

$$\psi_{E,\vec{p}}(\vec{r})=(2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}}e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \quad (5).$$

Функция (5) также является решением уравнения (3), если положить

$$E=\frac{p^2}{2\mu} \quad (6).$$

Следовательно, общее решение уравнений (3) и (4) определяется формулой (5) и существует при любом значении $\vec{p}$, значение энергии при этом однозначно определяется классическим соотношением между энергией и импульсом свободной частицы в классическом случае.

Поскольку энергия и импульс не являются независимыми величинами, то одним из возможных полных наборов физических величин для свободной частицы служит совокупность трех компонентов импульса (p_x, p_y, p_z) .

Далее будем обозначать $\psi_{E,\vec{p}}(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{p}}(\vec{r})$, поскольку индекс E избыточен.

В итоге, решения системы уравнений (3) и (4) суть не квадратично интегрируемые функции, дискретный спектр операторов энергии и импульса пуст, не существует ни одного состояния свободного движения, в котором энергия и импульс имели бы определенные значения. Иными словами, *стационарных состояний свободного движения нет*.

Подставим (5) в уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (7)$$

и получим решение временного уравнения Шредингера

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (8).$$

Если обозначить

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

то (8) примет вид

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = C e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (9).$$

В классической физике подобная функция описывает монохроматическую плоскую волну, распространяющуюся в направлении волнового вектора $\vec{k}$. По аналогии, функцию (8), соответствующую распространению свободной частицы, также называют плоской волной, а величины $\vec{k}$ и ω – волновым вектором и частотой этой плоской волны (волны де Бройля).

2.3. Свободная частица в ограниченном объеме пространства

Однако, можно обеспечить квадратичную интегрируемость волновых функций

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (*),$$

если определить все функции внутри очень большого замкнутого объема, заданного в виде куба со стороной L . На поверхности куба волновые функции должны удовлетворять некоторым граничным условиям, причем при достаточно большом значении L (много большем 10^{-6} см) влияние граничных условий на характер движения частицы внутри куба объема L^3 будет очень малым. Поэтому граничные условия можно выбирать произвольно, в достаточно простом виде.

Часто в качестве граничных условий принимаются условия цикличности с периодом L , т.е.,

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (1)$$

Рассматривая состояния в момент времени $t = 0$, подставим (*) в (1) и найдем

$$A \exp\{i(k_1 L + k_2 L + k_3 L)\} = A,$$

$$L(k_1 + k_2 + k_3) = 2\pi n ,$$

где n принадлежит множеству целых чисел Z .

Условия цикличности удовлетворяются, если нормированные на объем L^3 функции состояния имеют вид

$$\psi(\mathbf{r}) = L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2),$$

$$k_1 = 2\pi n_1 / L, \quad k_2 = 2\pi n_2 / L, \quad k_3 = 2\pi n_3 / L \quad (3)$$

здесь n_1, n_2, n_3 – любые целые числа.

Таким образом, введение циклических граничных условий приводит к тому, что волновой вектор $\mathbf{k}$ пробегает дискретный ряд значений, которые определяются условиями (3). Расстояние между двумя ближайшими значениями k стремится к 0 с ростом L , что соответствует случаю свободного движения частицы в пространстве.

Собственные значения и собственные функции оператора проекции углового момента L_3

Рассмотрим, для определенности, проекцию момента количества движения на ось x_3 .

$$\hat{L}_3 = -i\hbar(x_1 \nabla_2 - x_2 \nabla_1)$$

и перейдем к сферической системе координат

$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \varphi,$$

$$x_3 = r \cos \theta$$

$$0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial x_3} \frac{\partial x_3}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_1} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial x_2}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = x_1 \nabla_2 - x_2 \nabla_1.$$

Таким образом, оператор проекции углового момента в сферической системе координат имеет вид

$$\hat{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Задача отыскания собственных функций и собственных значений сводится к решению уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = l_3 \psi, \text{ где } 0 \leq \varphi \leq 2\pi..$$

Решение имеет вид:

$$\psi(\varphi) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} l_3 \varphi\right).$$

Условие однозначности требует, чтобы

$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$, в частности, $\psi(0) = \psi(2\pi)$.

$$\exp\left\{\frac{il_3\varphi}{\hbar}\right\} = \exp\left\{\frac{il_3(\varphi + 2\pi)}{\hbar}\right\} \rightarrow \exp\left\{\frac{i2\pi l_3}{\hbar}\right\} = 1 \rightarrow l_3 = \hbar m \quad (5), \text{ где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Только при таких значениях проекции углового момента решение будет однозначным.

Спектр оператора проекции углового момента дискретный, число l_3 называется азимутальным квантовым числом, m - магнитным квантовым числом.

Собственные функции $\psi_m(\varphi)$, соответствующие собственным значениям (5),

$$\text{нормированные условием } \int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m d\varphi = 1,$$

имеют вид:

$$\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \text{ здесь } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Собственные значения и собственные функции оператора квадрата углового момента L^2

1. Оператор квадрата углового момента L^2 измерим одновременно с любой своей проекцией, т.е., $\hat{L}^2 = \sum_{k=1}^3 \hat{L}_k^2$ коммутирует с оператором каждой компоненты.

Действительно, найдем к примеру $[\hat{L}^2, \hat{L}_3]$.

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_3] &= \sum_{k=1}^3 [\hat{L}_k^2, \hat{L}_3] = \hat{L}_1[\hat{L}_1, \hat{L}_3] + [\hat{L}_1, \hat{L}_3]\hat{L}_1 + \hat{L}_2[\hat{L}_2, \hat{L}_3] + [\hat{L}_2, \hat{L}_3]\hat{L}_2 = \\ &= -\hat{L}_1\hat{L}_2 - \hat{L}_2\hat{L}_1 + \hat{L}_2\hat{L}_1 + \hat{L}_1\hat{L}_2 = 0 \end{aligned}$$

Здесь учтено, что для любых операторов A и B справедливо соотношение

$$[A, B^2] = [A, B]B + B[A, B] \text{ и}$$

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_3] = -\hat{L}_2, [\hat{L}_2, \hat{L}_3] = \hat{L}_1.$$

Однако, операторы компонент углового момента не коммутируют между собой. В связи с этим нельзя говорить об определенном направлении вектора углового момента.

Для «наглядной» иллюстрации свойств углового момента говорят, что вектор $\vec{L}$ всегда прецессирует вокруг некоторого направления, например, вокруг оси z так, что проекция на ось z равна $l_3 = \hbar m$, а средние значения двух других проекций равны нулю. Однако подобная иллюстрация не отражает полностью всех свойств углового момента.

Напоминание

При переходе от декартовой системы координат (x_1, x_2, x_3) к криволинейной системе (q_1, q_2, q_3) так, что

$$x_i = x_i(q_1, q_2, q_3); i = 1, 2, 3,$$

операторы $\vec{\nabla}$ и $\Delta = \nabla^2$ преобразуются следующим образом:

$$\vec{\nabla} = \left\{ \frac{1}{H_1} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{1}{H_2} \frac{\partial}{\partial q_2}, \frac{1}{H_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right\},$$

$$\Delta = \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \left(\frac{\partial}{\partial q_1} \frac{H_2 H_3}{H_1} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \frac{H_1 H_3}{H_2} \frac{\partial}{\partial q_2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \frac{H_1 H_2}{H_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right),$$

где H_1, H_2, H_3 – параметры Ламэ (масштабные коэффициенты суть

$$H_i = \sqrt{\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_3}\right)^2}.$$

В сферической системе координат $q_1 = r, q_2 = \theta, q_3 = \varphi$.

$$H_1 = 1, H_2 = r, H_3 = r \sin \theta.$$

Соответственно,

$$\vec{\nabla} = \left\{ \frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

и

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}.$$

Радиальная (шаровая) часть оператора Лапласа Δ_r и угловая $\Delta = \Delta_{\theta, \varphi}$ суть

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, \quad \Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Задача.

Найти выражение оператора квадрата углового момента в сферических координатах.

В сферической системе координат оператор $\hat{L}^2$ выражается следующим образом:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi} = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}$$

Оператор $\Delta_{\theta, \varphi}$ представляет угловую часть оператора Лапласа, записанного в сферической системе координат.

Обозначим собственные функции оператора $\hat{L}^2$ через $Y_{\theta, \varphi}$

$$\hat{L}^2 Y_{\theta, \varphi} = \lambda Y_{\theta, \varphi} \quad (1),$$

где λ – собственные значения оператора $\hat{L}^2$.

Решение уравнения (1) ищем методом разделения переменных

$$Y_{\theta, \varphi} = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (1.1),$$

после подстановки получим уравнения:

$$\Phi'' + \nu \Phi = 0, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} \sin^2 \theta - \nu \right) \Theta = 0 \quad (3).$$

Решения уравнения (2) L_3 имеют вид:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad \text{где } m^2 = \nu.$$

Они являются ограниченными непрерывными и однозначными; из условия однозначности следует, что $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$\Phi(\varphi)$ совпадают с собственными функциями оператора проекции углового момента.

В результате замены переменной θ на $x = \cos \theta$ уравнение (3) запишется следующим образом

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right\} + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta(x) = 0, \quad (4)$$

Решения (4), очевидно, должны быть ограничены на отрезке $[-1, 1]$.

Уравнение (4) представляет собой обобщенное уравнение гипергеометрического типа, которое решается приведением к уравнению гипергеометрического типа, если положить

$$\Theta(x) = \mathcal{Y}(x) y(x),$$

где $\mathcal{Y}(x)$ - решение дифференциального уравнения первого порядка

$$\frac{\mathcal{Y}'}{\mathcal{Y}} = \frac{\pi(x)}{1-x^2},$$

$\pi(x)$ - полином не выше первой степени, удовлетворяющий определенным условиям (см. А.Ф. Никифоров, В.Б. Уваров «Специальные функции математической физики», с.с. 80-83).

Собственные значения оператора $\hat{L}^2$ в этом случае определяются из соотношения

$$\frac{\lambda}{\hbar^2} - m(m+1) - 2n(m+1) - n(n-1) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

откуда $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$, где $l = m + n$.

И решение уравнения (4) имеет вид

$$\Theta(x) = \left\{ \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^m(x),$$

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ и } l = 0, 1, \dots$$

Функции $P_l^m(x)$ называются *присоединенными функциями Лежандра 1-го рода*.

Возвращаясь к исходным переменным, можно записать собственные функции оператора квадрата углового момента

$$Y(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi) = N_{l,|m|} P_l^m(\cos \theta) \exp(im\varphi) \quad (5)$$

$$N_{l,|m|} = \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}},$$

где $N_{l,|m|}$ - нормирующий множитель.

Решения уравнения (1) $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ называют *сферическими гармониками*. Числа l и m , соответственно, - *орбитальным и магнитным квантовыми числами*.

Сферические функции нормированы и ортогональны

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

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$., т.е. , интегрирование производится по всем возможным направлениям в пределах полного телесного угла.

Сферические функции при $l=0, 1, 2$ и $m=0,\pm 1,\pm 2$, представляются следующим образом:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \exp(\pm i\varphi) \sin \theta, Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \exp(\pm i\varphi) \cos \theta \sin \theta$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \exp(\pm 2i\varphi) \sin^2 \theta.$$

Квантовое число l определяет модуль момента импульса.

Поскольку квадрат модуля любого вектора не меньше квадрата одной из его компонент, $\lambda \geq l_3^2$,

а $l_3 = \hbar m$, то $\lambda = \hbar^2 l(l+1) \geq \hbar^2 m^2$ и $|m| \leq l$.

Состояния с небольшими значениями l в атомной физике часто обозначаются буквами латинского алфавита

l	0	1	2	3	4	5	6
Буквенное обозначение	s	p	d	f	g	h	i

Например, частица находится в p-состоянии, это значит, что $l = 1$ и $L^2 = \lambda = \hbar^2 l(l+1) \rightarrow L = \hbar\sqrt{2}$.

При преобразовании инверсии сферические координаты меняются следующим образом: $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi$. Поэтому сферические функции преобразуются $\hat{P}Y_{l,m}(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (6),

где $\hat{P}$ - оператор инверсии, собственные значения которого равны $(+1), (-1)$.

В соответствии с (6) операторы $\hat{P}$ и $\hat{L}^2$ имеют общие собственные функции.

Из (6) следует, что сферические гармоники являются также и собственными функциями оператора инверсии, которому соответствует свойство четности частицы (положительная или отрицательная четность).

Выводы

1. Сферические гармоники суть общие собственные функции операторов $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_3$, которые соответствуют собственным значениям $\lambda = \hbar^2 l(l+1)$ и $l_3 = \hbar m$, где $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$.

2. Каждому значению орбитального квантового числа будет соответствовать $(2l+1)$ значение магнитного квантового числа, т.е., при фиксированном модуле углового момента могут наблюдаться всего $(2l+1)$ различных состояний, которые различаются величиной его проекции на выбранную ось.

Лекция 9 (21)

Магнитный момент электрона

1. Классическое рассмотрение

В соответствии с классической электродинамикой при движении заряженной частицы (величина заряда $-e$) возникает электрический ток, который, в свою очередь, создает магнитное поле. Поэтому, электрон атома, обладающий отличным от нуля угловым моментом, должен обладать также и магнитным моментом.

Напоминание

Движущиеся заряды (токи) изменяют свойства окружающего их пространства, создают в нем магнитное поле. В 1820 г. Эрстед обнаружил, что создаваемое током поле оказывает ориентирующее действие на магнитную стрелку.

Лаплас, анализируя данные экспериментов Био и Савары, получил формулу, которая связывает создаваемое током поле с силой тока :

$$d\vec{B} = \frac{j(d\vec{l} \times \vec{r})}{cr^3} \quad (1).$$

где $\vec{B}$ – вектор магнитной индукции, j – сила тока, измеренная в электростатических единицах, $d\vec{l}$ – вектор, совпадающий с элементарным участком тока, направленный по направлению тока, $\vec{r}$ – вектор, проведенный от элемента тока в точку, в которой определяется магнитная индукция, c – скорость света ($c = 3 \times 10^{10} \text{ см/сек}$).

В магнитном поле замкнутый плоский контур малого размера, в котором циркулирует ток силы J , будет ориентироваться таким образом, чтобы его положительная нормаль приняла определенное направление.

Если повернуть контур так, что направления нормали и поля не совпадут, возникнет вращательный момент, который стремится вернуть его в равновесное направление. Величина этого момента зависит от силы тока J и от площади контура S , но не зависит от его формы и называется магнитным моментом контура

$$\mu = \frac{1}{c} JS \quad (2).$$

Если заряженная частица движется с постоянной скоростью V по круговой орбите радиуса r , возникает круговой электрический ток, сила которого $J = ev$,

где e – заряд, а v – количество оборотов по круговой орбите в секунду, $v = 1/T$, T – период обращения.

При отрицательном заряде ток направлен противоположно скорости движения частицы.

$$\text{Тогда } J = -ev = -\frac{e}{T}, S = \pi r^2 \rightarrow \mu = -\frac{e2\pi r^2}{2cT} = -\frac{eVr}{2c}$$

Момент количества движения L частицы массы $\tilde{m}$ (электрона), движущейся по круговой орбите радиуса r , есть

$$L = \tilde{m}rV,$$

$$\text{откуда имеем } \mu = -\frac{eL}{2c\tilde{m}} \quad (3).$$

Значит, орбитальный магнитный момент электрона, движущегося по плоской круговой орбите, направлен в сторону, противоположную механическому

моменту, и связан с ним множителем $\frac{e}{2\tilde{m}c}$, который называется

гиромагнитным отношением.

2. Квантовомеханический подход

В квантовой механике электрический заряд распределен в пространстве, поэтому в отличие от классического случая следует вычислять не линейный, но объемный ток.

Движение электрона в кулоновском поле ядра определяется волновой функцией, которая является решением уравнения Шредингера

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (4),$$

где квантовые числа, определяющие значения квадрата углового момента и его проекции,

$$l = 0, 1, \dots, (n-1) \text{ и } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Плотность потока вероятности

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2\tilde{m}} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi) \quad (5),$$

вектор $-\vec{e}j$ представляет плотность потока заряда, (вероятностный аналог плотности тока).

В сферической системе координат оператор $\vec{\nabla}$ имеет вид

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right).$$

Откуда, с учетом $R = R^*$,

$Y = \Theta(\theta) \exp(im\varphi)$ и $\Theta = \Theta^*$, вытекает

$$j_r = j_\theta = 0,$$

$$j_\varphi = \frac{i\hbar}{2\tilde{m}} \{ (R\Theta)^2 \exp(im\varphi) \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} [\exp(-im\varphi)] - (R\Theta)^2 \exp(-im\varphi) \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} [\exp(im\varphi)] \} = \frac{\hbar m}{\tilde{m} r \sin \theta} |\psi|^2$$

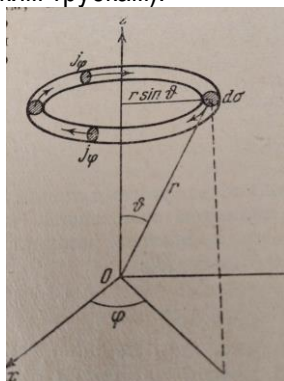
Итак, $\vec{j} = j_\varphi \vec{e}_\varphi$ (6),

т.е., вектор плотности потока заряда (плотности тока) лежит в плоскости, ортогональной оси OX_3 .

Найдем орбитальный магнитный момент электрона, исходя из модели электронного облака с плотностью потока заряда (6).

Магнитный момент кругового тока равен силе тока, умноженной на обтекаемую площадь.

Для вычисления магнитного момента объемного тока вычислим сначала магнитный момент элементарной «трубки тока», текущего по кругу широты θ на расстоянии r от центра, а затем проинтегрируем по всему объему (всем таким трубкам).



Сила тока в «трубке» равна $e j_\varphi d\sigma$, где j_φ - составляющая плотности тока по широте и $d\sigma$ - площадь

сечения трубки тока.

В итоге сила тока будет

$$J_{\varphi} = ej_{\varphi} d\sigma = \frac{em\hbar}{\tilde{m}c \sin \theta} |\psi|^2 d\sigma.$$

Для нахождения магнитного момента нужно это выражение умножить на обтекаемую площадь, т.е., на $\pi(r \sin \theta)^2$.

$$\text{Тогда } d\mu = J_{\varphi} \pi(r \sin \theta)^2 = \frac{em\hbar \pi \sin \theta |\psi|^2 d\sigma}{\tilde{m}c} = \frac{me\hbar |\psi|^2 (2\pi \sin \theta d\sigma)}{2\tilde{m}c},$$

Произведение длины «трубки тока» на ее сечение есть, очевидно, ее объем.

$$2\pi \sin \theta d\sigma = dV,$$

поэтому интегрирование по всем «трубкам» равносильно интегрированию величины $|\psi|^2$ по всему пространству.

$$\text{В силу нормированности функций состояния } \int |\psi|^2 dV = 1.$$

$$\text{Значит, } \mu = \frac{e\hbar}{2\tilde{m}c} m \quad (5),$$

m – магнитное квантовое число.

1) Значение магнитного момента электрона в центральном поле квантовано.

2) Множитель $M_B = \frac{e\hbar}{2\tilde{m}c}$, составленный из универсальных констант, является универсальной единицей магнитного момента.

3) M_B называют магнетона Бора.

Произведение магнетона Бора на постоянную Авогадро $N = (6,02)10^{23}$ является макроскопической величиной и равно 5585 гаусс/см.

Магнитное поле в атомах примерно на 8 -10 порядков выше магнитного поля Земли.

4) Поскольку магнитный момент соответствует пространственному круговому току относительно оси z , ему следует сопоставить составляющую момента импульса электрона L_z , которая, как было показано ранее, принимает значения

$$L_z = \hbar m \quad (6)$$

Из (5) и (6) следует, что отношение магнитного момента к механическому равно гиромагнитному отношению $\frac{e}{2\tilde{m}c}$, полученному при классическом рассмотрении.

Примечание:

$$M_B = 5,788381804 \cdot 10^{-11} \text{ Мэв/Тл} = 9,27400949 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$$

$$[M_B] = \text{ДжТл}^{-1}, \text{ Тл} = \text{Вб} \cdot \text{м}^{-2}, \text{ Вб} = \text{В} \cdot \text{с}, \text{ В} = \text{ДжКл}^{-1}$$

Дж-джоуль (энергия), Кл-кулон (электрический заряд), Вб-вебер (магнитный поток), В-вольт (электрическое напряжение), Тл-тесла (магнитная индукция).

3. Опыт Штерна и Герлаха. Спин электрона

Для экспериментального подтверждения наличия у электрона магнитного момента, принимающего дискретный ряд значений (квантованного магнитного момента) необходимо подвергнуть его действию внешнего магнитного поля. Опыт, позволяющий исследовать магнитные и гироскопические свойства электронов, впервые был спроектирован П.Л. Капицей и Н.Н. Семеновым и независимо от них поставлен Штерном и Герлахом (1921г.) с атомами серебра, а позднее проделан с атомами других веществ, в частности, с атомарным водородом, который является простейшей системой.

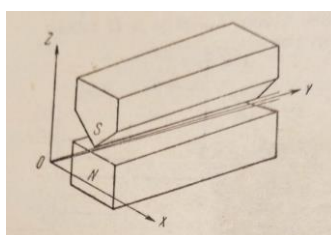
Атом водорода электронейтрален (один протон в ядре и единственный электрон). Магнитный момент ядра составляет тысячную долю от магнитного момента электрона, поэтому в измеренное значение магнитного момента атома основной вклад вносит магнитный момент электрона.

В опыте по исследованию расщепления пучка атомов водорода, пропущенных через область неоднородного магнитного поля, сильно неоднородное магнитное поле $\vec{H}$ создавалось с помощью полюсных наконечников, помещенных в вакуум.

В поле $\vec{H}$ на частицы действует сила

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}, \vec{H}), \text{ где } (\vec{\mu}, \vec{H}) = \sum_{k=1}^3 \mu_k H_k,$$

где $\vec{\mu}$ - магнитный момент частицы.



С помощью полюсных наконечников S и N, помещенных в вакуум, создавалось поле, резко неоднородное вблизи полюса S, имевшего форму ножа.

Пучок пропускали вдоль оси Ox_2 . Наблюдалось расщепление пучка вдоль оси Ox_3 .

Сила F_3 , действующая на частицы в направлении Ox_3 (на рисунке OZ), равна

$$F_3 = \sum_{k=1}^3 \mu_k \frac{\partial H_k}{\partial x_3}$$

в плоскости x_2x_3 (под ножом) отлична от нуля только одна составляющая магнитного поля H_3 , быстро возрастающая при приближении к магнитному полюсу («ножу»); остальные составляющие магнитного поля вносят вклад в силу $\vec{F}_3$ только при смещении частиц пучка из плоскости $x_1 = 0$.

$$\text{Поэтому } F_3 = \sum_{k=1}^3 \mu_k \frac{\partial H_k}{\partial x_3} \approx \mu_3 \frac{\partial H_3}{\partial x_3}.$$

Величина силы зависит от μ_3 , и пучок частиц, прошедших через установку вблизи «ножа», должен расщепиться на такое количество компонент, сколько возможных проекций имеет магнитный момент, так как на атомы, имеющие одинаковые проекции на ось, действуют одинаковые силы. Если орбитальный момент заряженной частицы L , число его возможных проекций $(2l+1)$.

Магнитный момент μ_3 может принимать $(2l+1)$ значение, и пучок расщепится на $(2l+1)$ составляющую. В магнитном поле вырождение по магнитному квантовому числу m снимается.

Атомы водорода, лития и серебра имеют s состояние в качестве наинизшего энергетического состояния, тогда $l = m = 0$, и пучок не должен расщепиться, поскольку магнитный момент атома в этом случае, казалось бы, равен нулю.

Однако эксперимент показал, что пучок «холодного атомарного» водорода расщепляется на две компоненты.



Рис. 245. Результаты опыта Штерна и Герлаха с атомным водородом.

Для невозбужденных атомов появление двух компонент свидетельствует о наличии у электрона в основном состоянии магнитного момента, который имеет две проекции на направление магнитного поля.

Уленбек и Гаудсмит предположили существование некоторой внутренней характеристики электрона - *спина*, аналогичной механическому моменту, и связанного с ней магнитного момента (1925). Измерения в опытах Штерна и Герлаха показали, что величина проекции внутреннего момента равна магнетону Бора.

$$M_B = \frac{e\hbar}{2cm}$$

Спин интерпретируется как своеобразный момент импульса электрона, не связанный с его движением как целого, неуничтожимый и не зависящий от внешних условий. Собственные значения *оператора квадрата спинового момента количества движения* $\hat{s}^2$ равны

$$\hbar^2 s(s+1),$$

положительное число s называют *спиновым квантовым числом*.

Для электрона $s = 1/2$, для фотона $s = 1$.

Согласно современным экспериментальным данным для каждого типа элементарных частиц спиновое квантовое число имеет определенное и неизменное целое или полуцелое значение.

Все элементарные частицы подразделяются на два класса: *частицы с целым спиновым числом s , называемые бозонами*, с *полуцелым s – фермионами*.

Несколько бозонов могут находиться одновременно в одном и том же состоянии, т.е., иметь одинаковые квантовые числа n, l, m, s , причем вероятность для бозона оказаться в таком состоянии тем больше, чем больше бозонов в нем уже находится. Такие частицы подчиняются *статистике Бозе-Эйнштейна*.

Фермионы, как будет показано ниже, не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии, они подчиняются статистике *Ферми-Дирака*.

Оператор спина $\hat{s}^2$ при любых условиях коммутирует с полным гамильтонианом системы, в которую входит частица (в том числе и с

гамильтонианом свободной частицы), а также с операторами всех динамических переменных, характеризующих движение частицы как целого. Другими словами, спиновые переменные действуют в совсем другом пространстве, нежели пространство переменных $\{x, y, z\}$ или эквивалентное пространство переменных $\{p_x, p_y, p_z\}$, характеризующих поступательное движение частицы.

Пространство спиновой переменной частицы (σ) одномерно.

Лекция 10 (21)

Спин микрочастицы

Новое физическое свойство электрона, спин, который может принимать два значения, Гаудсмит и Уленбек представляли с помощью наглядной модели заряженного вращающегося шарика. Однако, такое чисто корпускулярное представление приводило к противоречиям. Оказалось, что для того, чтобы электрон вследствие вращения мог приобрести магнитный момент, равный магнетону Бора $M_B = \frac{e\hbar}{2cm}$, линейная скорость на поверхности шарика должна

быть равной $300c$, где c – скорость света (М.Бриллюэн «Атом Бора»).

Если рассматривать электрон как волну, то это новое свойство можно, в определенном смысле, связать с поляризацией волны.

Любая поперечная волна может быть представлена как линейная комбинация двух, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях волн.

Аналогично, в опыте Штерна и Герлаха пучок атомов до прохождения через магнитное поле можно представить как суперпозицию двух состояний со спинами электронов $+\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$.

Функция состояния атома $\psi = c_1\psi_+ + c_2\psi_-$.

Под действием магнитного поля атом с вероятностью $|c_1|^2$ перейдет в состояние ψ_+ и с вероятностью $|c_2|^2$ в состояние ψ_- . В результате пучок будет смесью двух типов атомов, которые отличаются знаком спина.

Магнитное поле в опыте Штерна и Герлаха действует подобно двоякопреломляющему кристаллу, который разделяет каждый луч света на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях.

Наряду с этой ясной аналогией очевидно и различие между световой и «спиновой» волной: свет поляризован в двух взаимно ортогональных направлениях, причем направления поляризации (вверх или вниз, вправо или влево) не различаются. Для спина же характерны два противоположных направления.

1. Постулаты нерелятивистской теории спина Паули.

К физическим величинам, рассматриваемым в квантовой механике, добавляется новая физическая величина спин и соответствующие ей спиновые переменные, которые удовлетворяют сформулированным Паули постулатам.

i) Оператор спина $\hat{s}$ является оператором спинного углового момента, т.е., его квадрат и проекции удовлетворяют перестановочным соотношениям для квадрата и проекций оператора механического углового момента.

ii) Оператор спина действует в пространстве спиновых состояний, где $\hat{s}^2$ и $\hat{s}_3$ образуют полный набор физических величин, поэтому они имеют общие собственные функции ψ_{s,m_s} .

$$\hat{s}^2 \psi_{s,m_s} = \hbar^2 s(s+1) \psi_{s,m_s}, \quad \hat{s}_3 \psi_{s,m_s} = \hbar m_s \psi_{s,m_s}.$$

В общей теории углового момента доказано, что при собственных значениях оператора $\hat{L}^2$, равных $\hbar^2 l(l+1)$, возможные (не значит реализуемые) значения l суть: $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$, при этом собственные значения оператора $\hat{L}_3$ - $\hbar m_l$, где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. В частности, для орбитального углового момента l принимает **только** целые значения.

Эти результаты относятся, естественно, и к спиновому угловому моменту, поэтому *спиновое квантовое число* s может принимать как нулевое, так и положительные целые и полуцелые значения. Для фиксированного значения s возможными значениями оператора проекции спина m_s являются $(2s+1)$ чисел: $-s, (-s+1), \dots, (s-1), s$.

Каждая частица характеризуется единственным присущим ей значением спинового квантового числа s .

iii) Пространство состояний частицы является *тензорным произведением* пространств орбитальных и спиновых переменных, откуда вытекает что любая спиновая наблюдаемая коммутирует с любой орбитальной наблюдаемой (*).

Таким образом, спин входит в полный набор физических величин.

i\vee) Электрон имеет спин s , равный половине.

Собственный магнитный момент электрона равен, $\mu_s = -2M_B \frac{s}{\hbar}$

где $M_B = \frac{e\hbar}{2cm}$ - магнетон Бора.

Замечание

1. (*) Спиновые операторы действуют в совсем другом пространстве, нежели пространство переменных, характеризующих движение частицы.
2. Постулаты Паули сформулированы для частиц, скорости которых много меньше скорости света.

2. Теоретическое описание спина электрона, матрицы Паули

Напоминание.

Тензорным произведением пространств состояний Ω_1 с размерностью N_1 и Ω_2 с размерностью N_2 называется пространство Ω

$$\Omega = \Omega_1 \otimes \Omega_2,$$

размерностью $N_1 \times N_2$, если каждому вектору состояния $|\varphi^{(1)}\rangle$, принадлежащему пространству Ω_1 и каждому вектору $|\chi^{(2)}\rangle$, принадлежащему Ω_2 , ставится в соответствие вектор

$$|\varphi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle = |\chi^{(2)}\rangle \otimes |\varphi^{(1)}\rangle,$$

который называется тензорным произведением векторов состояния $|\varphi^{(1)}\rangle$ и $|\chi^{(2)}\rangle$.

Это соответствие обладает линейностью относительно умножения на комплексные числа

$$\{\lambda |\varphi^{(1)}\rangle\} \otimes |\chi^{(2)}\rangle = \lambda \{|\varphi^{(1)}\rangle\} \otimes |\chi^{(2)}\rangle$$

и дистрибутивностью относительно сложения векторов состояния

$$|\varphi^{(1)}\rangle \otimes \{|\chi_1^{(2)}\rangle + |\chi_2^{(2)}\rangle\} = |\varphi^{(1)}\rangle \otimes |\chi_1^{(2)}\rangle + |\varphi^{(1)}\rangle \otimes |\chi_2^{(2)}\rangle,$$

$$\{|\varphi_1^{(1)}\rangle + |\varphi_2^{(1)}\rangle\} \otimes |\chi^{(2)}\rangle = |\varphi_1^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle + |\varphi_2^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle.$$

При выборе базиса в каждом из пространств Ω_1 и Ω_2 ансамбль тензорных произведений этих базисных векторов образует базис в Ω .

Свойства тензорного произведения пространств и важные следствия, вытекающие из них для построения теории спина частицы, подробно рассмотрены в книге «Квантовая механика» К Козна-Таннуджи, Б.Диу и Ф Лалоз, том 1, глава 2.

Оператор физической величины должен быть самосопряженным, кроме того, операторы проекции спина на координатные оси должны удовлетворять перестановочным соотношениям для проекций углового момента, а их собственные функции должны быть нормированы.

Пространство векторов состояний электрона (волновых функций) Ω с учетом спина имеет вид:

$$\Omega = \Omega_l \otimes \Omega_s,$$

где Ω_l – пространство векторов состояния, определенных в $\mathbb{R}^3$ и интегрируемых с квадратом,

Ω_s – пространство с базисом $\nu_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\nu_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, в котором определен оператор

спина.

Операторы проекций спина, удовлетворяющие всем постулатам Паули, представляют в матричном виде

$$\hat{s}_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k, \quad (k = 1, 2, 3),$$

$$\text{где } \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Эрмитовы матрицы σ_k называют *матрицами Паули*.

Легко проверить, что матрицы Паули удовлетворяют соотношениям:

$$1. \quad \sigma_k^2 = I,$$

$$2. \quad \sum_{k=1}^3 \sigma_k^2 = 3I, \quad \text{здесь } I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$3. \quad \sigma_i \sigma_k + \sigma_k \sigma_i = 0$$

$$4. \quad \sigma_j \sigma_k - \sigma_k \sigma_j = 2ie_{jkl} \sigma_l, \quad \text{по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование.}$$

Таким образом, операторы $\hat{s}_k$ удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, что компоненты углового момента.

Квадрат оператора спина имеет вид

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_3^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 I$$

И в соответствии со вторым постулатом Паули,

$$\hat{s}^2 = \hbar^2 s(s+1)I = \frac{3}{4} \hbar^2 I$$

для электрона спиновое квантовое число $s=1/2$.

.

Представим спиновую функцию в виде

$$\chi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \text{ тогда, } \hat{s}^2 \chi = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Значит, любая спиновая функция такого вида будет собственной функцией оператора $\hat{s}^2$ квадрата спина электрона.

Однако, она не будет собственной функцией оператора проекции спина $\hat{s}_3$.

$$\hat{s}_3 \chi = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \chi = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{pmatrix}.$$

Но, легко видеть, что спиновые функции $\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\chi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ являются собственными функциями оператора $\hat{s}_3$ и соответствуют значениям оператора, равным $s_3 = \frac{\hbar}{2}$ и $s_3 = -\frac{\hbar}{2}$,

другими словами, состояниям электрона с положительной и отрицательной проекцией спина на ось.

Поэтому любая спиновая функция может быть разложена по базису

$$\chi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2,$$

причем $|c_1|^2$ и $|c_2|^2$ определяют вероятность нахождения электрона с той или иной ориентацией спина.

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$$

Обозначим далее $c_1 \equiv c_+, c_2 \equiv c_-$.

Чтобы полностью охарактеризовать состояние электрона, необходимо задать две функции пространственных переменных $\psi_{\pm}(x, y, z; \pm \frac{1}{2})$, учитывая, что

$$\text{проекция спина } s_3 = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}.$$

Часто эти функции записывают в виде двухкомпонентного *спинора*

$$\Psi(x, y, z) = \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix}.$$

$$\text{Или } \Psi(x, y, z) = \varphi(x, y, z) \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix},$$

где $\varphi(x, y, z)$ вектор состояния электрона в пространстве Ω_l .

Дополнение

Пространство $\Omega = \Omega_l \otimes \Omega_s$ естественно представлять как совокупность пар функций $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$,

$$\text{отождествляя } \Psi \otimes v_1 \equiv \begin{pmatrix} \psi_1(x, y, z) \\ 0 \end{pmatrix}, \Psi \otimes v_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_2(x, y, z) \end{pmatrix}$$

Вектор-функция $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ называется спинором.

Физики записывают ее как $\Psi(x, y, z; \sigma)$, подразумевая компоненту с $\sigma = s_3 = \frac{1}{2}$ как «проекцию спинора

на v_1 » $\Omega_l \otimes v_1$, а $\sigma = s_3 = -\frac{1}{2}$ как компоненту $\Omega_l \otimes v_2$.

3. Полный механический и магнитный момент электрона

Полный механический момент электрона $\hat{J}$ складывается из его орбитального углового момента $\hat{L}$ и спина

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{s}.$$

Собственные функции операторов $\hat{L}$ и $\hat{s}$ определены в пространствах Ω_l и Ω_s , соответственно, а собственные функции оператора $\hat{J}$ в пространстве Ω являющемся их тензорным произведением. Собственные значения оператора $\hat{J}$ являются суммой собственных значений операторов $\hat{L}$ и $\hat{s}$.

Поэтому квантовое число j , определяющее полный угловой момент электрона (внутреннее квантовое число), равно

$$j = |l \pm s| = |l \pm \frac{1}{2}|.$$

Квантовое число j принимает два значения когда $l \neq 0$ и одно $j = \frac{1}{2}$ при $l = 0$.

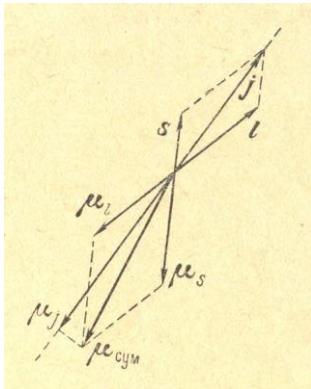
Сложение спинового и орбитального моментов приводит к сложению связанных с ними магнитных моментов. Точное решение этого вопроса мы оставим за рамками нашего курса.

(*)Рассмотрим сложение магнитных моментов электрона качественно с помощью векторной модели
(*)=(дополнительный материал).

Магнитный момент электрона μ связан с его орбитальным механическим моментом L соотношением:

$$\vec{\mu} = -\frac{e\vec{L}}{2m\tilde{c}} \text{ или } \mu = \frac{e\hbar}{2m\tilde{c}} \sqrt{l(l+1)} = M_B \sqrt{l(l+1)} \text{ (см. л.10)}.$$

Спин и соответствующий магнитный момент: $\vec{\mu}_s = -2M_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$



На рисунке сплошными линиями изображены моменты $\vec{s}$, $\vec{l} \equiv \vec{L}$ и суммарный момент $\vec{j} \equiv \vec{J}$. За единицу длины этих векторов выбрана постоянная Планка $\hbar$, единицей длины магнитных моментов $\vec{\mu}_l$ и $\vec{\mu}_s$ служит магнетон Бора

$$M_B = \frac{e\hbar}{2m\tilde{c}}.$$

В этих единицах векторы $\vec{L}$ и $\vec{\mu}_l$ имеют одинаковую длину $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ и

$$|\mu_l| = \frac{e\hbar}{2m\tilde{c}} \sqrt{l(l+1)} = M_B \sqrt{l(l+1)},$$

а вектор $\vec{\mu}_s$ оказывается вдвое длиннее, чем $\vec{s}$

$$|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} \text{ и } |\vec{\mu}_s| = 2M_B \sqrt{s(s+1)}.$$

Поэтому суммарный вектор магнитного момента $\vec{\mu}_{sum}$ не параллелен вектору $\vec{j}$ и имеет ненулевую составляющую, ортогональную $\vec{j}$.

В центральном электрическом поле атома вектор $\vec{j}$ сохраняет величину и направление, при этом из-за магнитного взаимодействия векторы $\vec{s}$ и $\vec{L}$ не сохраняют направления, вместе с тем они сохраняют абсолютные величины.

Такая картина соответствует вращению векторов $\vec{s}$ и $\vec{L}$ вокруг оси, направленной вдоль суммарного вектора $\vec{j}$, вместе с $\vec{s}$ и $\vec{L}$ вокруг $\vec{j}$ вращаются соответствующие им магнитные моменты $\vec{\mu}_s$, $\vec{\mu}_l$ и $\vec{\mu}_{sum}$.

При подобном вращении у вектора $\vec{\mu}_{sum}$ будет сохраняться только μ_j - проекция на направление суммарного вектора $\vec{j}$, ортогональная составляющая суммарного магнитного момента быстро вращается, и ее среднее взаимодействие с внешними магнитными полями, так же, как и ее среднее значение, равно нулю.

Таким образом, поведение электрона во внешних центральных полях определяется не полным $\vec{\mu}_{sum}$, а эффективным магнитным моментом электрона $\mu_{эфф}$. Из предыдущих рассуждений понятно, что $\mu_{эфф} = \mu_j$.

Поскольку векторы $\vec{j}$ и $\vec{\mu}_j$ параллельны друг другу, можно записать в виде

$$\vec{\mu}_j = -gM_B\vec{j}.$$

Коэффициент пропорциональности g называется фактором Ландэ^(*),

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

(*) Вывод фактора Ландэ см. «Введение в атомную физику» Л.П. Гольдин, Г.И. Новикова

()Уравнение Дирака, релятивистская теория свободного электрона**

1. Преобразования Лоренца.

Системы отсчета, в которых движение тел, не находящихся под действием внешних сил (свободное), происходит с постоянной скоростью, называются инерциальными.

Опыт показывает, что имеет место принцип относительности, согласно которому все законы природы одинаковы во всех инерциальных системах отсчета. Говоря иначе, уравнение, описывающее эти законы, инвариантно по отношению к преобразованиям координат и времени, т. е., будучи выраженным через координаты и время в различных системах отсчета, имеет один и тот же вид.

Зная координаты x, y, z, t события в некоторой инерциальной системе отсчета K , можно найти координаты того же события в другой инерциальной системе отсчета K' .

Пусть оси координат выбраны так, что оси X и X' совпадают, оси Y, Y' и Z, Z' соответственно параллельны, система отсчета K' движется относительно системы отсчета K с постоянной скоростью V вдоль оси OX .

В классической механике время абсолютно, и формулы перехода от одной системы отсчета к другой имеют вид:

$$x = x' + Vt', \quad y = y', \quad z = z', \quad t = t'.$$

Эти формулы называются преобразованиями Галилея. Уравнения движения частицы не меняются при преобразованиях Галилея.

Легко проверить, что уравнение Шредингера: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U)\psi$

также инвариантно относительно преобразований Галилея.

Однако, при больших скоростях движения V сравнимых со скоростью света c (релятивистских скоростях), принцип относительности приводит к необходимости вместо трехмерного координатного пространства и абсолютного времени рассматривать четырехмерное пространство ($x_1, x_2, x_3, x_4 = ict = \tau$), в котором вводятся четырехмерные векторы, тензоры и проч., а координаты в системах отсчета K и K' связаны преобразованиями Лоренца

$$x = \frac{x' + Vt'}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}, \quad y = y', \quad z = z', \quad t = \frac{t' + \frac{V}{c^2}x'}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}.$$

Четырехмерный вектор импульса (4-импульс) имеет вид:

$$(p_1, p_2, p_3, i\frac{E}{c}), \quad \text{где } \vec{p} = (p_1, p_2, p_3) - \text{импульс и } E - \text{энергия частицы.}$$

В специальной теории относительности энергия и импульс связаны соотношением: $E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$.

2. Уравнение Дирака. Матрицы Дирака

Уравнения, описывающие движение релятивистской частицы, не должны изменяться при переходе к другой инерциальной системе отсчета.

Очевидно, что вид уравнения Шредингера изменяется при переходе от одной инерциальной системы отсчета к другой, поскольку время и координаты входят в него не симметрично (уравнение не инвариантно относительно преобразований Лоренца).

Дирак предложил уравнение движения электрона, обладающего спином, инвариантное относительно преобразований Лоренца:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_{j=1}^4 \gamma_j \hat{P}_j \psi \quad (1),$$

где $\hat{P}_j$ - операторы компонент 4-импульса частицы

$$\hat{P} = (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_2}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_3}, -\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t}),$$

(1) – это матричное линейное дифференциальное уравнение первого порядка.

Дифференциальные операторы действуют на волновую функцию-столбец $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)^T$.

Матрицы четвертого порядка γ_j следует понимать, как операторы, относящиеся к внутренней переменной, подобной спиновой (спину) переменной Паули, но имеющей четыре компоненты.

Поэтому матрицы γ_j должны коммутировать с операторами 4-импульса $\hat{P}_j$ и с координатами x_j

$$[\gamma_j \hat{P}_j] = 0, [\gamma_j x_j] = 0, (**1)$$

$$\gamma_j^2 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, j = 1, 2, 3, 4 (**2) - \text{единичная матрица четвертого порядка.}$$

$$\gamma_j \gamma_k + \gamma_k \gamma_j = 0, j \neq k (**3).$$

Матрицы уравнения Дирака выражаются через матрицы Паули следующим образом:

$$\gamma_k = \begin{pmatrix} 0 & -i\sigma_k \\ i\sigma_k & 0 \end{pmatrix}, k = 1, 2, 3$$

$$\gamma_4 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, \text{здесь } I - \text{единичная матрица второго порядка.}$$

Волновая функция ψ зависит, как от пространственных координат и времени, так и от спиновых переменных, и представляет собой четырехкомпонентную функцию, которую в физической литературе называют спинором.

Четырехкомпонентность релятивистской квантовой частицы связана с тем, что не существует двумерных представлений группы Лоренца.

$$\text{Учитывая что } \hat{P}_4 = -\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} = \frac{i}{c} \hat{E}, \text{ оператор } p$$

и принимая во внимание свойства матриц γ_j , получим из уравнения Дирака операторное соотношение, аналогичное соотношению между энергией и трехмерным импульсом в специальной теории относительности:

$$\hat{E}^2 = m^2 c^4 + c^2 \hat{p}^2$$

где $\hat{p}$ - оператор трехмерного импульса (3-импульс),

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} - \text{операторы проекций трехмерного импульса (3-импульс).}$$

Если обозначить $\gamma_4 = \beta$ и ввести тройку матриц $\alpha_k = i\beta\gamma_k, k = 1, 2, 3$ получим уравнение (2), эквивалентное (1),

$$\hat{E} \psi = [mc^2 \beta + c(\alpha_k \hat{p}_k)] \psi \quad (2)$$

Все физические следствия, вытекающие из уравнения (2), не зависят от способа выбора системы матриц α_k ($k = 1, 2, 3$) и β , если матрицы новой системы также удовлетворяют соотношениям:

1) квадраты всех матриц α_k и β равны единичным матрицам,

2) все α_k и β антикоммутируют друг с другом,

3) все матрицы α_k и β эрмитовы.

Проверить, что собственные значения каждой из матриц α_k ($k = 1, 2, 3$) и β ($j = 1, 2, 3, 4$) равны $+1$ и -1 , причем оба значения дважды вырождены.

Поскольку $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, то, рассматривая оператор $\hat{H} = mc^2 \beta + c(\alpha_k \hat{p}_k)$ как гамильтониан, перепишем (2) в виде волнового уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (3),$$

здесь $\hat{p}_k$ - операторы проекции трехмерного импульса (3-импульс); по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование.

3. Стационарное волновое уравнение («Шредингера»), решение с плоской волной

В стационарном случае (для любого внешнего поля, не зависящего от времени) зависимость функции состояния от времени имеет вид

$$f(t) = f_0 \exp(-i\omega t) \quad (6).$$

Не зависящее от времени уравнение «Шредингера» для спинорной волновой функции $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)^T$ распадается на четыре зацепляющихся уравнения

$$\begin{aligned} E \psi_1 &= mc^2 \psi_1 - i\hbar \left[\frac{\partial \psi_4}{\partial x_1} - i \frac{\partial \psi_4}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi_3}{\partial x_3} \right] \\ E \psi_2 &= mc^2 \psi_2 - i\hbar \left[\frac{\partial \psi_3}{\partial x_1} + i \frac{\partial \psi_3}{\partial x_2} - \frac{\partial \psi_4}{\partial x_3} \right] \\ E \psi_3 &= -mc^2 \psi_3 - i\hbar \left[\frac{\partial \psi_2}{\partial x_1} - i \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \psi_1}{\partial x_3} \right] \\ E \psi_4 &= -mc^2 \psi_4 - i\hbar \left[\frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} + i \frac{\partial \psi_1}{\partial x_2} - \frac{\psi_2}{\partial x_3} \right] \quad (4). \end{aligned}$$

Волновая функция свободного электрона в стационарном состоянии должна, очевидно, представлять собой плоскую волну

$$\psi = (u_1 u_2 u_3 u_4)^T \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \vec{r}) \right\} \quad (5),$$

где спинорные компоненты u_1, u_2, u_3, u_4 постоянны, а компоненты вектора 3-импульса p суть некоторые числа.

Подставим (5) в систему (4), разделив левую и правую часть уравнений (4) на общий множитель $\exp\left\{ \frac{i}{\hbar} (\vec{p} \vec{r}) \right\}$, получим систему алгебраических уравнений, однородную относительно четырех

неизвестных постоянных u_1, u_2, u_3, u_4

$$Eu_1 = mc^2 u_1 + c(p_1 - ip_2)u_4 + cp_3 u_3$$

$$Eu_2 = mc^2 u_2 + c(p_1 + ip_2)u_3 - cp_3 u_4$$

$$Eu_3 = -mc^2 u_3 + c(p_1 - ip_2)u_2 + cp_3 u_1$$

$$Eu_4 = -mc^2 u_4 + c(p_1 + ip_2)u_1 - ip_2 u_2 \quad (6),$$

здесь E – энергия, соответствующего стационарного состояния.

Такая система имеет решения только, если ее детерминант равен нулю.

Легко видеть, что детерминант приводится к выражению

$$(E^2 - m^2 c^4 - c^2 p^2)^2 = 0,$$

откуда следуют дважды вырожденные собственные значения энергии E :

$$E = +\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} = +R$$

$$E = -\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} = -R.$$

Таким образом, каждому данному значению импульса $\mathbf{p}$ соответствует дважды вырожденное значение энергии $E = +\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$ и дважды вырожденное значение энергии $E = -\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$

Вырождение значений энергии следует понимать как независимость энергии электрона от ориентации его спина, проекция которого на выделенную ось может принимать два значения. Другими словами, при данном значении импульса $\mathbf{p}$ и, соответственно энергии E , релятивистский электрон может находиться в одном из двух состояний с положительной или отрицательной проекцией спина.

Знак энергии имеет значительно более глубокий смысл, чем неоднозначность при извлечении квадратного корня: два знака энергии соответствуют наличию у электрона парной частицы, называемой позитроном.

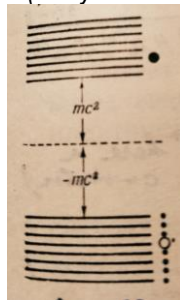
Систему четырех ортонормированных спиноров можно выбрать в виде:

$$u^{(1)} = \sqrt{\frac{mc^2 + R}{2R}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_3}{mc^2 + R} \\ \frac{c(p_1 + ip_2)}{mc^2 + R} \end{pmatrix}, \quad u^{(2)} = \sqrt{\frac{mc^2 + R}{2R}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_1 - ip_2)}{mc^2 + R} \\ \frac{-cp_3}{mc^2 + R} \end{pmatrix} \quad \text{для } E = +\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2};$$

$$u^{(3)} = \sqrt{\frac{R - mc^2}{2R}} \begin{pmatrix} \frac{cp_3}{R - mc^2} \\ \frac{R - mc^2}{R - mc^2} \\ \frac{c(p_1 + ip_2)}{R - mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u^{(4)} = \sqrt{\frac{R - mc^2}{2R}} \begin{pmatrix} \frac{c(p_1 - ip_2)}{R - mc^2} \\ \frac{R - mc^2}{R - mc^2} \\ \frac{-cp_3}{R - mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{для } E = -\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$$

В нерелятивистском случае (при $|p| \ll mc$) третья и четвертая компоненты решений с положительной энергией, а также первая и вторая компоненты решений с отрицательной энергией очень малы и имеют порядок малости p/mc .

Дирак предложил называть электроны с отрицательной энергией принципиально ненаблюдаемыми. Вводится представление о состоянии вакуума (отсутствие наблюдаемых частиц).



Если из дираковского «моря» ненаблюдаемых электронов вырвать один, сообщив ему положительную энергию, то в «море» возникнет «дырка» с $E > 0$ и зарядом, противоположным заряду электрона (позитрон).

Импульсу и энергии позитрона соответствуют $-\mathbf{p}$ и $-E > 0$ «дырочного» состояния.

Тогда волновые функции

$$u^{(1)} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}\right\} \text{ и } u^{(2)} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}\right\} \text{ описывают электронные состояния с ориентацией спина вверх и вниз}$$

с импульсом $\mathbf{p}$ и энергией $+\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$;

$$u^{(3)} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}\right\} \text{ и } u^{(4)} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \vec{r}\right\} \text{ описывают позитронные состояния с ориентацией спина вверх и}$$

вниз

с импульсом $\mathbf{p}$ и энергией $-\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$.

Системы, состоящие из одинаковых частиц

Если система состоит из N взаимодействующих частиц, то уже в классической теории энергия взаимодействия зависит не только от координат взаимодействующих частиц в данный момент времени, но и от всей истории движения частиц.

Однако при условии малости скорости v движения частиц по сравнению со скоростью света (нерелятивистский случай) распределение частиц в пространстве мало изменяется за время распространения взаимодействия между частицами.

В этом случае классическую функцию Гамильтона системы можно определить как функцию только координат и импульсов всех частиц системы с точностью до $(v/c)^2$. Если же скорости частиц сравнимы со скоростью света, то необходимо наряду с частицами рассматривать и поле, которое передает взаимодействие, поэтому система будет обладать бесконечным числом степеней свободы.

Рассмотрим системы частиц, допускающие нерелятивистское приближение.

1. Функция состояния системы одинаковых частиц, оператор парных перестановок.

Рассмотрим систему тождественных микрочастиц, движущихся с нерелятивистскими скоростями.

В этом случае гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{(\hat{p}_i)^2}{2\tilde{m}_i} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \hat{W}(\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N, \hat{s}_1, \dots, \hat{s}_N) \quad (1),$$

где U – оператор взаимодействия между частицами как функция координат всех частиц, W – оператор, характеризующий спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие между спинами частиц и часть потенциальной энергии, зависящей от импульсов частиц и частично учитывающей эффект запаздывания взаимодействия.

Оператор W является функцией операторов спинов и импульсов частиц.

Взаимодействия, учитываемые оператором W , имеют порядок величин $(v/c)^2$ и в нерелятивистской теории рассчитываются методом теории возмущений.

Волновая функция системы частиц $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, s_1, \dots, s_N, t)$ является решением уравнения Шредингера.

$$(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H})\psi = 0 \quad (2)$$

и в координатном представлении зависит от времени, спиновых и пространственных координат частицы.

Если все частицы одинаковы ($\tilde{m}_i = \tilde{m}$, и т.д.), то оператор Гамильтона не изменится при перестановке любой пары частиц, (тождественность частиц означает, что оператор Гамильтона не будет меняться при перестановке любой пары частиц).

Обозначим оператор перестановки частиц с номерами j и k через $\hat{P}_{jk}$, тогда условие одинаковости частиц в системе выразится математически коммутацией оператора Гамильтона и оператора перестановки

$$\hat{P}_{jk}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_{jk} \quad (3).$$

Коммутирование оператора $\hat{P}_{jk}$ с оператором $\hat{H}$ означает, что собственные значения $\hat{P}_{jk}$ будут интегралами движения.

Для определения собственных функций и собственных значений оператора перестановки двух частиц $\hat{P}_{jk}$ рассмотрим систему, состоящую только из двух одинаковых частиц.

Тогда собственные функции оператора перестановки $\hat{P}_{12}$ удовлетворяют уравнению

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \lambda\psi(1,2) \quad (4),$$

здесь λ – действительное собственное значение (оператор $\hat{P}_{12}$ эрмитов).

Если применить $\hat{P}_{12}$ к (4), получим

$$\hat{P}_{12}^2\psi(1,2) = \hat{P}_{12}(\lambda\psi(1,2)) = \lambda^2\psi(1,2),$$

С другой стороны, из определения оператора перестановки следует

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1), \text{ и } \hat{P}_{12}^2\psi(1,2) = \psi(1,2).$$

Значит, оператор перестановки имеет только два действительных собственных значения $\lambda_{1,2} = \pm 1$.

Собственная функция, которая соответствует $\lambda = +1$, называется симметричной функцией ψ_s , она удовлетворяет уравнению

$$\hat{P}_{12}\psi_s(1,2) = \psi_s(1,2) \quad (5.1).$$

Собственная функция, которая соответствует $\lambda = -1$, называется антисимметричной функцией ψ_a , она удовлетворяет уравнению

$$\hat{P}_{12}\psi_a(1,2) = -\psi_a(1,2) \quad (5.2).$$

Опыт показывает, что система, состоящая из двух электронов, или двух протонов, или двух нейтронов, в любом состоянии описывается только антисимметричными функциями. Система двух альфа-частиц ($s = 0$) всегда имеет симметричную функцию состояния.

Итак, свойство симметрии по отношению к перестановкам пары частиц является интегралом движения и определяется типом частиц, входящих в состав системы.

Это свойство можно распространить на систему из любого числа тождественных частиц, поскольку перестановка любой пары подобных частиц не меняет гамильтониана.

Формально функции состояния, которые являются решениями уравнения Шредингера, могут обладать и другими более сложными симметриями, но эксперименты показывают, что в природе наблюдаются состояния только симметричные или антисимметричные по отношению к перестановкам каждой пары.

Свойство симметрии волновых функций системы не может измениться при внешнем возмущении, так как вследствие одинаковости частиц внешнее возмущение всегда симметрично по отношению к перестановкам пар тождественных частиц.

В квантовой механике состояние системы одинаковых частиц описывается в зависимости от их типа либо симметричными, либо антисимметричными волновыми функциями. Антисимметричные волновые функции соответствуют системам, состоящим из частиц (сложных или простых) с полуцелым спином ($1/2\hbar, 3/2\hbar, 5/2\hbar, \dots$), симметричные описывают системы из частиц (сложных или простых) с целым спином ($0, \hbar, 2\hbar, \dots$)

Эти правила являются обобщением опытных данных и образуют основной постулат - *принцип неразличимости* одинаковых частиц.

На нынешнем этапе развития теории все частицы, существующие в природе, по-видимому, являются либо фермионами, либо бозонами.

Вследствие принципа неразличимости необходимо уточнить принцип суперпозиции состояний, поскольку для системы тождественных частиц не всякая линейная комбинация произвольных решений некоторого уравнения Шредингера будет изображать возможные состояния системы. Например, в линейную комбинацию для систем электронов должны входить только антисимметричные функции.

2. Симметричные и антисимметричные волновые функции, принцип Паули

Среди решений уравнения Шредингера (2) не все обладают определенным типом симметрии. Из них для систем, состоящих из фермионов, следует взять только решения соответствующие антисимметричным функциям, для систем бозонов – симметричным функциям.

Покажем, как получить решения с определенным типом симметрии.

Рассмотрим систему из двух частиц, и пусть функция $\psi(1,2)$ является произвольным решением уравнения (2). В силу одинаковости частиц, функция $\psi(2,1)$, полученная перестановкой тождественных частиц, также является решением уравнения.

Очевидно, что с точностью до множителей нормировки антисимметричная и симметричная функции будут соответственно иметь вид:

$$\begin{aligned}\psi_a &= A\{\psi(1,2) - \psi(2,1)\} \\ \psi_s &= B\{\psi(1,2) + \psi(2,1)\}\end{aligned}\quad (6).$$

Обобщая этот процесс антисимметризации и симметризации, можно получить антисимметричные и симметричные решения для системы из N одинаковых частиц.

В такой системе возможно $N!$ различных перестановок частиц.

Если обозначить через $P_v\psi(1,2,\dots,N)$ функцию, полученную из $\psi(1,\dots,N)$ в результате v последовательных перестановок пар частиц, то с точностью до множителя симметричная и антисимметричная функции будут иметь вид

$$\psi_s = A \sum_v P_v \psi(1,2,\dots,N) \quad (7)$$

$$\psi_a = B \sum_v (-1)^v P_v \psi(1, 2, \dots, N) \quad (8),$$

суммирование производится по всем функциям, соответствующим различным перестановкам пар N частиц системы.

Точное решение задачи многих частиц в квантовой механике невозможно, но основные особенности поведения квантовых систем можно выяснить при использовании метода последовательных приближений, в котором в первом приближении частицы считаются независимыми, а в высших приближениях взаимодействие учитывается на основе теории возмущений.

В нулевом приближении (частицы независимы), оператор Гамильтона системы частиц будет суммой соответствующих операторов каждой частицы,

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^N \hat{H}(j)$$

Собственная функция оператора $\hat{H}_0$ будет произведением или линейной комбинацией произведений собственных функций операторов $\hat{H}(j)$ отдельных частиц - $\psi_{n_j}(j)$ (одночастичных функций), а собственное значение гамильтониана $\hat{H}_0$ - суммой собственных значений операторов $\hat{H}(j)$.

Пусть волновая функция j -ой частицы $\psi_{n_j}(j)$ удовлетворяет уравнению

$[\hat{H}(j) - \varepsilon_{n_j}] \psi_{n_j} = 0$, где символ n_j обозначает совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние частицы j , с энергией ε_{n_j} .

Тогда собственные функции оператора $\hat{H}_0$, соответствующие собственному значению $E = \sum_j \varepsilon_{n_j}$, будут линейными комбинациями произведений

$$\psi_{n_1}(1) \psi_{n_2}(2) \dots \psi_{n_N}(N).$$

В соответствии с формулами (7) и (8) волновая функция системы бозонов будет иметь вид

$$\psi_s = A \sum_v P_v \psi_{n_1}(1) \dots \psi_{n_N}(N).$$

Нормированная функция состояния фермионов есть антисимметричная комбинация произведений одночастичных функций

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_v (-1)^v P_v \psi_{n_1}(1) \dots \psi_{n_N}(N) \quad (9)$$

и может быть представлена в виде детерминанта

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(1) & \psi_{n_1}(2) & \dots & \psi_{n_1}(N) \\ \psi_{n_2}(1) & \psi_{n_2}(2) & \dots & \psi_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(1) & \psi_{n_N}(2) & \dots & \psi_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (10).$$

Из выражения (10) видно, что изменение знака функции ψ_a при перестановке любой пары частиц следует из изменения знака детерминанта при любой перестановке двух его столбцов.

Если среди одночастичных состояний $n_1, n_2, \dots, n_N$ есть хотя бы два совпадающих, две строки детерминанта совпадают, и весь детерминант тождественно обращается в нуль.

Следовательно, система тождественных фермионов не может содержать хотя бы две частицы, находящиеся в одинаковых состояниях.

Этот вывод составляет содержание принципа запрета Паули. Принцип Паули подтвержден тщательной экспериментальной проверкой.

(*) Элементарная теория основного состояния атомов с двумя электронами**

Рассмотрим энергетические состояния системы из двух электронов, находящихся в поле ядра с зарядом Ze . Такой системой является, например, атом гелия $Z = 2$.

Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, запишем гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0(1,2) + V_{12}(1,2),$$

где $\hat{H}_0$ - оператор Гамильтона двух электронов в кулоновском поле ядра

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

и $V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ - оператор взаимодействия между электронами.

Интересующая нас задача аналогична знаменитой задаче *трех тел небесной механики*. Две планеты, находящиеся в ньютоновом поле тяготения, взаимодействуют также между собой. Как известно, точное решение задачи трех тел сталкивается с непреодолимыми математическими трудностями, поэтому в классической механике давно разработаны методы, которые позволяют получать результаты с точностью, достаточной для практических целей астрономии. Эти методы составляют *теорию возмущений*, в которой решения находят путем *последовательных приближений*. В нулевом приближении взаимодействия не учитываются, планеты движутся по своим невозмущенным орбитам. В последующих приближениях взаимодействие стараются учитывать в качестве малых возмущений этих орбит.

Применение теории возмущений к этой классической задаче механики приводит к замечательному по своей простоте результату: *энергия возмущенного движения в первом приближении равна энергии невозмущенного движения плюс средняя энергия взаимодействия, усредненная по невозмущенному движению.*

Точное решение уравнения Шредингера можно найти для небольшого числа простейших случаев даже для одночастичной задачи. Однако, если в задаче можно выделить малые по сравнению с остальными величины, после пренебрежения которыми упрощенная задача имеет точное решение, применима теория возмущения - метод нахождения поправок, связанных с учетом малых членов, отброшенных в упрощенной задаче.

Для системы из двух электронов во внешнем поле метод теории возмущений применяется следующим образом: если в нулевом приближении пренебречь взаимодействием электронов по сравнению с действием внешнего поля, задача для двух частиц сводится к задаче о движении электрона в кулоновском поле ядра, точные решения которой известны.

Энергия каждого невозмущенного электрона $\tilde{E}^{(0)}_n$ определяется главным квантовым числом n

$$\tilde{E}^{(0)}_n = -\frac{Z^2 e^2}{2an^2}, \text{ здесь } a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} - \text{боровский радиус.}$$

Боровский радиус для элемента с порядковым номером Z в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0

$$\text{равен } a = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu Ze^2}.$$

Уровню энергии $\tilde{E}^{(0)}_n$ каждого электрона соответствуют функции состояния $\varphi^{(0)}_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}$.

Разложим искомую функцию состояния системы по $\varphi_m^{(0)}$ собственным функциям невозмущенного оператора системы $\hat{H}_0$:

$$\psi = \sum_m c_m \varphi_m^{(0)}, \text{ где } \hat{H}_0 \varphi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \varphi_m^{(0)}$$

и подставляя разложение в уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \quad (12)$$

получим

$$\sum c_m (E_m^{(0)} + \hat{V}) \varphi_m^{(0)} = \sum c_m E \varphi_m^{(0)} \quad (13).$$

После умножения левой и правой части (13) на $\varphi_k^{(0)*}$ и интегрирования найдем

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m V_{km} c_m \quad (14),$$

где V_{km} - матрица оператора возмущения $\hat{V}$, определенная с помощью невозмущенных функций $\varphi_k^{(0)}$,

$$V_{km} = \int \varphi_k^{(0)*} \hat{V} \varphi_m^{(0)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

Значения коэффициентов c_m и энергии E ищем в виде рядов

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

здесь $E^{(1)}$ и $c_m^{(1)}$ величины того же порядка малости, что и возмущение V , $E^{(2)}$ и $c_m^{(2)}$ - величины второго порядка малости (считаем возмущение величиной первого порядка малости) и т.д.

Чтобы найти поправки к n -у собственному значению энергии, подставим $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ и $c_n = c_n^{(0)} + c_n^{(1)}$ в уравнение (14) и положим $k=n$.

Тогда, пренебрегая вторым по возмущению порядком малости слагаемым, получим

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \varphi_n^{(0)*} \hat{V} \varphi_n^{(0)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (*)$$

Поправка первого приближения к собственному значению энергии $E_n^{(0)}$ равна среднему значению возмущения в состоянии $\varphi_n^{(0)}$ (то есть, в невозмущенном состоянии с тем же главным квантовым числом).

Данный результат аналогичен выводу, полученному в классической задаче трех тел.

Поправка $c_n^{(1)}$ определяется при $m \neq n$ из соотношения

$$c_m^{(1)} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) = V_{mn} \quad (**).$$

Если система в нулевом приближении находится в основном состоянии, т.е., оба электрона находятся в $1s$ состоянии, тогда энергия системы $E_1^{(0)}$ равна сумме энергий электронов

$$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a} - \frac{Z^2 e^2}{2a} = -\frac{Z^2 e^2}{a}.$$

Поскольку для основного состояния одного электрона в кулоновском поле заряда (Ze) волновая функция равна

$$\varphi_{1s}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}(a/Z)^{3/2}} \exp\left(-\frac{Zr_1}{a}\right), \text{ то}$$

волновая функция основного состояния системы в нулевом приближении имеет вид

$$\varphi_1^{(0)}(r_1, r_2) = \varphi^{(0)}(1)\varphi^{(0)}(2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a}\right)^3 \exp\left\{-\frac{Z}{a}(r_1 + r_2)\right\} \quad (15).$$

Заметим, что волновая функция (15) невозмущенного основного состояния системы является симметричной относительно перестановки пространственных координат частиц.

Найдем поправку первого приближения к энергии основного состояния системы

$$E_1^{(1)} = \int \varphi^{(0)}(r_1, r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi^{(0)}(r_1, r_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (16).$$

Интеграл в правой части (16) можно вычислить, раскладывая $\frac{1}{r_{12}}$ по сферическим функциям.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{4\pi}{r_1} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \text{ при } r_1 > r_2,$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{4\pi}{r_2} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \text{ при } r_2 > r_1.$$

Подставляя эти разложения в (16), и учитывая, что волновая функция основного состояния системы не зависит от угловых переменных, получим

$$E_1^{(1)} = \frac{5Ze^2}{8a}$$

В итоге, энергия основного состояния системы в первом приближении будет равна

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -\frac{Ze^2}{a} \left(Z - \frac{5}{8}\right) \quad (17).$$

С помощью (17) можно в первом приближении вычислить энергию, необходимую для отрыва одного электрона, которая называется *энергией ионизации* атома гелия (а также других гелиеподобных систем).

Энергия ионизации J - это энергия, необходимая для отрыва одного электрона. J равна разности энергии электрона

$$E^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a}$$

оставшегося в поле заряда $(-Ze)$ и энергии системы (17)

$$J = \frac{Ze^2}{a} \left(Z - \frac{5}{8}\right) - \frac{Z^2 e^2}{2a} = \frac{Ze^2}{2a} \left(Z - \frac{5}{4}\right).$$

Приложение: теория возмущений в стационарных задачах приближенного вычисления собственных значений и собственных функций операторов с дискретным спектром

А.С.Давыдов «Квантовая механика».

Основные модели и распределения статистической физики.

В статистической физике изучают самые общие свойства макроскопических тел, т.е., объектов, состоящих из множества частиц.

Если речь идет о газах или жидкостях, то под частицами подразумевают, как правило, атомы или молекулы.

Если рассматривают свойства плазмы или твердого тела, это – электроны и ионы; для ядерной материи – нуклоны и т.д.

Природа макрообъектов может быть существенно различной. Но, как демонстрирует опыт, в поведении макросистем присутствует целый ряд общих черт, что позволяет изучать их с помощью единого метода.

Например, все макроскопические тела могут участвовать в тепловых процессах и иметь температуру.

Статистическая физика описывает макроскопические явления в терминах микроскопических процессов.

Статистическая физика включает в себя статистическую механику и статистическую термодинамику. Элементарные микроскопические процессы связаны с движением атомов и молекул.

Статистическая термодинамика рассматривает, в основном, микроскопические процессы в замкнутой системе (вроде ящика), движение частиц в которой определяется граничными условиями.

Примером подобной системы является разреженный газ в сосуде, когда в первом приближении можно пренебречь взаимодействием между отдельными частицами.

Понимание того факта, что движение атомов, следовательно, их *кинетическая энергия*, связано с *макроскопически наблюдаемой температурой*, явилось существенным этапом в осознании связи между атомной физикой и классической термодинамикой.

Исследование свойств макрообъектов на основе построения систем уравнений движения для каждой отдельной частицы в рамках классической механики лишено смысла, поскольку решение подобной системы невозможно ни аналитически, ни численно, кроме того, остаются неизвестными начальные условия.

Квантовая механика дает адекватное описание поведения микрочастиц, но решение уравнения Шредингера для числа частиц $\approx 10^{20}$ в одном кубическом сантиметре возможно только для модели идеального газа.

Статистическая физика предполагает такое сокращенное описание системы, которое позволяет вычислять ее макроскопические характеристики (энергию, давление, теплоемкость, намагниченность и т.п.).

На первом этапе развития статистической механики естественным объектом изучения был *идеальный газ*.

В наиболее простом варианте *идеальный газ* - это теоретическая модель реального газа при средней температуре и давлении; предполагается, что частицы газа не взаимодействуют друг с другом и, кроме того, между частицами газа нет дальнего действующего взаимодействия, например, электромагнитного или гравитационного. Частицы идеального газа имеют столкновения только со стенками внешней оболочки (сосуда).

В расширенных моделях идеального газа учитывается размер и внутренняя структура частиц, соответственно наличие дополнительных степеней свободы, а также центральные и нецентральные столкновения частиц.

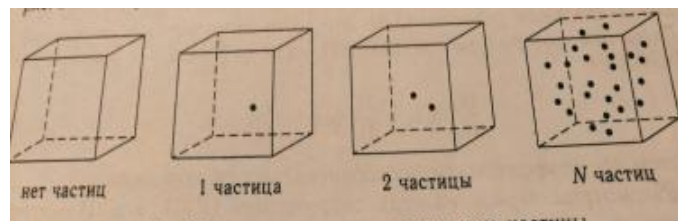
Если движение частиц газа описывается законами классической механики, то говорят о *классическом идеальном газе*, если – квантовыми, то газ называют *идеальным квантовым*.

Для описания твердых тел предлагается «наивный подход»: решетка, в узлах которой расположены атомы, и электронный газ (обобщенные электроны). Колебания атомов в узлах решетки описываются в самом простом случае по аналогии с колебаниями гармонического осциллятора.

Однако энергетические уровни простого одномерного квантованного гармонического осциллятора не вырождены, в то время как вырождение характерно для многочастичных задач квантовой статистики, поэтому прибегают к осцилляторам более высокой размерности (например, в модели твердых тел).

1. Статистическая механика идеального газа. (Максвелловская модель идеального газа)

Рассмотрим молекулы газа (классически), двигающиеся в сосуде независимо друг от друга с различными скоростями.



Выберем произвольное направление, например, x .

Пусть u скорость молекулы в направлении x и $p(u)du$ - вероятность того, что x -я компонента скорости находится в интервале от u до $u+du$.

Аналогично, пусть v и w -компоненты скорости заключены в пределах между v и $v+dv$ и w и $w+dw$. Эти три направления независимы друг от друга (движение в этих направлениях).

Поэтому вероятность того, что все три компоненты будут одновременно находиться в соответствующих интервалах

$$p(u, v, w)dudvdw = p(u)p(v)p(w)dudvdw \quad (1).$$

Рассмотрим молекулы, которые имеют одинаковые скорости $\vec{c}$, тогда

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \rightarrow udu + vdv + wdw = 0 \quad (2)$$

Поскольку все направления в отсутствии внешних полей равноправны, искомое распределение молекул по скорости изотропно, и плотность распределения $p(u, v, w)$ должна быть одинакова для всех компонент (u, v, w) , соответствующих полной скорости $\vec{c}$.

Это означает, что

$$p(u, v, w) \equiv p(u)p(v)p(w) = \text{const} \quad (3).$$

Отсюда следует, что $dp(u, v, w) = 0$,

после деления на произведение $p(u)p(v)p(w)$ получим

$$\frac{p'(u)}{p(u)} du + \frac{p'(v)}{p(v)} dv + \frac{p'(w)}{p(w)} dw = 0 \quad (4), \text{ где } p'(u) = \frac{\partial p(u)}{\partial u}, p'(v) = \frac{\partial p(v)}{\partial v}, p'(w) = \frac{\partial p(w)}{\partial w}.$$

Чтобы определить $p(u)$, $p(v)$, $p(w)$, решим уравнение (4) с дополнительным условием (2).

Подобная задача решается методом множителей Лагранжа.

Напоминание: метод множителей Лагранжа (метод неопределенных множителей)

Пусть мы имеем уравнение

$$\sum_{i=1}^l f_i(n_i) dn_i = 0 \quad (1.1),$$

которое требуется разрешить относительно переменных n_i с учетом дополнительного условия

$$\sum_{i=1}^l n_i = N \leftrightarrow \sum_{i=1}^l dn_i = 0 \quad (1.2).$$

Условие (1.2) уменьшает число независимых переменных на единицу.

Умножим уравнение (1.2) на некоторый множитель λ и прибавим к (1.1)

$$\sum_{i=1}^l [f_i(n_i) + \lambda] dn_i = 0 \quad (1.3).$$

Определим далее неизвестный множитель λ из уравнения

$$f_1(n_1) + \lambda = 0 \quad (1.4),$$

тогда (1.3) сводится к

$$\sum_{i=2}^l [f_i(n_i) + \lambda] dn_i = 0 \quad (1.5),$$

где все независимые величины $dn_2, \dots, dn_l$ определяют результирующую величину

$$dn_1 = -\sum_{i=2}^l dn_i \quad (1.6),$$

которая не фигурирует в (1.5).

Поэтому единственная возможность выполнения уравнения (1.5) – это положить

$$f_i(n_i) + \lambda = 0 \text{ для } i = 2, 3, \dots, l \quad (1.7).$$

Объединяя (1.4) и (1.5), получим

$$f_i(n_i) + \lambda = 0 \text{ для всех } i = 1, 2, \dots, l \quad (1.8).$$

Из (1.8) можно определить неизвестный множитель λ с помощью f_i^{-1}

$$n_i = f_i^{-1}(-\lambda), \text{ или суммируя,}$$

$$N = \sum_{i=1}^l dn_i = \sum_{i=1}^l f_i^{-1}(-\lambda) \quad (1.7).$$

В нашем случае вместо уравнений (1.2) и (1.3) имеем

$$\sum_{i=1}^3 f_i(n_i)dn_i = 0 \text{ и } \sum_{i=1}^3 n_i dn_i = 0,$$

где $n_1 = u, n_2 = v, n_3 = w$,

$$\text{и } f_1(n_1) = \frac{p'(u)}{p(u)}, f_2(n_2) = \frac{p'(v)}{p(v)}, f_3(n_3) = \frac{p'(w)}{p(w)}.$$

Следуя методу Лагранжа, вместо уравнения (1.3) получим

$$\sum_{i=1}^3 [f_i(n_i) + n_i \lambda] dn_i = 0,$$

из которого далее вытекает соотношение

$$f_i(n_i) + n_i \lambda = 0 \rightarrow -\lambda = \frac{f_i(n_i)}{n_i}.$$

В результате найдем

$$\frac{p'(u)}{p(u)} \propto u, \frac{p'(v)}{p(v)} \propto v, \frac{p'(w)}{p(w)} \propto w,$$

причем все коэффициенты пропорциональности одинаковы.

Проинтегрируем первое соотношение

$$\int \frac{dp(u)}{p(u)} \propto \int u du \rightarrow \ln p(u) \propto u^2 + \text{const} \text{ или } p(u) = ae^{-\alpha u^2}$$

где a и α – неопределенные постоянные.

Постоянную a можно определить из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(u) du = 1, a \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\alpha u^2\} du = 1, \rightarrow a \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \rightarrow a = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Приложение 1, Вычисление гауссовских интегралов

$$\text{Гамма-функция } \Gamma(y) = \int_0^{\infty} t^{y-1} e^{-t} dt; \text{ Re } y > 0$$

удовлетворяют следующим функциональным соотношениям:

1. $\Gamma(y+1) = y\Gamma(y)$
2. $\Gamma(y)\Gamma(1-y) = \frac{\pi}{\sin \pi y}$ - формула дополнения
3. $2^{2y-1}\Gamma(y)\Gamma(y + \frac{1}{2}) = \Gamma(\frac{1}{2})\Gamma(2y)$ - формула удвоения.

$$\text{Вычислим интеграл } I_n(\alpha) = \int_0^{\infty} u^n \exp(-\alpha u^2) du.$$

Положим $y = \alpha u^2$, тогда

$$I_n(\alpha) = \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{\infty} y^{\frac{n-1}{2}} e^{-y} dy = \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma(\frac{n+1}{2}) (*)$$

Чтобы найти значение $I_0(\alpha)$, вычислим квадрат этого интеграла

$$I_0^2(\alpha) = \int_0^{\infty} \exp\{-\alpha u^2\} du \int_0^{\infty} \exp\{-\alpha v^2\} dv = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp\{-\alpha(u^2 + v^2)\} dudv,$$

перейдем к полярным координатам r, φ

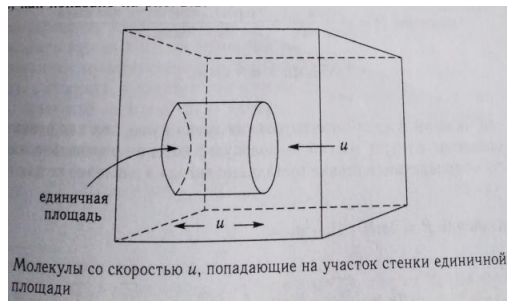
$$I_0^2(\alpha) = \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\{-\alpha(u^2 + v^2)\} du dv = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^\infty \exp\{-\alpha r^2\} r dr = \frac{\pi}{4\alpha} \rightarrow I_0(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}}.$$

Далее, последовательно применяя к (*) первое свойство гамма-функции, можно вычислить любой гауссовский интеграл.

Окончательно плотность распределения по скорости в одном направлении (x), называемая распределением Максвелла, имеет вид

$$p(u) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\{-\alpha u^2\} \quad (5).$$

Физический смысл постоянной распределения α становится ясным, если, исходя из (5), определить величину давления P , оказываемого молекулами на единичную площадку стенки сосуда, ортогональную направлению движения.



Несложно показать, что

$$P = N \frac{m}{2\alpha} \quad (6),$$

где m - масса молекулы, N - число молекул в единичном объеме.

Давление газа на стенку сосуда

Число молекул $N(u)$, имеющих скорость u из интервала от u до $u+du$, в единичном объеме есть $N(u) = N \times p(u)du$,

т.к. по определению $N(u)/N \approx p(u)du$

из них на единичную площадку стенки за секунду попадет

$$u \times N(u) \times 1 = u \times N \times p(u)du.$$

Давление P - сила, деленная на площадь, равно суммарному изменению импульсов при соударении со стенкой всех попадающих за секунду на единичную площадку молекул.

изменение импульса молекулы, имеющей скорость u из интервала от u до $u+du$, есть $\cong 2mu$,

поэтому давление на площадку, ортогональную u ,

$$P = \int_0^\infty Np(u) \times u \times (2mu)du, \text{ принимаем во внимание только молекулы, которые изначально}$$

двигались по направлению к стенке.

После подстановки в полученное выражение распределения (5) и интегрирования с учетом (*) получим

$$P = N \frac{m}{2\alpha}.$$

Сопоставляя (6) с уравнением состояния для единичного объема идеального газа

$$(PV) = RT = NkT \quad (7),$$

найдем выражение для неизвестной постоянной распределения α .

$$\alpha = \frac{m}{2kT}, \text{ здесь } k - \text{ постоянная Больцмана, } T - \text{ температура.}$$

Применяя уравнение состояния (7), мы феноменологически вводим понятие температуры T .

Параметр T статистически определяется следующим уравнением (Людвиг Больцман):

$$\left[\frac{\partial(k \ln W)}{\partial E} \right]_V = \frac{1}{T},$$

где E – полная энергия системы, W - число конфигураций (число возможных распределений молекул по состояниям с различной вырожденностью) и V – занимаемый системой объем. Понятие числа конфигураций будет введено ниже.

В итоге распределение скорости в одном направлении (*распределение Максвелла*) примет вид

$$p(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{mu^2}{2kT}\right\} \quad (8).$$

Распределение Максвелла (8) является гауссовским.

Напоминание

Функция нормального (Гауссовского) распределения случайной величины X , с математическим ожиданием $MX = a$, $DX = \sigma^2$ имеет вид

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(t-a)^2}{2\sigma^2}} dt.$$

С помощью распределения Максвелла можно определять характеристики некоторых физических процессов, например, истечения газа через отверстие (эффузия), классическая термоэлектронная эмиссия и т.д.

Найдем распределение скорости $p(c)dc$.

Введем в пространстве скоростей (u, v, w) сферические координаты (r, θ, φ) .

Тогда элементарный объем в пространстве скоростей $dudvdw = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$.

Из соотношения $p(u, v, w)dudvdw = p(u)p(v)p(w)dudvdw$, в

$$\text{где } p(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{mu^2}{2kT}\right\},$$

получим для вероятности $p(c, \theta, \varphi)$ молекуле иметь скорость в интервале $c, (c + dc)$ с направлением $\theta, (\theta + d\theta), \varphi, (\varphi + d\varphi)$

$$p(u, v, w)dudvdw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{mc^2}{2kT}\right\} c^2 dc \sin \theta d\theta d\varphi \quad (9), \quad c^2 = u^2 + v^2 + w^2.$$

Интегрируя (9) по θ и φ , найдем вероятность молекуле иметь скорость в интервале $c, (c + dc)$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\pi e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = p(c)dc$$

$$p(c)dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{mc^2}{2kT}\right\} c^2 dc \quad (10).$$

Распределение модуля скорости также называется распределением Максвелла.

Примеры

1. Несложно убедиться в том, что наиболее вероятная скорость $\tilde{c}$, соответствующая распределению (10) есть

$$\tilde{c} = \arg \max p(c), p(c) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2,$$

Дифференцируя это выражение по c , получим

$$\tilde{c} = \sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

в то время, как наиболее вероятная скорость $\tilde{u}$, соответствующая распределению (9) $\tilde{u} = 0$.

2. Показать, что средняя скорость $\bar{c} = \langle c \rangle$, молекулы газа равна

$$\langle c \rangle = 2\sqrt{\frac{2kT}{m}},$$

а средняя кинетическая энергия

$$\left\langle \frac{mc^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT.$$

2. Число конфигураций элементов в классической статистике (Максвелла-Больцмана)

Основные допущения статистики Максвелла-Больцмана.

1) Все элементы системы различимы, т. е., каждый атом или фотон индивидуален.

2) Все энергетические состояния ε_j также различимы, даже если они вырождены. Под вырождением понимают наличие более чем одного возможного состояния с одинаковой энергией.

Поскольку в классической механике, в отличие от квантовой механики, нет счетного числа дискретных уровней ε_k , поэтому в классическом контексте удобно считать уровни дискретными в том смысле, что все энергии ε в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ объединяются и рассматриваются как единый энергетический уровень ε .

3) В любом состоянии может находиться любое число элементов.

Рассмотрим энергетические уровни $\varepsilon_j, j = 1, 2, \dots$

Пусть j -й уровень вырожден, (имеет несколько различных состояний с одинаковой энергией ε_j для n_j элементов). Другими словами, в системе, состоящей из многих одинаковых и независимых элементов, n_j из них имеют

равную энергию ε_j , поэтому n_j называют *числом заполнения* соответствующего уровня.

Обозначим кратность вырождения g_k , рассмотрим число способов, которыми можно распределить n_k различных элементов по g_k различным состояниям с энергией ε_k .

Кратность вырождения g_k принято называть *вырождение*.

Число способов для первого элемента g_k , для второго и т.д. - g_k .

Таким образом, для n_k элементов уровня, *вырождение* g_k , возможное число *конфигураций* будет $g_k^{n_k}$.

Определим число способов, которыми можно распределить N элементов по группам (уровням)

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k! \dots} = N! \prod_k \frac{1}{n_k!}$$

Считая, что размещения по различным уровням ε_k и заполнение «подуровней вырожденных уровней» происходят независимо, найдем полное число конфигураций для всех N частиц,

$$W_{MB} = N! \prod_k \frac{g_k^{n_k}}{n_k!}, \text{ где } \sum_k n_k = N \quad (11).$$

W_{MB} называют максвелл-больцмановским числом конфигураций частиц.

3. Метод максимальной вероятности

Метод наибольшей вероятности состоит в отыскании такого распределения, т.е. таких чисел $n_1, n_2, n_k, \dots$, которым соответствует наибольшее число конфигураций (11). Другими словами, методом наибольшей вероятности (максимального правдоподобия) можно определить наиболее часто наблюдаемое распределение молекул идеального газа по энергетическим уровням.

Основное допущение метода состоит в том, что число частиц N велико.

С этой целью рассматривают $\ln W_{MB}$ и максимизируют его, считая, что полное число элементов N велико, чтобы заменить факториалы их приближением по формуле Стирлинга

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} n^{n+\frac{1}{2}} e^{-n},$$

т.е., отношение двух выражений стремится к 1 при $n \rightarrow \infty$.

В результате получается оценка для логарифма $n!$ при больших n :

$$\ln n! \cong n(\ln n - 1)$$

$$\text{Тогда } \ln W_{MB} \cong \ln N! + \sum_k [n_k \ln g_k - n_k \ln n_k + n_k].$$

Дифференцируя и приравнявая нулю, получим

$$d \ln W_{MB} = - \sum_k dn_k \ln \frac{n_k}{g_k} = 0 \quad (13)$$

Если энергия системы равна E

$$E = \sum_k n_k \varepsilon_k = \text{const},$$

то возникает дополнительное условие $dE = \sum_k dn_k \varepsilon_k = 0$ (14).

1. Случай несохраняющегося числа элементов

Рассмотрим случай несохраняющегося числа элементов. Это, например, фотоны и фононы. *Несохранение* в данном случае означает отсутствие ограничений на число частиц, которое меняется за счет того, что, например, атомы стенок сосуда в некоторых процессах поглощают или излучают фотоны.

Тогда, методом множителей Лагранжа из уравнений (13), (14) найдем

$$\ln \frac{n_k}{g_k} = -\mu \varepsilon_k,$$

где μ – постоянный для данной системы множитель Лагранжа.

В итоге для системы с несохраняющимся числом элементов получаем распределение Максвелла-Больцмана

$$n_k = g_k \exp\{-\mu \varepsilon_k\} \quad (15)$$

Распределение (15) является, вообще говоря, дискретным распределением чисел заполнения по энергии соответствующих уровней.

2. Случай сохраняющихся элементов

В случае, когда число элементов в системе сохраняется $N = \text{const}$, возникает дополнительное условие

$$N = \text{const} \rightarrow \sum_k dn_k = 0.$$

Применяя тот же метод множителей Лагранжа, имеем

$$\ln \frac{n_k}{g_k} = -\mu \varepsilon_k + \text{const} \rightarrow n_k \propto g_k \exp\{-\mu \varepsilon_k\}; \text{const} \equiv \mu \varepsilon_0 \rightarrow$$

$$n_k = g_k \exp\{-(\mu - \mu_0) \varepsilon_k\},$$

$$\text{полное число элементов } N = \sum_k n_k = \sum_k g_k \exp\{-(\mu - \mu_0) \varepsilon_k\}.$$

Окончательно,

$$n_k = N \frac{g_k \exp\{-(\mu - \mu_0) \varepsilon_k\}}{\sum_i g_i \exp\{-(\mu - \mu_0) \varepsilon_i\}} = N \frac{g_k \exp(-\mu \varepsilon_k)}{\sum_i g_i \exp(-\mu \varepsilon_i)} \quad (16).$$

Распределение (16) представляет наиболее вероятное распределение заселенности n_k по одночастичным энергетическим уровням ε_k .

Физический смысл константы μ можно выявить, если доказать, что две системы частиц, находящиеся в тепловом равновесии имеют одинаковые μ . Затем рассмотреть интересующую нас систему в состоянии теплового равновесия с идеальным газом при температуре T , вычислить давление с помощью найденного распределения и воспользоваться уравнением состояния идеального газа.

В результате найдем, что

$$\mu = \frac{1}{kT}.$$

Строго корректным методом *средних величин (метод селекторных переменных Дарбина - Фаулера)*, который является наиболее надежной процедурой определения статистических функций распределения, доказано, что средние *факторы заселенности* $\bar{n}_k$ точно равны

$$\bar{n}_k = N \frac{g_k \exp(-\varepsilon_k / kT)}{\sum_i g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)} \quad (17).$$

Равновесные и неравновесные состояния макроскопических систем.

Совокупность всех макроскопических параметров, характеризующих систему, фиксирует ее макроскопическое состояние. При этом оказывается, что достаточно зафиксировать лишь некоторую их часть, тогда остальные макропараметры сами примут те значения, которые присущи именно этому состоянию.

Если, например, задать число частиц, объем и температуру газа, остальные его характеристики (давление, внутренняя энергия, теплоемкость) примут со временем определенные значения.

Значит, между макроскопическими величинами существуют функциональные связи.

Наблюдения показывают, что состояния макросистем могут меняться не только под воздействием внешних сил, но и самопроизвольно (капля чернил постепенно расплывается в стакане воды).

На этом основании все состояния макрообъектов можно разделить на два класса – *равновесные и неравновесные* состояния; первые называют состояниями *термодинамического равновесия*.

Самопроизвольное изменение неравновесного состояния происходит направленно и необратимо, причем в отсутствии внешнего воздействия (изолированная система) происходит переход в состояние термодинамического равновесия.

Количественно это фундаментальное свойство макроскопических систем выражено в *эмпирическом законе, который носит название **второго закона термодинамики***.

Одна из эквивалентных формулировок второго закона – это *принцип Клаузиуса*.

Процесс, при котором не происходит никаких изменений, кроме передачи тепла от горячего тела к холодному является необратимым. Иначе говоря, теплота не может спонтанно перейти от более холодного тела к более горячему без каких-либо других изменений в системе.

В том случае, когда разница между начальным и конечным состояниями системы бесконечно мала (для инфинитезимального процесса), имеет место неравенство:

$$\delta Q \leq T dS,$$

где δQ - бесконечно малое количество тепла, полученное системой, находящейся при температуре T ; S - энтропия системы.

Микроскопические состояния системы и гипотеза о молекулярном хаосе

Если считать микрочастицы, входящие в состав макросистем, материальными точками, каждая из которых характеризуется положением $\vec{r}$ и импульсом $\vec{p}$ то состояние макросистемы, состоящей из N частиц, определяется заданием $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$.

Такое предельно подробное описание состояния называется *микроскопическим*.

Поскольку частицы движутся, микросостояние системы постоянно меняется таким образом, что на достаточно больших интервалах времени δt это изменение можно считать случайным. Поэтому в каком бы состоянии не находилась система, через некоторое время δt она с равными шансами может оказаться в любом возможном микросостоянии.

Можно считать, что за достаточно большое время изолированная система проведет равную долю времени во всех возможных микросостояниях.

Это представление о хаотичности микроскопического движения справедливо для времен, больших некоторого малого Δt , в течение которых движение происходит вполне упорядоченно.

Однако, за относительно большое время $\delta t \gg \Delta t$ система «забывает», где ей в точности нужно быть и может оказаться в любом возможном микросостоянии. Причем это микроскопически большое время δt с макроскопической точки зрения обычно очень мало. Хаотичность микроскопического движения, которая приводит к «потере памяти» на интервале δt , называется *гипотезой молекулярного хаоса*.

Плотность состояний макроскопической системы.

Множество значений энергии стационарных состояний системы образует энергетический спектр.

Так, у частицы, находящейся в трехмерной потенциальной яме (ограниченной плоскостями ящике, со сторонами, L_1, L_2, L_3), волновая функция имеет вид:

$$\psi_{lmn}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin(k_{1l} x_1) \sin(k_{2m} x_2) \sin(k_{3n} x_3),$$

и энергетический спектр

$$E_{lmn} = E_{1l} + E_{2m} + E_{3n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2M} \left(\frac{l^2}{L_1^2} + \frac{m^2}{L_2^2} + \frac{n^2}{L_3^2} \right), \text{ где } l, m, n = 1, 2, 3, \dots$$

Очевидно, что расстояние между уровнями обратно пропорционально L^2 , если $L \approx L_1 \approx L_2 \approx L_3$.

$$\Delta \varepsilon \propto \frac{1}{L^2} \propto \frac{1}{V^{\frac{2}{3}}} \quad (1).$$

Из (1) следует, что расстояние между уровнями быстро уменьшается с увеличением размеров системы.

Если же поместить в тот же ящик еще несколько частиц, то набор энергетических уровней станет больше, а спектр гуще. Учет взаимодействия между частицами еще больше уплотняет спектр.

Отношение числа квантовых состояний системы, энергия которых принадлежит некоторому интервалу энергии, к ширине этого интервала называется плотностью состояний (в энергетическом спектре).

С целью формального определения плотности, введем величину $\Gamma(E)$, равную числу состояний с энергией, не превышающей некоторого значения E ,

$$\Gamma(E) = \sum I(E_n), \text{ где } I(E_n) = \begin{cases} 1, E_n \leq E \\ 0, E_n > E \end{cases} \quad (2).$$

Сумма берется по всем состояниям системы, если учесть возможную вырожденность квантового состояния $\gamma(E_n)^{(*)}$, то

$$\Gamma(E) = \sum_{E_k \leq E} \gamma(E_k) \quad (3).$$

В (3) сумма берется по всем возможным энергетическим уровням системы. Число состояний является кусочно-непрерывной функцией (аналог выборочная функция распределения), но поскольку при больших значениях энергии скачки ничтожно малы, можно провести огибающую. Производная этой гладкой функции является достаточно хорошей оценкой плотности. Выберем конечный интервал энергии $\delta E \gg \Delta \varepsilon$, в котором содержится много энергетических уровней, и определим плотность $\rho(E)$

$$\rho(E) = \frac{\delta \Gamma(E)}{\delta(E)} \quad (4),$$

где $\delta \Gamma(E) = \sum_{(E, E+\delta E)} \gamma(E_k)$ - число квантовых состояний, в которых энергия лежит в интервале δE .

Ширина интервала должна быть достаточно большой, чтобы добавление еще одного энергетического уровня пренебрежимо мало сказывалось на значении $\rho(E)$, и достаточно малой по сравнению с энергетическим масштабом, на котором заметно меняется $\Gamma(E)$. Как правило, $\Delta \varepsilon \ll \delta E \ll E$.

Если физическая величина $A(E)$ зависит от энергии и мало меняется при переходе соседнему энергетическому уровню, то при вычислении суммы ее значений $\sum_n A_n$ при любых энергиях, можно разбить область изменения энергии на такие интервалы δE_s , каждый из которых содержит много энергетических уровней, но внутри δE_s величина $A(E)$ практически не меняется.

Тогда сумма по квантовым состояниям будет иметь вид

$$\sum_n A_n = \sum_s \sum_{n \in \delta E_s} A(\bar{E}_s), \text{ где } A(\bar{E}_s) - \text{значение наблюдаемой в центре интервала } \delta E_s.$$

Поскольку $\sum_{n \in \delta E_s} A(\bar{E}_s) = A(\bar{E}_s) \delta \Gamma_s$, $\delta \Gamma_s$ - число состояний в интервале δE_s ,

Получим с учетом (4)

$$\sum_n A_n = \sum_s A(\bar{E}_s) \delta \Gamma_s \cong \sum_s \rho(\bar{E}_s) A(\bar{E}_s) \delta E_s \cong \int A(E) \rho(E) dE = \int A d\Gamma \quad (5).$$

Здесь $d\Gamma$ - число квантовых состояний в интервале энергий $(E, E+dE)$,

Следовательно, вычисление сумм по квантовым состояниям сводится к нахождению среднего значения функции при известной плотности распределения аргумента.

Статистическое распределение

1. В природе не существует замкнутых систем, всегда присутствует взаимодействие с окружающими телами. Однако, чем оно слабее, тем ближе свойства системы к свойствам замкнутой макросистемы.

На практике систему можно считать замкнутой, если на тех временных интервалах и для тех процессов, которые нас интересуют, взаимодействие с другими телами не существенно.

Подсистема – это макроскопически малая часть системы, т.е., небольшая относительно всей макросистемы, но содержащая достаточно много частиц, чтобы определять для нее макроскопические параметры.

Подсистема замкнутой системы не замкнута, как и реальные макротела, и взаимодействует с другими частями макросистемы (другими подсистемами). Поэтому свойства подсистемы соответствуют свойствам реальных тел в случае, когда нельзя пренебречь их взаимодействием с окружающими телами.

Таким образом, для описания статистических свойств макроскопических тел, взаимодействующих с окружением, применяется модель подсистемы, а окружающая тело среда моделируется замкнутой системой.

Если макросистема замкнута и не взаимодействует ни с какими другими телами, ее энергия не меняется и остается равной некоторому постоянному значению E^0 , при этом она находится в одном из своих стационарных квантовых состояний, отвечающих этой энергии.

2. Как описать квантовое состояние подсистемы?

Выше упоминалось, что поскольку подсистема взаимодействует с окружением (обменивается энергией), ее спектр весьма густой, и энергия взаимодействия значительно превосходит расстояние между ближайшими энергетическими уровнями $\Delta\varepsilon$.

В результате взаимодействия с окружением энергия подсистемы меняется, и поэтому подсистема не находится в каком-либо одном из своих стационарных состояний. В разные моменты времени подсистему можно обнаружить в целом ряде состояний с энергией, лежащей в некотором промежутке ΔE вблизи среднего (макроскопического) значения энергии подсистемы $\bar{E}$.

Для макроскопической подсистемы величина ΔE всегда удовлетворяет неравенствам:

$$\Delta E \gg \Delta\varepsilon, \quad \Delta E \ll \bar{E}.$$

Последнее неравенство несложно доказать, рассматривая флуктуации около среднего значения энергии (см. раздел флуктуации аддитивных физических величин).

Введем w_n вероятности того, что подсистема находится в том или ином стационарном квантовом состоянии n .

Совокупность вероятностей w_n образует статистическое распределение.

Если статистическое распределение известно, то все средние макроскопические значения физической величины A можно определить следующим образом:

$$\bar{A} = \sum_n w_n \int \psi_n^* \hat{A} \psi_n dq = \sum_n w_n A_n \quad (6),$$

здесь A_n – квантовомеханическое среднее значение наблюдаемой $\hat{A}$ в стационарном состоянии ψ_n ; суммирование квантовомеханических средних по квантовым числам с функцией распределения означает усреднение по состояниям, в которых данная подсистема может быть обнаружена.

Очевидно, что последнее усреднение является усреднением по времени.

3. Статистический ансамбль.

Вместо того чтобы отслеживать последовательность стационарных состояний подсистемы и далее проводить усреднение по времени, вводят понятие *статистического ансамбля* – совокупности большого числа тождественных замкнутых систем, каждая из которых находится в определенном микроскопическом стационарном квантовом состоянии, причем доля систем в состоянии ψ_n равна w_n .

После введения понятия ансамбля отпадает необходимость учитывать взаимодействие с окружением, поскольку оно формирует распределение w_n , которое и задает ансамбль. Системы ансамбля находятся каждая в своем стационарном состоянии и ни с чем не взаимодействуют.

Тем самым, вместо незамкнутой подсистемы можно рассматривать ансамбль замкнутых систем.

С этой точки зрения формула (6) для статистического среднего остается в силе, но означает не среднее по времени, а среднее по ансамблю.

4. Статистическая независимость. Свойства статистической функции распределения.

Определим вид распределения для подсистемы замкнутой системы.

Пусть замкнутая система находится в состоянии равновесия. Переход в такое состояние достаточно длителен и требует завершения процесса релаксации, т.е., установления равновесных значений макроскопических величин системы. В равновесном состоянии система может пребывать достаточно долго, при этом все ее макропараметры остаются практически неизменными (с точностью до флуктуаций).

Состояние равновесия существует у любой замкнутой системы и при этом только одно.

В состоянии равновесия статистическое распределение w_n не зависит от времени, иначе среднее макроскопическое значение любой наблюдаемой зависело бы от времени.

Статистические распределения любых двух подсистем можно считать независимыми. Состояние одной подсистемы не влияет на вероятности того, что другая подсистема может находиться в любом другом состоянии.

Статистическая независимость подсистем определяется следующими причинами

а) влияние на одну подсистему со стороны других подсистем нивелируется в силу их большого количества;

б) взаимодействие подсистемы, которая содержит большое количество частиц, с другой подсистемой происходит через поверхность и потому мало в сравнении со взаимодействием частиц внутри подсистемы.

$$\bar{E} \propto L^3 \propto N, E_{inter} \propto L^2 \propto N^{\frac{2}{3}} \rightarrow E_{inter} \ll \bar{E}.$$

Таким образом, влияние взаимодействия между подсистемами на их свойства относительно невелико.

Статистическая независимость означает, в частности, что для составной подсистемы $\{1,2\}$, включающей две части $\{1\}$ $\{2\}$, совместное распределение двух подсистем является произведением распределений этих частей:

$$w_{mn}^{(1,2)} = w_m^{(1)} w_n^{(2)} \quad (7),$$

где состояние составной системы характеризуется заданием состояния двух ее частей – снова в силу их статистической независимости.

Из (7) следует

$$\ln w_{mn}^{(1,2)} = \ln w_m^{(1)} + \ln w_n^{(2)} \quad (8),$$

то есть, логарифм статистического распределения для подсистем является аддитивной функцией.

Поскольку w_n не зависит от времени, она может определяться только такими характеристиками состояния, которые ему присущи и тоже не меняются со временем, в квантовой механике это квантовые числа, а в классической – интегралы движения.

Логарифм вероятности w_n неизменная во времени аддитивная величина.

Будем полагать далее, что рассматриваемая система заключена в ящик с неподвижными стенками и, значит, покоится как целое.

Тогда она имеет *единственный аддитивный интеграл движения – энергию E*

Значит, $\ln w$ должен быть линейной функцией энергии

$$\ln w_n^{(k)} = \alpha^{(k)} - \beta E_n^{(k)} \quad (9),$$

где k – номер подсистемы, $\alpha^{(k)}$ и β – коэффициенты, причем коэффициент β одинаков для всех подсистем замкнутой системы.

Коэффициенты $\alpha^{(k)}$ определяются из условий нормировки соответствующих распределений:

$$\sum_n w_n^{(k)} = 1, \quad (5) \text{ для } \forall k = 1, 2, \dots$$

Значение β находится, исходя из величины полной энергии всей замкнутой системы:

$$\sum_{n,k} E_n^{(k)} w_n^{(k)} = E^0 \quad (10),$$

где $E_n^{(k)}$ – энергия k – ой подсистемы, в n – ом квантовом состоянии,

либо по величине средней энергии любой подсистемы

$$\langle E^{(k)} \rangle = \sum_n E_n^{(k)} w_n^{(k)} \quad (11).$$

Из уравнения (10) видно, что значение одной единственной величины замкнутой системы E^0 полностью определяет статистические распределения всех подсистем этой системы, следовательно, вообще все ее

статистические свойства в состоянии равновесия, поскольку система образована из подсистем.

Микроканоническое распределение.

Из полученных в предыдущем пункте результатов следует, что значения всех других, помимо энергии, величин, характеризующих состояние системы: прочих квантовых чисел в квантовой механике или неаддитивных интегралов движения в классическом случае – не играют никакой роли при определении статистических свойств ни самой системы, ни ее подсистем.

Значит, для замкнутой системы можно написать простую функцию распределения, пригодную для описания ее статистических свойств (исходя из микросостояний).

Будем считать, что все состояния, которые имеют одинаковую энергию, но различаются значениями остальных характеризующих состояние системы величин, т.е., квантовых чисел, равновероятны, поскольку статистические свойства замкнутой системы во всех состояниях с одинаковой энергией совпадают.

Полученное в результате подобных предположений распределение называют микроканоническим:

$$w_n = \frac{1}{\gamma} \delta_{E^0 E_n}, \quad (12)$$

где $\gamma = \gamma(E^0)$, δ_{ij} - символ Кронекера.

Нормировочная постоянная $\gamma(E^0)$ - кратность вырождения энергетического уровня E^0 .

Для макроскопической системы энергетический спектр настолько густой, что микроканоническое распределение удобно переписать в виде, пригодном для интегрирования по энергии вместо суммирования по квантовым состояниям.

С этой целью можно использовать δ -функцию Дирака и записать распределение (12) в виде

$$dw = c \delta(E - E^0) d\Gamma = c \delta(E - E^0) \rho(E) dE \quad (13),$$

здесь dw - вероятность того, что замкнутая система находится в одном из состояний множества состояний $d\Gamma = \rho(E) dE$, энергии которых лежат вблизи E , в интервале $(E, E + dE)$,

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}, \quad \int_a^b \delta(x) dx = 1, 0 \in (a, b).$$

$\delta(x)$ -функцию можно представить как бесконечно узкий и бесконечно высокий пик в точке $x = 0$, площадь под которым равна единице.

Постоянная c определяется условием нормировки $\int dw = 1$,

откуда

$$c \int \delta(E - E^0) \rho(E) dE = c \rho(E^0) = 1 \rightarrow c = \frac{1}{\rho(E^0)}.$$

В итоге, микроканоническое распределение имеет вид:

$$dw = \frac{1}{\rho(E^0)} \delta(E - E^0) \rho(E) dE \quad (14).$$

Количество состояний в элементе $d\Gamma$ можно выразить через такие же величины $d\Gamma^{(k)}$ для подсистем, учитывая их статистическую независимость

$$d\Gamma = \prod_k d\Gamma^{(k)},$$

где произведение идет по всем подсистемам, а состояния входящие в $d\Gamma^{(k)}$, удовлетворяют условию

$$\sum_k E^{(k)} \in (E, E + dE),$$

где $E^{(k)}$ - энергия состояния k -ой подсистемы.

$$dw = c \delta(E - E^0) d\Gamma = c \delta(E - E^0) \prod_k \Gamma^{(k)} \quad (14.1)$$

Флуктуации аддитивных величин

Незамкнутая подсистема может находиться в разных своих стационарных состояниях, которым соответствуют различные значения физических величин f , что порождает некоторое распределение их значений.

Средние значения можно найти по формуле (6)

Определим дисперсии этих распределений.

Пусть f – аддитивная физическая величина и $\bar{f}$ - ее среднее,

тогда флуктуация $\Delta f = f - \bar{f}$, причем $\overline{\Delta f} = 0$

и дисперсия $\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2$

Отношение стандартного отклонения физической величины к ее среднему назовем относительным значением флуктуации (в мат. стат. коэффициент вариации)

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}}.$$

Если подсистемы статистически независимы, то флуктуации в каждой из них происходят независимо от флуктуаций в других подсистемах. Исходя из этого обстоятельства, найдем оценку величины флуктуации во всей системе.

Разобьем всю систему на N подсистем, причем выберем число N максимально возможным. подсистемы не могут быть взяты слишком маленькими, в противном случае, они не будут статистически независимыми друг от друга – они должны оставаться макроскопическими.

В результате систему можно разбить, на тем большее количество статистически независимых подсистем, чем больше сама макросистема.

Таким образом, число подсистем N будет пропорционально объему системы, или числу частиц в ней N

$$N \propto V \propto N$$

Поскольку f – аддитивная физическая величина

$$f = \sum_{k=1}^N f^{(k)} \quad (\text{сумма по подсистемам}),$$

то и

$$\bar{f} = \sum_{k=1}^N \bar{f}^{(k)} \propto N \propto V \propto N.$$

Вычислим средний квадрат флуктуации f

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^N \Delta f^{(k)}\right)^2} = \sum_k \sum_j \overline{\Delta f^{(k)} \Delta f^{(j)}} = \sum_k \overline{(\Delta f^{(k)})^2} + \sum_{k \neq j} \sum_j \overline{\Delta f^{(k)} \Delta f^{(j)}}.$$

В силу статистической независимости различных подсистем

$$\overline{\Delta f^{(k)} \Delta f^{(j)}} = \overline{\Delta f^{(k)}} \times \overline{\Delta f^{(j)}} = 0,$$

так что

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{k=1}^N \overline{(\Delta f^{(k)})^2} \propto N \propto V \propto N.$$

Поэтому оценка относительных флуктуаций физических величин имеет вид

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}},$$

т.е., относительные флуктуации аддитивных физических величин при $N \rightarrow \infty$ стремятся к нулю как $\frac{1}{\sqrt{N}}$, следовательно, их величина всегда мала в макроскопических системах.

Применяя эти результаты к флуктуации энергии подсистемы, найдем

$$\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} \propto \sqrt{N} \langle \bar{E} \rangle \propto N (*).$$

С другой стороны, из грубой оценки расстояния между соседними уровнями энергетического спектра $\Delta \varepsilon$ вытекает, см. (1)

$$\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}} \propto \sqrt{N} \rangle \Delta \varepsilon \propto \frac{1}{N^{\frac{2}{3}}}.$$

Таким образом, как предполагалось ранее, энергетическая ширина полосы (интервала) $\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$ тех состояний, в которых, в основном, и можно обнаружить подсистему, оказывается малой по сравнению с энергией подсистемы, но $\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$ намного превосходит расстояние между энергетическими уровнями подсистемы.

Статистический вес и энтропия

Рассмотрим сумму по квантовым состояниям, аналогичную выражению для статистического среднего (6):

$$\sum_n A(E_n) w_n = \sum_n A(E_n) w(E_n) = \int dE \rho(E) w(E) A(E) = \int dE W(E) A(E) \quad (15),$$

где $w(E_n) \equiv w_n$, а $W(E)dE = \rho(E)w(E)dE$ - вероятность того, что энергия подсистемы лежит в интервале $(E, E+dE)$,

и $W(E)$ - плотность вероятности, которая должна удовлетворять условию нормировки

$$\int W(E)dE = 1 \quad (16).$$

Как было показано выше, для макроскопической подсистемы плотность $W(E)$ представляет собой узкий пик ширины ΔE вблизи значения $\bar{E}$, причем $\Delta E \langle \bar{E} \rangle$, см. (*)

Площадь под кривой $W(E)$ равна единице,

$$W(\bar{E})\Delta E \cong 1 \quad (17).$$

С помощью (17) определим количественно ширину пика ΔE , следующим образом:

$$W(\bar{E})\Delta E = 1 \rightarrow w(\bar{E})\rho(\bar{E})\Delta E = 1 \rightarrow w(\bar{E})\Delta \Gamma(\bar{E}) = 1,$$

$$\text{где } \Delta \Gamma(\bar{E}) = \rho(\bar{E})\Delta E = \frac{1}{w(\bar{E})} \quad (18).$$

Величина $\Delta\Gamma(\bar{E})$ называется *статистическим весом* и имеет смысл числа квантовых состояний, в которых чаще всего можно обнаружить подсистему, имеющую среднюю энергию $\bar{E}$.

Другими словами, статистический вес есть число микросостояний, соответствующих макросостоянию подсистемы со средней энергией $\bar{E}$:

макроскопическое состояние подсистемы определяется заданием макроскопической величины – средней энергии.

Вследствие чрезвычайной плотности спектра макроскопических систем статистический вес принимает весьма большие значения, поэтому удобнее пользоваться его логарифмом, который называют *энтропией*:

$$S(\bar{E}) = \ln \Delta\Gamma(\bar{E}) \quad (19).$$

Из определения (19) вытекает, что в равновесном состоянии подсистемы энтропия определена как функция ее средней (макроскопической) энергии.

Как и статистический вес, энтропия является величиной безразмерной.

Из (18) вытекает, что

$$S = -\ln w(\bar{E}) \quad (20).$$

Учитывая соотношение

$$\ln w(E_n) = \alpha - \beta E_n \quad (9),$$

получим

$$\alpha - \beta \bar{E} = \overline{\ln w_n} = \sum_n w_n \ln w_n \quad (21).$$

Отсюда получим еще одну формулу для энтропии

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n = -\overline{\ln w} \quad (21.1).$$

Если рассмотреть подсистему, состоящую из нескольких макроскопических частей, то в силу их статистической независимости каждое состояние одной подсистемы может комбинироваться с любым состоянием другой.

В результате статистический вес составной подсистемы получается перемножением статистических весов ее частей

$$\Delta\Gamma^{(1,2)} = \Delta\Gamma^{(1)} \Delta\Gamma^{(2)}.$$

Отсюда следует, что энтропия является аддитивной функцией

$$S^{(1,2)} = S^{(1)} + S^{(2)} \quad (22).$$

С помощью этой формулы можно определить энтропию замкнутой системы как сумму энтропий ее подсистем

$$S = \sum_{k=1}^N S^{(k)} \quad (22.1).$$

Тогда статистический вес состояния замкнутой системы будет определяться таким же выражением, как и для подсистемы, которая сама состоит из нескольких частей

$$\Delta\Gamma = \prod_{k=1}^N \Delta\Gamma^{(k)} \quad (23).$$

Это отдельное определение энтропии замкнутой системы необходимо, поскольку непосредственное применение определения (19) к замкнутой

системе, находящейся в одном определенном стационарном квантовом состоянии с фиксированной энергией E^0 , дает

$$\Delta\Gamma = 1 \rightarrow S = 0,$$

вне любой зависимости от того, какие физические процессы происходят в такой системе.

Определение (22.1), в частности, может быть распространено и на некоторые неравновесные состояния полной системы.

Пусть полная система еще не пришла в равновесие, но каждая из ее подсистем уже находится в равновесном состоянии так, что для них определены статистический вес и энтропия. Неравновесность полной структуры связана с тем, что в равновесии между собой подсистемы не находятся. Подобная ситуация возникает потому, что время релаксации (восстановления равновесия) в подсистеме может быть меньше, чем во всей полной системе, так как времена релаксации, как правило, падают при уменьшении размера системы. Тогда с помощью (22.1) появляется возможность описывать свойства определенного класса неравновесных систем.

Энтропия и плотность состояний

После введения энтропии появляется возможность более точно оценить расстояние между стационарными энергетическими уровнями макроскопической системы.

Рассмотрим находящуюся в равновесии подсистему, энтропия которой есть $S(\bar{E})$.

Статистический вес можно записать в виде

$$\Delta\Gamma = e^{S(\bar{E})},$$

а плотность состояний вблизи энергии $\bar{E}$

$$\rho(E) = \frac{\Delta\Gamma}{\Delta E} = \frac{1}{\Delta E} e^{S(\bar{E})} \quad (24),$$

где ΔE – энергетическая ширина распределения подсистемы.

Отсюда расстояние $\Delta\varepsilon$ между энергетическими уровнями системы при этой энергии будет

$$\Delta\varepsilon = \Delta E e^{-S(\bar{E})}.$$

Поскольку энтропия аддитивная функция

$$S \propto N$$

и ширина распределения, согласно формуле

$$\sqrt{(\Delta E)^2} \propto \sqrt{N} \propto \sqrt{V},$$

получаем, что ΔE гораздо медленнее изменяется при увеличении размеров системы, чем e^{-S} .

Значит, расстояние между энергетическими уровнями макроскопической системы оказывается малым, примерно как e^{-N} .

Замечание

Во всех проведенных выше рассмотрениях речь идет о плотности состояний макроскопической системы (плотности *многочастичных* состояний).

Плотность *одночастичных* состояний – другая величина с совершенно иным поведением в пределе бесконечно большого объема (идеальные квантовые газы).

Каноническое распределение Гиббса

Функция распределения макроскопического тела (подсистема), взаимодействующего со своим окружением (гипотетическая замкнутая система). Замкнутая система предполагается гораздо большей, чем подсистема; *все ее части, не входящие в подсистему, назовем средой, или термостатом.*

Считаем, что и система и термостат находятся внутри себя и между собой в равновесии.

Вероятность w_n того, что незамкнутая система находится в некотором определенном квантовом состоянии с набором квантовых чисел n , независимо от того, в каком квантовом состоянии находится среда, равна

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{E_n}{T}\right\} \quad (25),$$

где нормировочная постоянная

$$Z = \sum_n \exp\left\{-\frac{E_n}{T}\right\}$$

называется статистической суммой.

Абсолютная температура T системы и окружающей ее среды определяется из соотношения

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}.$$

Свободная энергия системы

$$F = \bar{E} - S,$$

где $\bar{E}$ - термодинамическое значение энергии,

выражается через статистическую сумму следующим образом

$$F = T \ln Z$$

Поэтому распределение (25) можно записать следующим образом

$$w_n = \exp\left\{\frac{F - E_n}{T}\right\} \quad (26)$$

Распределение (25, (26)) называется каноническим распределением Гиббса.

Распределение Ферми-Дирака

Рассматриваем *идеальные квантовые газы*, в которых нет силового взаимодействия между частицами.

Состояние многочастичной системы задаем с помощью чисел заполнения n_p , n_p - количество частиц, находящихся в квантовом состоянии с определенным значением импульса p и спиновой переменной.

Для фермионов (частиц с полуцелым спином) числа заполнения принимают только два значения 0 и 1. Формула для *средней заселенности* $\bar{n}_p$ (количества частиц, находящихся на уровне ϵ_k , деленного на количество состояний в этом уровне) в идеальном Ферми-газе имеет вид

$$\bar{n}_p = \frac{1}{\exp\left\{\frac{\epsilon_p - \mu}{T}\right\} + 1} \quad (26),$$

называется *распределением Ферми*.

Здесь μ - химический потенциал, -

Зависимость химического потенциала от концентрации частиц определяется из условия нормировки

$$\sum_p \frac{1}{\exp\{\frac{\varepsilon_p - \mu}{T}\} + 1} = 1 \quad (27)$$

Распределение Бозе-Эйнштейна

Когда частицы идеального газа имеют целый спин (бозоны), их числа заполнения могут принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots, N$.

Формула для средней заселенности одночастичных состояний в идеальном Бозе-газе

$$\bar{n}_p = \frac{1}{\exp\{\frac{\varepsilon_p - \mu}{T}\} - 1} \quad (28)$$

называется *распределением Бозе*.

Зависимость химического потенциала Бозе-газа от концентрации частиц можно найти из условия нормировки распределения

$$\sum_p \frac{1}{\exp\{\frac{\varepsilon_p - \mu}{T}\} - 1} = 1 \quad (29).$$