

Министерство образования
Московской области
Государственный университет «Дубна»
Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий
и материалов

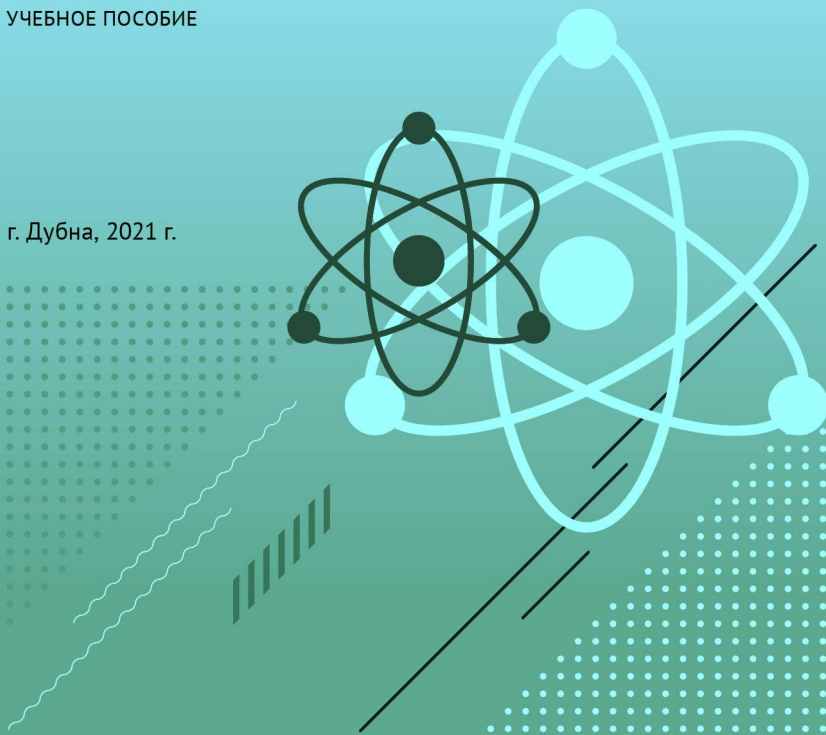


Р. Г. Назмитдинов, С. А. Новикова

Квантовая механика и квантовая химия

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

г. Дубна, 2021 г.



Министерство образования Московской области
Государственный университет «Дубна»

Факультет естественных и инженерных наук
Кафедра химии, новых технологий и материалов

Р. Г. Назмитдинов, С. А. Новикова

Квантовая механика и квантовая химия

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Рекомендовано учебно-методическим советом
университета «Дубна» в качестве учебного пособия для
студентов, обучающихся по направлению подготовки
«Химия»
(магистратура)



Дубна
2021

УДК 530.145+544.18
ББК 22.314я73
Н 196

Р е ц е н з е н т :

доктор физико-математических наук *В.О. Нестеренко*

Назмитдинов, Р. Г.

Н 196 Квантовая механика и квантовая химия : учебное пособие / Р. Г. Назмитдинов, С. А. Новикова. — Дубна : Гос. ун-т «Дубна», 2021. — 123 [1] с.

ISBN 978-5-89847-631-1

Пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия» для химических направлений государственных университетов и в соответствии с календарным планом учебных занятий по квантовой химии для студентов кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна».

Предназначен для студентов направления «Химия» (магистратура).

УДК 530.145+544.18
ББК 22.314я73

ISBN 978-5-89847-631-1

© Государственный университет
«Дубна», 2021

© Назмитдинов Р. Г., Новикова С. А., 2021

Предисловие

Предлагаемое пособие посвящено изложению базисных принципов квантовой механики и может служить введением в основную раздел современной теоретической химии. Классическая теория химического строения вещества, оперируя феноменологическими законами, дает представление о структуре химического соединения, его особенностях и характерных свойствах. Квантовая теория позволяет получить более детальную информацию о строении вещества, что помогает не только объяснить, но и предсказать различные свойства химических соединений с единичных позиций, например ее электронной структуры. При этом данный подход открывает возможность объяснить и предсказать свойства химических соединений, которые невозможно понять, оставаясь в рамках классических представлений. Основываясь на новых принципах, квантовая физика является инструментом исследования свойств объектов природы на тех масштабах, для которых представления классической физики, с детерминированностью ее законов, являются несовершенными. Для углубленного понимания химических соединений квантовая химия использует математический аппарат и методы квантовой механики, которые существенным образом опираются на вероятностные принципы. Такой подход требует освоения специального математического аппарата, основные элементы которого изложены в данном пособии.

Мы старались вести изложение конкретных вопросов с наибольшей полнотой и ясностью. При обсуждении различных вопросов мы стремились максимально просто изложить математический аппарат, чтобы на его основе выявить физический смысл рассматриваемого явления. Содержание данного пособия соответствует курсу лекций, прочитанных в течение одного семестра для студентов-химиков, которые будут способны понимать основы современных нанотехнологий. Наряду с подробным изложением основных элементов квантовой механики внимание уделяется рассмотрению квантовых эффектов, которые имеют практическое значение в различных современных технологиях. Некоторое количество подробно разобранных задач позволит

развить навыки у студентов для проведения собственных квантово-механических расчетов. Список рекомендуемой литературы включает пособия, в которых студенты смогут получить дополнительную информацию для более полного и глубокого усвоения различных вопросов, изложенных в данном пособии.

Авторы выражают благодарность А.В. Огурцовой за помощь в техническом оформлении материала.

1. Исторические основы квантовой механики: квантовая природа излучения

Квантовая химия представляет собой теорию строения и свойств атомов и молекул, построенную на сочетании теоретической физики, вычислительной математики и химии. Исторически квантовое описание материи основано на нескольких разделах физики (рис. 1), а методы, в своё время развитые в физике, широко применяются в квантовой химии – области знаний, в которой с использованием специальных методов квантовой механики и вычислительной математики решаются следующие химические задачи:

- 1) предсказание возможности существования различных молекулярных систем в виде устойчивой комбинации атомов;
- 2) предсказание геометрической и электронной структуры таких систем;
- 3) предсказание наиболее вероятных путей протекания химических реакций;
- 4) осуществление компьютерного дизайна соединений с заданными свойствами.

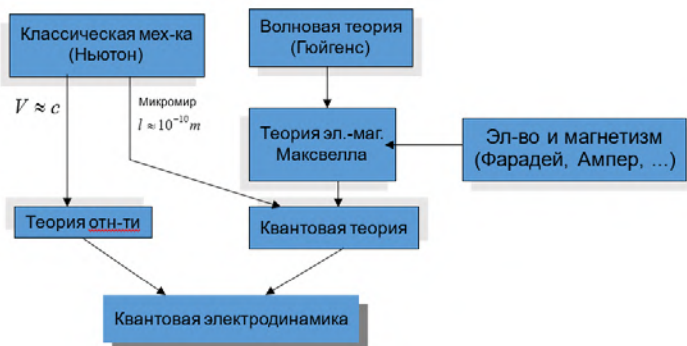


Рис. 1. Истоки квантовой механики

Прежде чем перейти к основам квантовой механики, уместно напомнить главные концепции, лежащие в основе классической физики, которые столкнулись с трудностями при объяснении ряда явлений. В основе классической физики лежит представление о локализованных объектах, которые движутся по

определенным траекториям, т.е. в каждый момент времени можно точно определить, где находится объект, зная скорость его движения. До возникновения волновой теории Гюйгенса (1690) считалось, что свет состоит из комбинации очень маленьких частиц (корпускул), вылетающих из источника света по геометрическим траекториям (лучевая оптика). Однако благодаря открытию Юнга (1801) выяснилось, что при определенных условиях два световых луча могут взаимно ослаблять друг друга (1803, интерференционный эксперимент). Данное явление невозможно объяснить, исходя из корпускулярной теории. Как показали дальнейшие исследования, взаимное влияние световых лучей объясняется явлением интерференции, основанным на волновой концепции Гюйгенса. В общем случае волна представляет собой процесс распространения колебаний протяженных объектов (например, газ, жидкость, гитарная струна). Волна не может быть локализована, т.е. вопрос о том, в какой точке находится волна, лишен физического смысла.

Несмотря на успех интерференционной картины, данный подход оказался совершенно бессилён при попытках объяснить процессы поглощения и излучения света. Обычно мы воспринимаем видимый спектр как непрерывный. Видимый свет (непрерывный спектр) включает в себя все цвета радуги, которые равномерно переходят друг в друга. Их суперпозиция и создает белый цвет, который по своей природе близок к солнечному.

Примером разложения видимого света является прохождение тонкого пучка света через призму. В результате преломления видимого света в призме возникает непрерывная последовательность цветов, переходящих один в другой (рис. 2).

Мерой, позволяющей классифицировать различные цвета, является их длина волны или частота излучения. В основе явления распространения видимого света лежит его электромагнитная природа. Теория электромагнитной природы излучения была в окончательной форме сформулирована Максвеллом, которому удалось объединить различные, уже известные, законы о свойствах электрических и магнитных полей в единую систему уравнений.

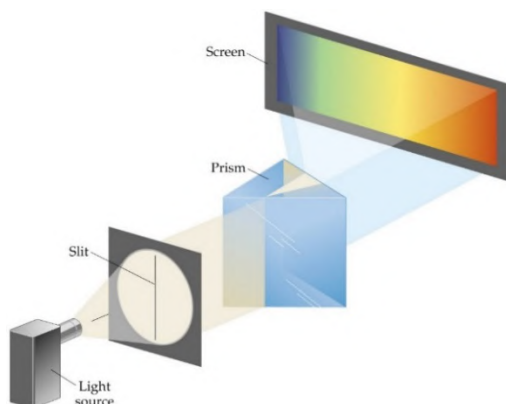


Рис. 2. Схематическое изображение разложения непрерывного спектра

1.1. Электромагнитное излучение

В 1864 г. Джеймс Клерк Максвелл предсказал возможность существования в пространстве электромагнитных волн. Это утверждение он сформулировал, основываясь на законах, вытекающих из анализа всех известных к тому моменту экспериментальных данных и теоретических исследований касательно электричества и магнетизма.

Максвелл математически объединил законы электродинамики, связав электрические и магнитные явления, и таким образом пришел к выводу, что изменяющиеся с течением времени электрическое и магнитное поля порождают друг друга.

Электромагнитное излучение (электромагнитные волны) – распространяющееся в пространстве возмущение изменения состояния электромагнитного поля (т.е. взаимодействующих друг с другом электрического и магнитного полей; рис. 3).

Скорость распространения в свободном пространстве одинакова для всех типов электромагнитных волн от гамма-лучей до волн низкочастотного диапазона. Но число колебаний в единицу времени (т.е. частота ν) меняется в очень широких пределах: от нескольких колебаний в секунду для электромагнитных волн низкочастотного диапазона до 10^{20} колебаний в секунду в случае рентгеновского и гамма-излучений. Поскольку длина волны (см. рис. 3) определяется через скорость света c

$$\lambda = c/\nu,$$

она также изменяется в широких пределах – от нескольких тысяч километров для низкочастотных колебаний до 10^{-14} м для рентгеновского и гамма-излучений. При этом частота ν связана с такой характеристикой, как угловая частота ω следующим соотношением:

$$\nu = \omega/2\pi.$$

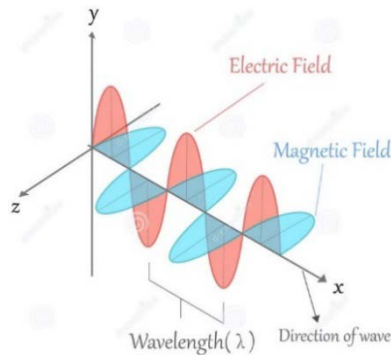


Рис. 3. Схематическое изображение электромагнитной волны [1]

В частности, электрическое поле представляет собой трехмерный вектор, характеризуемый волновым числом k , длиной волны λ и угловой частотой ω . В простейшей форме мы можем записать эту связь в виде соотношения

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = A \exp(i\vec{k} \vec{r} - i\omega t),$$

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c}.$$

Характеристиками волны являются: длина волны λ (например, nm), частота ν (s^{-1} , Hz), амплитуда A , постоянная скорость света c ($3.00 \cdot 10^8 m.s^{-1}$).

Таким образом, в зависимости от длины волны различают гамма-излучение, рентгеновское, ультрафиолетовое излучение, видимый свет, инфракрасное излучение, радиоволны и низкочастотные электромагнитные колебания (рис. 4).

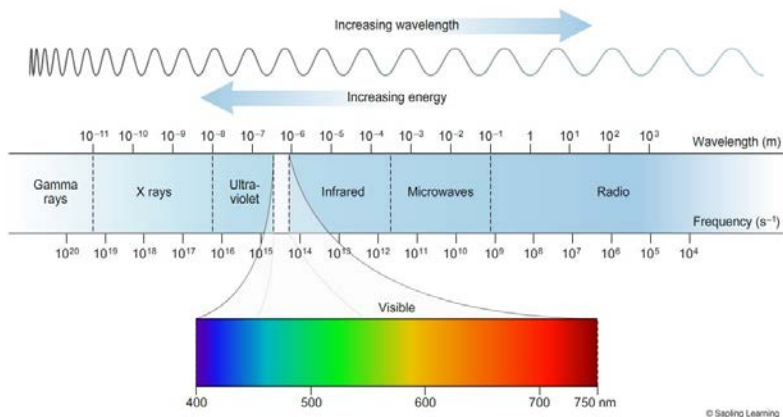


Рис. 4. Электромагнитный спектр

При определенных условиях мы наблюдаем излучение определенного цвета, например при свечении рекламных объявлений. В этом случае мы имеем дело с линейчатым спектром. Линейчатый спектр излучения состоит из света со специальными участками, которые соответствуют только определенным цветам. При этом наблюдается отсутствие равномерности и искажение цветовой передачи.

Ярким примером линейчатого спектра является излучение возбужденного водородного атома, который имеет вид бесконечной последовательности резко выраженных спектральных линий. В атоме водорода имеется лишь один вращающийся электрон. По законам электродинамики движущийся по орбите электрон будет непрерывно излучать энергию. Допустим, что электрон, обладая какой-то определенной частотой обращения по орбите, должен излучать свет данной частоты. Однако при излучении энергии должно происходить плавное изменение частоты излучения вследствие потери первоначальной энергии электрона. С этой точки зрения не удастся объяснить факт наблюдения дискретных серий, явно отделенных друг от друга линий. Кроме того, при потере энергии электрон в процессе движения неизбежно должен упасть на ядро. Однако существование стабильных атомов находится в явном противоречии с ожиданиями классической физики.

В решении данной проблемы принципиальную роль сыграла физическая гипотеза Планка (1900) о дискретности излучения и существовании ее минимальной порции – кванта энергии излучения. Впервые справедливость этой гипотезы подтвердилась при объяснении электромагнитного излучения нагретых тел.

1.2. Тепловое излучение тел

Испускаемый источником свет уносит с собой энергию. Существует много различных механизмов подвода энергии к источнику света. В тех случаях, когда необходимая энергия сообщается нагреванием, т.е. подводом тепла, излучение называется **тепловым** или **температурным**.

Для характеристики тепловых процессов необходимо ввести количественные характеристики. Простейшим тепловым процессом, знакомым нам с детства, является нагревание любого предмета под действием солнечного излучения. При падении света на тело часть энергии поглощается и часть отражается. Доля поглощенного излучения на данной частоте (длине волны) называется *спектральной поглощательной способностью* тела $a(\lambda, T)$.

Нагретый источник излучает энергию по некоторому закону, который называется *спектральной излучательной способностью* тела $r(\lambda, T)$.

В состоянии равновесия процессы испускания и поглощения энергии каждым телом в среднем компенсируют друг друга, и в пространстве между телами плотность энергии излучения достигает определенного значения, зависящего только от установившейся температуры тел. Это излучение, находящееся в термодинамическом равновесии с телами, имеющими определенную температуру, называется **равновесным** или **черным излучением**.

1.3. Тепловое излучение черного тела

По определению поглощательная способность тела не может быть больше единицы. Кирхгоф (1859) назвал тело, у которого на всех длинах волн и при любых температурах поглощательная способность равна единице, *абсолютно черным телом*. В качестве модели абсолютно черного тела можно представить

замкнутую полость (рис. 5) с маленьким отверстием, диаметр которого значительно меньше поперечных размеров полости. При малых размерах отверстия луч многократно отражается от стенок полости. Как следствие, при многократных переотражениях излучение, попавшее в полость, практически полностью поглотится. Если стенки полости поддерживать при некоторой температуре T , то излучение из отверстия можно считать излучением абсолютно черного тела, имеющего температуру T .

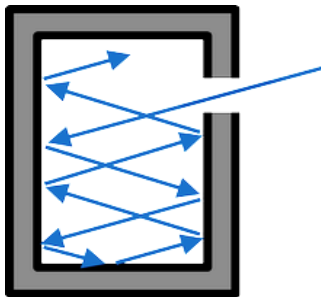


Рис. 5. Модель абсолютно черного тела

Между испускательным и поглощательным свойствами любого тела согласно Кирхгофу существует связь. В соответствии с принципом детального равновесия отношение испускательной и поглощательной способностей одинаково для всех тел в природе, включая абсолютно черное тело. При данной температуре это отношение является универсальной функцией длины волны (частоты):

$$\frac{r(\lambda, T)}{a(\lambda, T)} = f(\lambda, T).$$

Так как абсолютно черное тело поглощает все излучение,

$$a(\lambda, T) = 1 \Rightarrow r(\lambda, T) = f(\lambda, T).$$

Излучательная способность для черного тела совпадает с универсальной функцией, которая описывается законом Стефана – Больцмана.

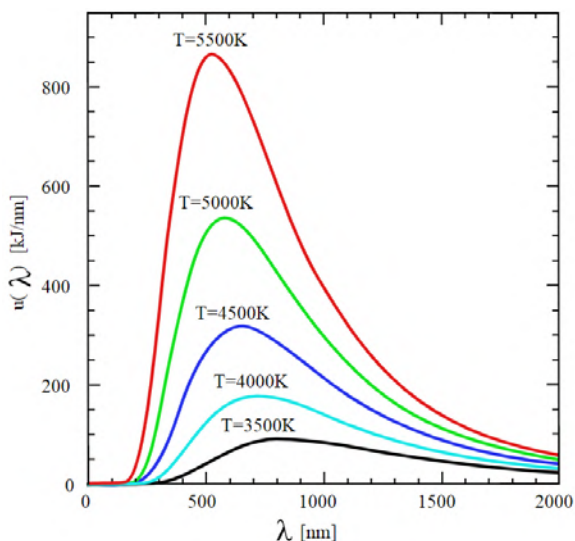


Рис. 6. Спектральное распределение $r(\lambda, T)$ излучения черного тела при различных температурах [2]

Распределение энергии по длинам волн в излучении абсолютно черного тела при заданной температуре T характеризуется **излучательной способностью**, равной мощности излучения с единицы поверхности тела в единичном интервале длин волн:

$$r(\lambda, T) \propto E_{\lambda}.$$

Произведение $r(\lambda, T)$ на $\Delta\lambda$ равно мощности излучения, испускаемого единичной площадкой поверхности по всем направлениям в интервале $\Delta\lambda$ длин волн. Аналогично можно ввести распределение энергии по частотам $r(\nu, T)$. Функцию $r(\lambda, T)$ [или $r(\nu, T)$] часто называют спектральной светимостью, а полный поток $R(T)$ излучения всех длин волн, равный

$$R(T) = \int_0^{\infty} r(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} r(\nu, T) d\nu,$$

называют **интегральной светимостью** тела.

В 1879 г. Йозеф Стефан на основе анализа экспериментальных данных пришел к заключению, что **интегральная светимость $R(T)$ абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры T :**

$$R(T) = \sigma \cdot T^4.$$

Этот закон получил название **закона Стефана – Больцмана**. По современным измерениям числовое значение постоянной σ составляет $5,671 \cdot 10^{-8} \text{ Вт / (м}^2 \cdot \text{К}^4)$. С увеличением температуры максимум светимости смещается в область коротких длин волн (рис. 6), причем произведение температуры T на длину волны λ_m , соответствующую максимуму, остается постоянным:

$$\lambda_m T = b \quad \text{или} \quad \lambda_m = b / T.$$

Это соотношение ранее было получено Вином из термодинамики. Оно выражает так называемый **закон смещения Вина**: **длина волны λ_m , на которую приходится максимум энергии излучения абсолютно черного тела, обратно пропорциональна абсолютной температуре T** . Значение постоянной Вина: $b = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$. Первым шагом по созданию квантовой механики было обоснование закона Вина. Согласно основным положениям теории равновесного теплового излучения спектральная способность абсолютно черного тела и спектральная объемная плотность энергии равновесного излучения связаны между собой соотношением

$$r(\omega, T) = \frac{c}{4} \rho(\omega, T).$$

Таким образом, чтобы знать спектральную излучательную способность абсолютно черного тела, необходимо определить спектральную объемную плотность энергии. В полости (см. рис. 5) тепловое излучение как электромагнитное поле может существовать только в виде суперпозиции прямых и отраженных волн. Такому требованию отвечают стоячие волны, которые имеют узлы на стенках полости. Допустим, что наша полость имеет форму куба, любая ось которого имеет длину l . Тогда для волны, распространяющейся вдоль, например, оси x , условие образования стоячей волны имеет вид

$$l = n_1 \frac{\lambda}{2}, \quad n_1 = 1, 2, \dots$$

В этом случае для волнового вектора вдоль оси x условие образования стоячей волны имеет вид $k_x = \frac{\pi}{l} n_1$, которое для полной полости трансформируется в формулу

$$k_x = \frac{\pi}{l} n_1 \rightarrow k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} =$$

$$= \frac{\pi}{l} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \rightarrow \omega = \frac{\pi c}{l} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}.$$

Таким образом, равновесное тепловое излучение в полости можно рассматривать как совокупность стоячих электромагнитных волн различных частот, значение которых определяется вышеприведенной формулой.

Рассмотрим трехмерное пространство с координатами n_1, n_2, n_3 . Каждая точка в таком пространстве с целочисленными значениями n_1, n_2, n_3 соответствует отдельной стоячей электромагнитной волне, т.е. в полости с равновесным тепловым излучением. Эти точки разбивают пространство на ячейки единичного объема. Для расчета числа стоячих волн, частоты которых не превышают заданное значение ω , необходимо рассчитать число точек в объеме шара радиуса R , определяемого уравнением

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left(\frac{\omega l}{\pi c}\right)^2 = R^2.$$

Учитывая факт, что положительные координаты n_1, n_2, n_3 определяют число стоячих электромагнитных волн только в 1/8 всего шара радиуса R , получаем для полного числа стоячих электромагнитных волн:

$$N = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{1}{6} \cdot \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} V.$$

Здесь $V = l^3$ – объем полости. В полости могут распространяться две волны с одной и той же частотой, но с противоположными поляризациями. Учитывая данный факт, мы можем определить число стоячих волн, попадающих в интервал частот от ω до $\omega + d\omega$, как

$$dN = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} V = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda V.$$

Рэлей (1900) и Джинс (1905) предложили рассмотреть электрическую и магнитную составляющие как две степени свободы электромагнитной волны. Поэтому для равновесного теплового излучения при температуре T на каждую степень свободы приходится средняя энергия $\frac{1}{2} kT$. Тогда спектральная плотность энергии равновесного теплового излучения определяется как

$$\frac{dN}{V}(\varepsilon) = \rho(\omega, T) d\omega = \rho(\lambda, T) d\lambda,$$

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

Соотношение

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \langle E \rangle = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT$$

называют **формулой Рэлея–Джинса**. Она согласуется с экспериментальными данными только в области достаточно длинных волн (рис. 7). Поэтому возникла необходимость последовательного описания поведения излучательной способности.

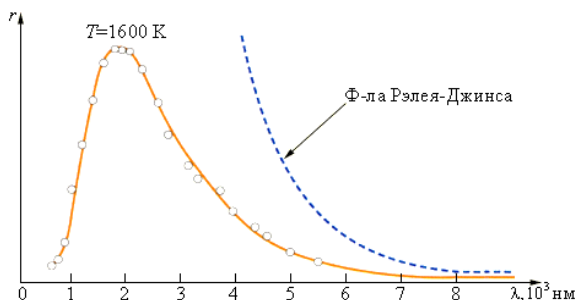


Рис. 7. Зависимость излучательной способности абсолютно черного тела от длины волны λ и температуры T [3]

Чтобы получить более ясное представление об излучении черного тела, рассмотрим следующую задачу.

Задача. Покажите, что, если излучение происходит из объема достаточно толстого слоя любого вещества, имеющего на единицу толщины испускательную способность $E_{\omega, T}$ и поглощательную способность $A_{\omega, T}$, то поверхность этого слоя излучает как абсолютно черное тело. При расчетах ограничиться рассмотрением излучения, распространяющегося в направлении, перпендикулярном поверхности слоя.

Решение. Пусть слой вещества, занимающего полупространство $x > 0$, имеет температуру T (рис. 8). Выделим тонкий слой вещества с координатами от x до $x + dx$. На частоте ω этот тонкий слой излучает по направлению к поверхности поток энергии с единицы площади $dr_{\omega, T} = E_{\omega, T} dx$.

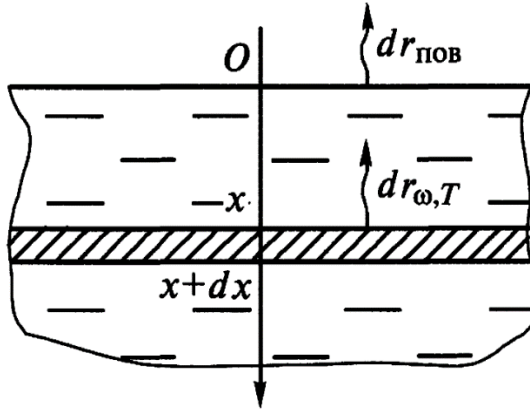


Рис. 8. Объемное излучение слоя нагретого вещества

До выхода с поверхности слоя это излучение проходит слой поглощающего вещества толщиной x . По закону Бугера поток энергии излучения уменьшается экспоненциально и при выходе на поверхность $x = 0$ становится равным

$$dr_{\text{пов}} = dr_{\omega, T} \exp(-A_{\omega, T} x) = E_{\omega, T} \exp(-A_{\omega, T} x) dx.$$

Суммируя излучения всех слоев, находим испускательную способность поверхности слоя:

$$r_{\text{пов}} = \int_0^\infty E_{\omega, T} \exp(-A_{\omega, T} x) dx = \frac{E_{\omega, T}}{A_{\omega, T}} \int_0^\infty \exp(-\xi) d\xi = \frac{E_{\omega, T}}{A_{\omega, T}}.$$

Но по закону Кирхгофа $\frac{E_{\omega, T}}{A_{\omega, T}} = r_{\omega, T}^*$, где $r_{\omega, T}^*$ – испускательная способность абсолютно черного тела. Поэтому $r_{\text{пов}} = r_{\omega, T}^*$, и мы тем самым доказали, что поверхность слоя излучает как абсолютно черное тело.

Этот важный вывод поясняет, например, почему излучение с поверхности достаточно большого объема высокотемпературной плазмы, в частности с поверхности Солнца, близко по спектральному составу к излучению абсолютно черного тела.

1.4. Закон излучения Планка

Планк пришел к выводу, что процессы излучения и поглощения нагретым телом электромагнитной энергии происходят

не непрерывно, как это принимала классическая физика, а конечными порциями – **квантами**. Квант – это минимальная порция энергии, излучаемой или поглощаемой телом. По теории Планка энергия кванта E прямо пропорциональна частоте света:

$$E = h\nu \Rightarrow c = \nu\lambda \Rightarrow \frac{hc}{\lambda},$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Исходя из этой гипотезы, Планк пересмотрел закон Релея–Джинса. **Постоянная Планка** h – это универсальная константа, которая в квантовой физике играет ту же роль, что и скорость света в СТО.

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \langle E \rangle = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT \Rightarrow \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{hc/\lambda}{\exp\left(\frac{hc/\lambda}{kT}\right) - 1}.$$

Условие экстремума плотности энергии позволяет определить максимум этой функции:

$$\frac{d\rho(\lambda, T)}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^6} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \cdot \left(\frac{hc}{kT\lambda} \cdot \frac{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} - 5 \right) = 0.$$

Вводя замену переменных:

$$x = \frac{hc}{\lambda kT},$$

мы приходим к уравнению

$$\frac{xe^x}{e^x - 1} - 5 = 0 \Rightarrow x \approx 4.965 \Rightarrow \lambda_m = \frac{hc}{k} \cdot \frac{1}{xT} \approx \frac{2.898}{T} \cdot 10^{-3}.$$

Это и есть закон Вина, который блестяще объяснен с помощью гипотезы Планка.

1.5. Атомные спектры

Возбужденные атомы излучают свет определенной длины волны (рис. 9).

Впервые попытка понять строение атома была предпринята Эрнестом Резерфордом, который предложил планетарную модель атома. Основная идея этой модели состояла в представлении о том, что электроны движутся по орбитам вокруг расположенного в центре тяжёлого положительно заряженного ядра.

Классическая механика: электрон движется по орбите вокруг ядра. Классически **разрешены все орбиты и все энергии, но движущая заряженная частица излучает (теряет) энергию.**

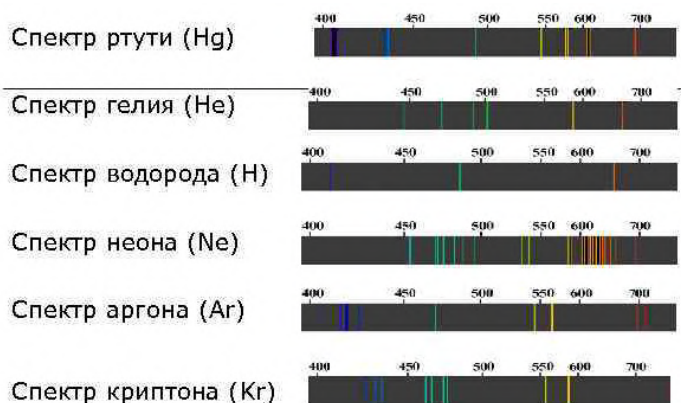


Рис. 9. Спектры испускания различных элементы. Спектры получены при более высоком разрешении [4]

Планетарная модель атома, созданная Резерфордом, вошла в противоречие с классической электродинамикой, как отмечалось выше. Электрон, излучая энергию, должен упасть на ядро. Однако в этом случае невозможно объяснить существование стабильных атомов.

Наивная модель атома Н. Бора (нобелевская премия 1922) позволила объяснить *дискретные линии* спектра возбужденных атомов.

1.6. Модель Бора

Нужно было как-то объяснить, почему вращающиеся вокруг ядра электроны не излучают энергию и не падают на атомные ядра. Большое значение в развитии представлений о строении атома сыграла модель Н. Бора, которая представляла собой введение квантовых условий в модель Резерфорда, построенную на основе классических представлений (рис. 10).

Основные элементы модели Бора: а) электрон движется только на стационарных орбитах; б) энергия электрона зависит от радиуса его орбиты; в) минимальная энергия электрона – эта энергия электрона на ближайшей к ядру орбите; г) при поглощении кванта энергии электрон переходит на орбиту с более высокой энергией (возбужденное состояние), если энергия кванта соответ-

ствуется разнице энергий данных двух орбит; д) электрон может переместиться на низколежащую орбиту; при этом он испускает квант энергии, соответствующей разности энергий данных орбит.

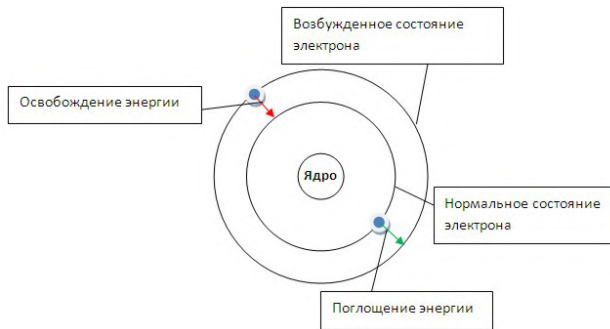


Рис. 10. Схематическое изображение модели Бора

Постулаты Бора:

1. Атомы могут длительно (по микроскопическим масштабам) пребывать только в определенных состояниях, называемых стационарными состояниями. Атом в стационарном состоянии, несмотря на ускоренное движение электронов в атоме, не излучает и не поглощает энергию. Энергии атомов в стационарных состояниях образуют дискретный ряд E_1, E_2, \dots, E_n .

2. Атом способен переходить из одного стационарного состояния в другое скачком, минуя все промежуточные состояния. При таком переходе излучается или поглощается квант излучения (фотон). Частота такого излучения строго определена. Для перехода из состояния с энергией E_n в состояние E_m она определяется уравнением

$$\hbar\omega = E_m - E_n,$$

где $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – Постоянная Планка; ω – круговая частота излучения.

В дополнение к постулатам Бор предложил правила выбора энергий стационарных состояний – правила квантования. В простейшем случае орбиты являются окружностями.

Стационарными являются лишь те орбиты, при движении по которым момент импульса L электрона равен целому числу постоянных Планка \hbar :

$$L = n \hbar, (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Для стационарного движения по круговой орбите, согласно законам классической физики, необходимо допустить равенство сил, действующих на электрон. Притяжение электрона со стороны ядра (кулоновская сила притяжения) должна уравниваться центробежной силой, действующей на вращающийся электрон,

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}.$$

Далее, используя соотношение $L = m\omega r^2 = n\hbar$, получаем

$$v = \frac{e^2}{\hbar n}.$$

Значение для радиуса стационарной орбиты:

$$r = \frac{\hbar^2 n^2}{e^2 m_e}.$$

При этом кинетическая и потенциальная энергии электрона выражаются следующим образом:

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

Следовательно, полная энергия электрона на орбите равна:

$$E_n = T + V = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6Z}{n^2} \text{ (eV)}.$$

Энергия перехода с одной атомной орбитали на другую ($h\nu = E_b - E_a$) определяет длину волны излучения:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right).$$

Используя данную формулу, можно сопоставить наблюдаемые спектры возбужденным состояниям каждого атома. Отсюда можно выразить постоянную Ридберга:

$$R = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^3 c} = 1.097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}.$$

1.7. Фотоэффект. Фотоны

Ярким подтверждением справедливости основных концепций квантовой теории явилось объяснение фотоэффекта. **Фотоэлектрический эффект** был открыт в 1887 г. немецким физиком

Г. Герцем и в 1888–1890 гг. экспериментально исследован А.Г. Столетовым. Наиболее полное исследование явления фотоэффекта было выполнено Ф. Леонардом в 1900 г. К этому времени уже был открыт электрон (Д. Томсон, 1897 г.), и стало ясно, что фотоэффект (или точнее – внешний фотоэффект) состоит в вырывании электронов из вещества под действием падающего на него света.

В экспериментах использовался стеклянный вакуумный баллон с двумя металлическими электродами, поверхность которых была тщательно очищена (рис. 11). К электродам прикладывалось некоторое напряжение U , полярность которого можно было изменять с помощью двойного ключа. Один из электродов (катод К) через кварцевое окошко освещался монохроматическим светом некоторой длины волны λ . При неизменном световом потоке снималась зависимость силы фототока I от приложенного напряжения (рис. 12).

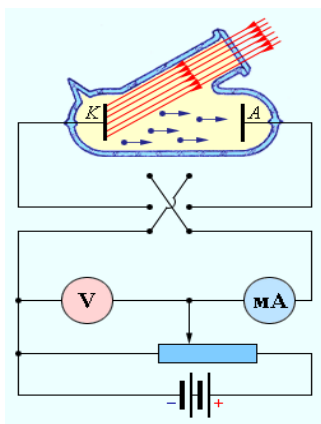


Рис. 11. Схема экспериментальной установки для изучения фотоэффекта [5]

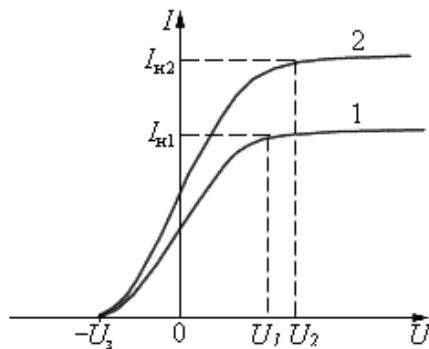


Рис. 12. Зависимость силы фототока от приложенного напряжения. Кривая 2 соответствует большей интенсивности светового потока. $I_{к1}$ и $I_{к2}$ – токи насыщения, U_3 – запирающий потенциал [5]

Если напряжение на аноде меньше, чем $-U_3$, фототок прекращается. Измеряя U_3 , можно определить максимальную кинетическую энергию фотоэлектронов:

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{max} = eU_3.$$

Тщательные измерения показали, что запирающий потенциал линейно возрастает с увеличением частоты ν света.

Многочисленными экспериментами были установлены следующие основные закономерности фотоэффекта (рис. 13):

- максимальная кинетическая энергия фотоэлектронов линейно возрастает с увеличением частоты света ν и не зависит от его интенсивности;
- для каждого вещества существует так называемая **красная граница фотоэффекта**, т.е. наименьшая частота ν_{min} , при которой еще возможен внешний фотоэффект;
- число фотоэлектронов, вырываемых светом из катода за 1 с, прямо пропорционально интенсивности света;
- фотоэффект практически безынерционен, фототок возникает мгновенно после начала освещения катода при условии, что частота света $\nu > \nu_{min}$.

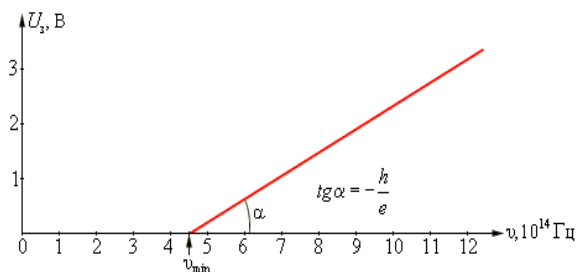


Рис. 13. Зависимость запирающего потенциала U_3 от частоты ν падающего света [5]

Явление фотоэффекта позволило установить ряд важных положений: 1) **свет имеет дискретную природу**; 2) **электромагнитная волна состоит из отдельных порций – квантов**, впоследствии названных **фотонами**. При взаимодействии с металлом фотон целиком передает всю свою энергию $h\nu$ одному электрону. Часть этой энергии электрон может рассеять при столкновениях с атомами вещества. Кроме того, часть энергии электрона затрачивается на преодоление потенциального барьера на границе металл–вакуум. Для этого электрон должен совершить работу выхода A , зависящую от свойств материала катода. Наибольшая кинетическая энергия, которую может иметь вылетевший из катода фотоэлектрон, определяется законом сохранения энергии:

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = eU_3 = h\nu - A.$$

Эту формулу принято называть **уравнением Эйнштейна для фотоэффекта**.

Исходя из рассмотренных примеров, мы можем сделать некоторые предварительные выводы о свойствах электрона и фотона. Итак, при изучении свойств материи в классическом пределе (в котором в качестве единицы длины выбран, например, 1 см) мы четко можем различать явления, относящиеся к волновым процессам, и описывающие движение локализованных объектов. Например, при изучении следов высокоэнергетических электронов (ускорители, космические лучи) на фотопластинках мы отчетливо можем проследить их корпускулярные свойства: траектории. Тем не менее, явление интерференции указывает, что

при определенных условиях электронам присущи волновые свойства. С другой стороны, фотоны, кванты электромагнитной волны, также проявляют корпускулярные свойства. Например, при изучении явлений отражения света от зеркальной поверхности мы успешно используем законы геометрической оптики, исходя из представления о движении корпускулярных частиц.

1.8. Дуализм волна–частица

Размер	Частица	Волна
1 см	да	нет
электрон	иногда	иногда
фотон	иногда	всегда

Согласно специальной теории относительности, фотон не имеет массы ($m = 0$), т.к. движется в вакууме со скоростью света c . Однако из общего соотношения специальной теории относительности, связывающего энергию, импульс и массу любой частицы, $E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2$, следует, что фотон обладает импульсом:

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda},$$

т.е. характеристикой, присущей классическим локализованным объектам.

Теория Бора исходила из понятий, свойственных классической физике. Электрон рассматривался как малая частица, координаты и скорость которой можно было определить. Однако уже в оптических явлениях наблюдается своеобразный дуализм. Наряду с явлениями дифракции, интерференции (волновыми явлениями) наблюдаются и явления, характеризующие корпускулярную природу света (фотоэффект, эффект Комптона).

Недостатки теории Бора указали на необходимость пересмотра основ квантовой теории и представлений о природе микрочастиц (электронов, протонов и т.п.). Возник вопрос о том, насколько исчерпывающим является представление электрона в виде малой механической частицы, характеризующейся определенными координатами и определенной скоростью.

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул гипотезу, что **дуализм не является особенностью только оптических явлений,**

а имеет универсальный характер. Частицы вещества также обладают волновыми свойствами.

Согласно гипотезе де Бройля любой движущейся частице с энергией E и импульсом p соответствует волна с частотой $\nu = E/h$, длиной волны $\lambda = h/p$. Так же, как и в случае с фотоном, с соответствующей волной связаны частицы, обладающие энергией $E = h\nu$ и импульсом $p = h/\lambda$.

С фотонами связаны электромагнитные волны. Волны для частиц с $m \neq 0$, о существовании которых догадался Л. де Бройль, носят название волн де Бройля. Длина волны де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Возникает вопрос: почему мы не наблюдаем волновые свойства у макроскопических тел?

Волновые свойства – это интерференция и дифракция. Для наблюдения интерференции и дифракции волн необходимо экспериментальное устройство, создающее разность хода Δ порядка длины волны λ .

Найдем длину волны де Бройля для тела массой $m = 1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$ и движущегося со скоростью $v = 1 \text{ м/с}$.

Так как $v \ll c$, то импульс тела можно найти по классической формуле $p = mv$. Тогда:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34}}{10^{-3} \cdot 1} = 6.626 \cdot 10^{-31} \sim 10^{-30} \text{ м}.$$

Итак, длина волны де Бройля чрезвычайно мала. Если воспользоваться понятиями оптики, то надо вспомнить тот факт, что волновые свойства проявляются при условии, когда длина волны излучения сравнима с длиной L самого объекта. В том случае, когда длина волны излучения $\lambda \ll L$, то волновые свойства излучения становятся несущественными, и мы можем воспользоваться понятиями геометрической или лучевой оптики.

Итак, подведем некоторый итог.

Длина волны де Бройля для макроскопических тел чрезвычайно мала. Таким образом, гипотеза де Бройля постулировала эти соотношения для всех микрочастиц, в том числе и для таких, которые обладают массой m . Любой частице, обладающей импульсом, сопоставлялся волновой процесс с длиной волны $\lambda = h/p$. Для частиц, имеющих массу,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h\sqrt{1-v^2/c^2}}{m_0 v},$$

где m_0 – масса покоя частицы.

Первое экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля было получено в 1927 г. американскими физиками К. Девиссоном и Л. Джермером. Они обнаружили, что пучок электронов, рассеивающийся на кристалле никеля, дает отчетливую дифракционную картину, подобную той, которая возникает при рассеянии на кристалле коротковолнового рентгеновского излучения. В этих экспериментах кристалл играл роль естественной дифракционной решетки. По положению дифракционных максимумов была определена длина волны электронного пучка, которая оказалась в полном соответствии с вычисленной по формуле де Бройля.

В следующем 1928 г. английский физик Г. Томсон (сын Дж. Томсона, открывшего за 30 лет до этого электрон) получил новое подтверждение гипотезы де Бройля. В своих экспериментах (рис. 14) Г. Томсон наблюдал дифракционную картину, возникающую при прохождении пучка электронов через тонкую поликристаллическую фольгу из золота.

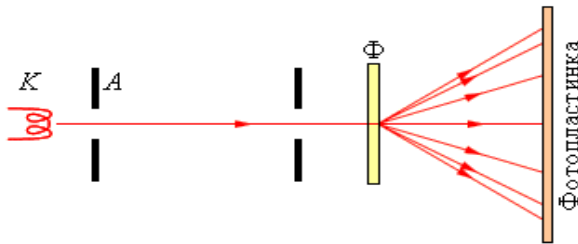


Рис. 14. Упрощенная схема опытов Г. Томсона по дифракции электронов. К – накаливаемый катод, А – анод, Ф – фольга из золота [5]

На установленной за фольгой фотопластинке отчетливо наблюдались концентрические светлые и темные кольца, радиусы которых изменялись с изменением скорости электронов (т.е. длины волны) согласно де Бройлю (рис. 15).

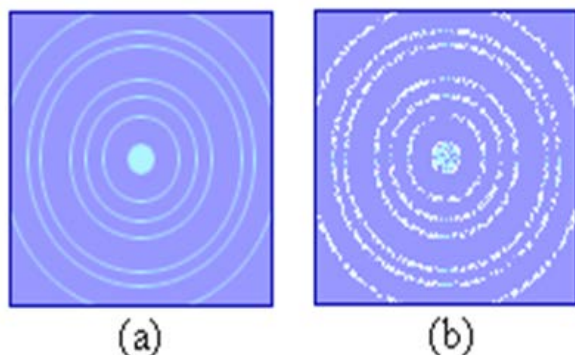


Рис. 15. Картина дифракции электронов на поликристаллическом образце при длительной экспозиции (а) и при короткой экспозиции (b). В случае (b) видны точки попадания отдельных электронов на фотопластинку [5]

Эти эксперименты указали на важный факт вероятностного поведения частиц. Несмотря на то, что отдельная частица имела определенную координату, при множественном повторении получали интерференционную картину, характерную для волновых процессов.

Итак, в квантовой механике отсутствует понятие траектории частицы. Это обстоятельство составляет физическое содержание принципа неопределенности – одного из основных принципов квантовой механики, открытого Гейзенбергом в 1927 г. Следует отметить, что для больших частиц, т.е. в макромире, длины волн де Бройля становятся очень малыми, и можно пользоваться классической механикой. Физический смысл волн, связанных, по идее де Бройля, с движением частиц, был раскрыт не сразу. Правильное толкование было предложено Максом Борном – так называемое статистическое толкование. Согласно статистическому толкованию интенсивность волн де Бройля в каком-либо месте пространства пропорциональна вероятности обнаружения частицы в этом месте. То есть мы имеем дело не с динамической, а со статистической закономерностью.

Впоследствии дифракционные явления были обнаружены также для нейтронов, протонов, атомных и молекулярных пучков. Экспериментальное доказательство наличия волновых

свойств микрочастиц привело к выводу о том, что это универсальное явление природы, общее свойство материи.

В квантовой механике для характеристики состояний объектов в микромире вводится понятие волновой функции Ψ (пси-функции). Волновая функция описывает состояние микрочастицы. Однако наиболее важной характеристикой является $|\Psi|^2$ – квадрат модуля волновой функции, который пропорционален вероятности нахождения микрочастицы в единичном объеме пространства. Конкретный вид волновой функции определяется внешними условиями, в которых находится микрочастица. Математический аппарат квантовой механики позволяет находить волновую функцию частицы, находящейся в заданных силовых полях. Безграничная монохроматическая волна де Бройля есть волновая функция свободной частицы, на которую не действуют никакие силовые поля.

2. Элементы классической механики.

Гармонический осциллятор

В классической механике знание законов Ньютона позволяет определить динамику системы, т.е. ее поведение с изменением времени. В качестве простейшей системы, с помощью которой можно изучать различные колебательные процессы нашей жизни, мы рассмотрим одномерное движение грузика. Покажем, что под действием силы, подчиняющейся закону Гука, тело должно совершать синусоидальные колебания – наиболее распространенная форма движения в окружающем мире (рис. 16).

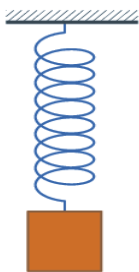


Рис. 16. Грузик массой m подвешен на пружине

Пружина имеет коэффициент упругости k . Допустим, что в положении равновесия грузик находится на расстоянии x_0 от точки подвеса. Мы рассматриваем систему в вакууме. Растянем пружинку и отпустим ее. По действию возвращающей силы грузик начнет совершать колебательные движения.

Задача: определить закон колебаний.

Закон Гука: $F = -kx$; $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0, \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m},$$

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad \varphi = 0, \quad \omega = \pm \omega_0,$$

$$T = \frac{mV^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{k}{2} x_0^2 \sin^2(\omega_0 t + \varphi),$$

$$V = \frac{kx^2}{2} = \frac{k}{2} x_0^2 \cos^2(\omega_0 t + \varphi),$$

$$E = T + V = \frac{k}{2} x_0^2, \varphi = 0.$$

Таким образом, в каждый момент времени мы можем точно определить положение грузика, зная массу грузика, коэффициент упругости пружинки и амплитуду колебаний. В квантовой механике свойства системы определяются вероятностными законами с помощью специального математического аппарата, элементы которого мы рассмотрим ниже.

3. Постулаты квантовой механики

- Состояние квантовой системы определяется волновой функцией Ψ , которая содержит всю информацию о системе.
- Каждой физической величине соответствует линейный самосопряженный (эрмитовый) оператор.
- В результате измерения физической величины в любой квантовой системе могут быть получены только такие значения, которые являются собственными значениями оператора, соответствующего данной наблюдаемой.

3.1. Постулат I

$\Psi(x, y, z) \equiv$ волновая функция стационарного состояния.

Как правило, величина Ψ – комплексная функция: $\Psi = Z(a, b)$ где: $a = \text{Re}(Z)$ и $b = \text{Im}(Z)$.

Например: $Z = a + ib$.

Комплексно сопряженная величина $\equiv Z^* = a - ib$, i – комплексный единичный вектор:

$$i^2 = -1; i^3 = -i; i^4 = 1; \frac{1}{i} = -i.$$

$$Z \cdot Z^* = |Z|^2 = a^2 + b^2.$$

Очень часто при описании волновых процессов наиболее общей формой является экспоненциальная функция с мнимым аргументом. Эта форма содержит периодические функции $\sin x$ и $\cos x$ и известна как формула Эйлера:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

Для доказательства этой формулы мы воспользуемся разложением Тейлора, применяя ее для каждой составляющей этой формулы.

Разложение Тейлора:

$$F(x) = F(a) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=a} (x-a) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 F}{dx^2} \right|_{x=a} (x-a)^2 + \\ + \dots + \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n F}{dx^n} \right|_{x=a} (x-a)^n,$$

$$\begin{aligned}
e^x &= 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots + \frac{1}{n!}x^n, \\
e^{ix} &= 1 + ix + \frac{1}{2!}(ix)^2 + \dots + \frac{1}{n!}(ix)^n, \\
\sin x &= x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 + \dots + (-1)^n \frac{1}{(2n+1)!}x^{2n+1}, \\
\cos x &= 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 + \dots + (-1)^n \frac{1}{(2n)!}x^{2n}, \\
i \cdot i &= -1, \\
i \sin x &= ix - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{5!}ix^5 + \dots + (-1)^n \frac{1}{(2n+1)!}ix^{2n+1}, \\
\cos x &= 1 + \frac{1}{2!}(ix)^2 + \frac{1}{4!}(ix)^4 + \dots + (-1)^n \frac{1}{(2n)!}(ix)^{2n}, \\
\cos x + i \sin x &= 1 + ix + \frac{1}{2!}(ix)^2 + \frac{1}{3!}(ix)^3 + \frac{1}{4!}(ix)^4 + \dots
\end{aligned}$$

Таким образом, мы доказали формулу Эйлера. Как мы увидим позже, простейшая волновая функция свободного движения микрочастицы описывается с помощью формулы Эйлера и называется плоской волной.

Как отмечалось ранее, в квантовой механике отказ от траекторного описания движения частицы приводит к вероятностному способу описания движения микрочастицы. Макс Борном (1926) был сформулирован вероятностный смысл волновой функции в квантовой механике. Квадрат модуля волновой функции

$$\Psi^* \cdot \Psi \equiv \text{плотность вероятности}$$

определяет плотность вероятности w обнаружения частицы в момент времени $t \geq 0$ в точке пространства с координатами (x, y, z) :

$$w = \frac{dP}{dV} = |\Psi|^2 \leftrightarrow dP = \Psi^* \Psi dV.$$

Здесь dP – вероятность того, что для заданного квантового состояния частицы в некоторый момент времени мы обнаружим эту частицу в элементарном объеме $dV = dx dy dz$.

Вероятностный характер волновой функции накладывает определенные условия на ее свойства.

Требования к волновой функции Ψ :

- должна быть однозначно определенной во всей области конфигурационного пространства;
- волновая функция и ее первые производные должны

быть непрерывными во всем пространстве;

- из физических соображений существования плотности вероятности $|\Psi|^2$ следует требование конечности волновой функции во всем пространстве. Действительно, любая реальная задача имеет дело с ограниченным объемом. Однако очень часто границы могут оказаться достаточно далеко и их точное положение неизвестно. Тем не менее, это не должно сказываться на результатах анализа. Волновые функции, отвечающие стационарным состояниям, обладают интегрируемым квадратом модуля в таких задачах. То есть они должны быть нормированы.

3.2. Условия нормировки

$$\int_{V \rightarrow \infty} |\Psi|^2 dV = 1 \text{ или } \int \Psi^* \Psi dV = 1.$$

Это означает, что пребывание частицы в пространстве рассматриваемой задачи есть достоверное событие, а полная вероятность нахождения частицы в данном пространстве должна быть равна единице.

Нормировка волновой функции Ψ определяется интегрированием по элементу объема. Конкретное значение элемента объема зависит от выбора системы координат. В материалах книги мы будем использовать наиболее простейшие системы координат: декартовую (прямоугольную) и сферическую системы координат

$$\int_{\text{все прост.}} \Psi^* \cdot \Psi \cdot d\tau = 1.$$

(1D – одномерная декартова система координат): $d\tau = dx$,

(3D – трехмерная декартова система координат): $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$,

(сферическая система координат): $d\tau = r^2 dr \cdot \sin\theta \cdot d\theta \times d\varphi$.

Определение декартовых координат через сферические координаты:

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

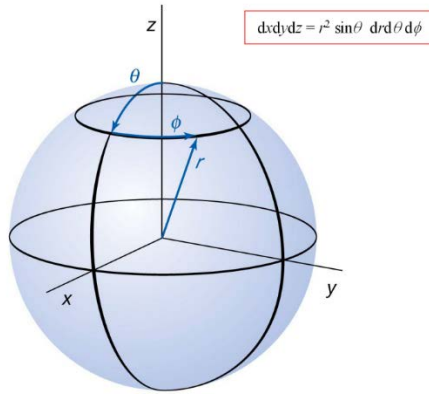


Рис. 17. Определение сферических координат по отношению к декартовой системе координат

3.3. Принцип суперпозиции

Одно из важных свойств квантовых состояний является свойство, определяемое принципом суперпозиции. Это принцип является следствием линейности уравнения Шредингера, которое мы изучим чуть позже.

Пусть в состоянии с волновой функцией $\psi_1(q)$ некоторое измерение с достоверностью приводит к результату 1, а в состоянии $\psi_2(q)$ приводит к результату 2. Тогда принцип суперпозиции утверждает, что всякая линейная комбинация волновых функций $\psi_1(q)$ и $\psi_2(q)$, как-то: $\psi(q) = c_1 \cdot \psi_1(q) + c_2 \cdot \psi_2(q)$, где c_1 и c_2 – некоторые комплексные коэффициенты, – описывает состояние, в котором то же измерение с вероятностью $|c_1|^2$ предсказывает результат 1 либо с вероятностью $|c_2|^2$ предсказывает результат 2. Этот принцип может быть обобщен на любое число квантовых состояний, в которых может находиться микрочастица. Кроме того, если известна зависимость состояния от времени, которая для одного случая дается волновой функцией $\psi_1(q, t)$, а для другого $\psi_2(q, t)$, то любая их линейная комбинация тоже дает возможную зависимость состояния от времени.

Принцип суперпозиции обеспечивает линейность уравнений квантовой механики. Он позволяет сопоставить состояниям

квантовой системы вектора абстрактного линейного пространства состояний – гильбертова пространства.

Вектора этого пространства мы, следуя Дираку, будем обозначить $|\psi\rangle$ (*ket*-вектор), а вектора сопряженного пространства $\langle\psi|$ (*bra*-вектор): от английского *bracket* – скобки. Следует различать вектор $|\psi\rangle$ и его представление (запись) в конкретном базисе. Так, $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ обозначает координатное представление вектора ψ , а $\psi(k) \equiv \langle k|\psi\rangle$ – представление вектора ψ в базисе собственных функций оператора импульса.

Вероятностная интерпретация волновой функции позволяет сделать следующее заключение. Пусть система состоит из двух частей, полностью описанных своими волновыми функциями $\psi_1(q_1)$ и $\psi_2(q_2)$. Тогда волновая функция составной системы представляет собой произведение

$$\psi_1(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2).$$

В случае, если системы не взаимодействуют, это соотношение сохранится и с течением времени.

3.4. Операторы

В квантовой механике любой физической величине соответствует оператор, который действует на волновую функцию квантового состояния. В общем случае действие оператора на волновую функцию переводит квантовую систему в другое квантовое состояние: $\psi = \hat{F}\varphi$. Может оказаться так, что при действии оператора на волновую функцию мы получаем ту же волновую функцию, умноженную на некоторое вещественное значение,

$$\psi(x) = \hat{A}\varphi(x) = a\varphi(x).$$

В этом случае такую функцию называют собственной функцией данного оператора, а вещественное число – собственным значением. Оператор может обозначать операцию дифференцирования по параметрам волновой функции

$$\psi'(x) = \hat{A}\psi(x) = \frac{d}{dx}\psi(x).$$

Действие операторов

Действие одного оператора может также означать действие нескольких операций

$$\psi(x) = \hat{A}\varphi(x) = \left(x \frac{d}{dx}\right) \varphi(x).$$

В этом случае мы должны продифференцировать волновую функцию и результат действия умножить на оператор x . В квантовой механике порядок действия операторов играет важную роль. В первую очередь рассматривается действие ближайшего оператора на волновую функцию, затем действие следующего оператора на результат действия ближайшего к волновой функции и так далее:

$$\psi = \hat{A}\hat{B}\varphi = \hat{A}\phi.$$

Двойное действие одного и того же оператора на волновую функцию есть действие квадрата данного оператора на волновую функцию состояния:

$$\psi(x) = \hat{A}\hat{A}\varphi(x) = \hat{A}^2\varphi(x).$$

Действие операторов в квантовой механике обладает свойством аддитивности, т.е. действие суммы или разности операторов на волновую функцию эквивалентно сумме или разности действий отдельных операторов на данную волновую функцию:

$$\psi(x) = (\hat{A} \pm \hat{B})\varphi(x) = \hat{A}\varphi(x) \pm \hat{B}\varphi(x).$$

Если в случае действия двух операторов

$$\hat{A}\varphi(x) = \hat{B}\varphi(x)$$

мы получаем равенство, то в квантовой механике говорят об одинаковом действии двух различных операторов, но не о равенстве операторов!

Линейность операторов

Оператор называется линейным, если он удовлетворяет следующему условию

$$\hat{f}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n) = c_1\hat{f}\psi_1 + c_2\hat{f}\psi_2 + \dots + c_n\hat{f}\psi_n$$

или

$$\hat{f} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i = \sum_{i=1}^n c_i \hat{f} \psi_i.$$

Действие линейного оператора на сумму нескольких начальных функций приводит к сумме нескольких конечных функций,

каждая из которых есть результат действия этого оператора на каждую начальную функцию в отдельности.

В квантовой механике используют только линейные операторы, т.к. это согласуется с принципом суперпозиции. Как мы отмечали ранее, в квантовой механике порядок действия операторов имеет важное значение. Одной из мер различия действия операторов является конструкция, называемая коммутатором.

Коммутатор двух операторов \hat{A}, \hat{B} определяется как разность между двумя членами с разным расположением этих операторов:

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = [\hat{A}, \hat{B}] \rightarrow (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\varphi(x).$$

Если результат действия двух операторов на волновую функцию не зависит от их порядка, тогда коммутатор равен нулю. В противном случае коммутатор не равен нулю.

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ – операторы коммутируют,

$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ – операторы не коммутируют.

Рассмотрим коммутатор для следующих операторов

$$\hat{A} = x, \hat{B} = \frac{d}{dx}.$$

Результат действия произведения операторов зависит от их порядка в произведении. Так, если оператор $\hat{A} = x$, а оператор $\hat{B} = \frac{d}{dx}$, то результатом действия оператора $\hat{A}\hat{B} = x\frac{d}{dx}$ на функцию φ будет $x\frac{d\varphi}{dx}$, а результатом действия оператора $\frac{d}{dx}x$ будет

$$\frac{d}{dx}x\varphi = \frac{d}{dx}(x\varphi) = \varphi + x\frac{d\varphi}{dx}.$$

Таким образом, имеем

$$\left(\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx}\right)\varphi = \varphi + x\frac{d\varphi}{dx} - x\frac{d\varphi}{dx} = \varphi.$$

То есть для данных двух операторов коммутатор не равен нулю. Как мы увидим позже, коммутативность (некоммутативность) операторов играет принципиальную роль при описании результатов измерений в квантовой механике.

Если $\hat{A}\varphi(x) = \varphi(x) \rightarrow \hat{A} = I$ – единичный оператор.

Если $\hat{A}\hat{B}\varphi(x) = \varphi(x) \rightarrow \hat{B} = \hat{A}^{-1}$ – обратный оператор.

$$\hat{A}\hat{A}^{-1}\varphi(x) = \hat{A}^{-1}\hat{A}\varphi(x) \rightarrow \hat{A}\hat{A}^{-1} = I.$$

3.5. Постулат II

Переменная	КлМ	КвМ
Положение	x, y, z	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$
Импульс (момент)	mv	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$
		$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$
		$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$
Потенци- альная энергия	V	$\hat{V}(x, y, z) = V(x, y, z)$
Кинетиче- ская энер- гия	$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] =$ $= -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2]$
Полная энергия	$T + V$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$

Как мы отмечали выше, каждой физической величине отвечает определенный оператор. Заметим, начальная точка отсчета во всех задачах квантовой механики является \hat{H} – Гамильтониан системы.

3.6. Постулат III: Собственные значения

В классической механике физические величины – энергия, импульс, момент импульса и другие – являются функциями динамических переменных $f = f(p(t), q(t))$. В квантовой механике физические величины принимают конкретные значения лишь для некоторых состояний – в остальных же случаях измерения дают с различной вероятностью различные результаты.

Если в некотором состоянии $|\psi_n\rangle$ измерение физической величины f дает с достоверностью один и тот же результат, то будем говорить, что в этом состоянии физическая величина имеет определенное собственное значение f_n , а само состояние называется собственным состоянием физической величины f . Таким образом, если для оператора \hat{f} существует собственное состояние $|\psi_n\rangle$, тогда данной функции отвечает собственное значение f_n :

$$\hat{f}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle.$$

В общем случае произвольного состояния соответствующая волновая функция $\Psi(q)$ может быть представлена в виде разложения по некоторому набору ортонормированных квантовых состояний:

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \psi_n(q).$$

Для ортонормированного набора функций $\psi_i(q)$ имеет место соотношение:

$$\int \overline{\psi_n(q)} \psi_m(q) dq = \langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{mn}.$$

Здесь символ Кронекера δ_{mn} равен 1, если $n = m$, и равен нулю, если $n \neq m$.

Условие нормировки волновой функции

$$1 = \langle \Psi | \Psi \rangle \equiv \int \overline{\Psi(q)} \Psi(q) dq$$

приводит к соотношению

$$\sum_n a_n^* \sum_m a_m \int \overline{\psi_n(q)} \psi_m(q) dq = 1.$$

Для ортонормированных волновых функций мы получаем соотношение

$$\sum_n a_n^* \sum_m a_m \delta_{mn} = 1,$$

которое приводит к следующему условию:

$$\sum_n |a_n|^2 = 1,$$

т.е. a_n – есть амплитуда вероятности найти систему в состоянии $|\psi_n\rangle$, если система приготовлена в состоянии Ψ . Сами амплитуды вероятности равны проекции вектора состояния на базисные вектор

$$a_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle = \sum_m a_m \int \overline{\psi_n(q)} \psi_m(q) dq = \sum_m a_m \delta_{mn}.$$

$$|a_n|^2 = |\int \psi_n^*(q) \Psi(q) dq|^2.$$

Знание ортонормированных волновых функций позволяет определить вероятность результатов измерения любой физической наблюдаемой. В наиболее общем виде выражение для среднего значения измеряемой в эксперименте физической величины A может быть записано в виде

$$\langle A \rangle = \int \Psi^*(q) \hat{A}(q) \Psi(q) dq = \bar{A}.$$

Здесь $\hat{A} \equiv \hat{f}$ – оператор, соответствующий физической величине $A \equiv f$. Используя разложение

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \psi_n(q),$$

мы получаем для среднего значения

$$\sum_n a_n^* \sum_m a_m \int \psi_n^*(q) \hat{f} \psi_m(q) dq = \langle f \rangle.$$

Так как мы выбрали набор ортонормированных волновых функций, являющихся собственными функциями оператора \hat{f} , тогда немедленно следует

$$\langle f \rangle = \sum_{m,n} a_n^* a_m f_m \delta_{mn} = \sum_m |a_m|^2 f_m.$$

В результате мы получаем, что измерения, проведенные над системой, приготовленной в одном и том же квантовом состоянии $|\Psi\rangle$, могут давать разные результаты, вероятность реализации которых будет зависеть от коэффициентов разложения a_m полной волновой функции. Поэтому в квантовой механике мы имеем дело со средним значением величины f в состоянии Ψ как

$$\langle f \rangle = \sum_n f_n |a_n|^2.$$

3.7. Принцип неопределенности Гейзенберга

В квантовой механике невозможно полностью определить состояние системы, задав как в классической механике все координаты и скорости одновременно. Это связано с тем, что в квантовой механике не всякую совокупность физических величин можно измерить одновременно.

Рассмотрим пример, который продемонстрирует невозможность одновременного определения точного положения и импульса частицы. Вернемся к эксперименту, в котором при прохождении электронов через тонкую щель на экране возникала интерференционная картина, характерная для волновых процессов (рис. 14, 15). Рассмотрим электрон, который проходит через

щель. Ширина щели Δx является мерой неопределенности положения частицы при прохождении щели (рис. 18). Возникновение на экране дифракционной картины можно интерпретировать как результат отклонения отдельно взятого электрона либо вверх, либо вниз при прохождении через щель. При таком отклонении частица приобретает отклонение импульса Δp , перпендикулярное первоначальному движению.

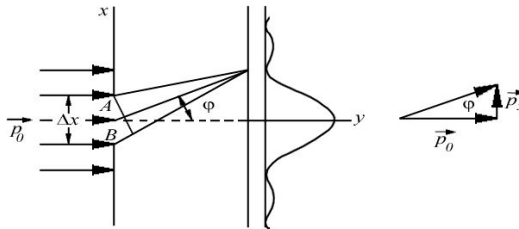


Рис. 18. Схематическая картина дифракции электрона на щели

При этом полный импульс p сохраняется, т.е. остается неизменным. Отклонение будет определяться соотношением $p_x = \Delta p \sim p_0 \tan \varphi$. С другой стороны, объяснение этого эксперимента требует привлечения волновых представлений. Границы максимума определяются углом дифракции φ , который задает направление на первый минимум интенсивности в дифракционной картине. Согласно теории дифракции этот угол связан с шириной щели и длиной волны соотношением $\Delta x \sin \varphi \approx \Delta x \tan \varphi \approx \lambda = h/p_0$. Таким образом, мы получаем соотношение между неопределенностью положения электрона при прохождении щели и неопределенностью величины импульса

$$\Delta x \Delta p \sim h.$$

Поскольку в наших рассуждениях мы использовали приближенные оценки, то более корректным является результат, впервые сформулированный Гейзенбергом (1927) как **принцип неопределенности Гейзенберга**. Суть этого принципа заключается в том, что каким бы прибором ни пользоваться, нельзя измерить одновременно координату частицы и ее импульс вдоль одной и той же оси координат, т.е. вдоль одного и того же направления. В частности, частица не может находиться в определенной точке пространства и в то же время иметь определенный им-

пульс. Этот принцип выражается в виде следующих соотношений неопределенности:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}, \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Обобщением принципа неопределенности является принцип дополнительности Бора, сформулированный им в 1928 г. Согласно этому принципу, описание состояния в квантовой механике распадается на два взаимоисключающих класса, которые являются дополнительными друг к другу в том смысле, что их совокупность может дать в классическом понимании полное описание состояния системы.

Эти два класса следующие:

- 1) пространственно-временные величины, которые определяются заданием точных координат и времени;
- 2) импульсно-энергетические величины, которые определяются заданием точного значения импульса и энергии.

Итак, в квантовой механике физические системы описываются переменными либо из первого, либо из второго класса, т.к. невозможно описание физических систем, в которых оба эти класса величин имели бы определенные значения. Теперь остановимся подробно на математических свойствах операторов, с помощью которых проводится изучение явлений, выходящих за рамки классического описания.

3.8. Сложение и умножение операторов

Сложение. Если \hat{f} и \hat{g} – операторы, отвечающие двум физическим величинам f и g , то сумме этих физических величин $f + g$ отвечает оператор $\hat{f} + \hat{g}$. Говорить о сложении двух операторов имеет смысл, если физические величины f и g одновременно измеримы. В этом случае операторы \hat{f} и \hat{g} имеют совместные собственные функции, которые являются и собственными функциями оператора $\hat{f} + \hat{g}$, а собственные его значения равны суммам $f_n + g_n$.

$$(\hat{f} + \hat{g})|\phi_n\rangle = (f_n + g_n)|\phi_n\rangle.$$

Умножение. Пусть f и g – одновременно измеримые физические величины. Их произведением является величина, собственные значения которой равны произведению собственных

значений величин f и g . Такой величине соответствует оператор, действие которого состоит в последовательном действии на собственную волновую функцию сначала одного, а затем другого оператора. Такой оператор изображается математически как произведение операторов \hat{f} и \hat{g} .

Действительно, если ψ_n – общие собственные функции операторов \hat{f} и \hat{g} , то

$$\begin{aligned}\hat{f} \cdot \hat{g} \cdot \psi_n &= \hat{f} \cdot (\hat{g}\psi_n) = \hat{f} \cdot g_n \cdot \psi_n = g_n \cdot \hat{f} \cdot \psi_n = g_n \cdot f_n \cdot \psi_n, \\ \hat{f} \cdot \hat{g} \cdot \psi_n &= \hat{g} \cdot \hat{f} \cdot \psi_n,\end{aligned}$$

т.к.

$$\hat{g} \cdot \hat{f} \cdot \psi_n = f_n \cdot \hat{g} \cdot \psi_n = f_n \cdot g_n \cdot \psi_n = g_n \cdot f_n \cdot \psi_n.$$

Поскольку всякая ψ может быть представлена как $\psi = \sum c_n \psi_n$, то одинаковым будет результат воздействия $\hat{f} \cdot \hat{g}$ и $\hat{g} \cdot \hat{f}$ на произвольную волновую функцию ψ . Это записывается как $\hat{f} \cdot \hat{g} = \hat{g} \cdot \hat{f}$ или $\hat{f} \cdot \hat{g} - \hat{g} \cdot \hat{f} = 0$. Это коммутативные друг с другом операторы.

Таким образом, мы получили важный результат: если две величины f и g имеют одновременно определенные значения, то их операторы коммутируют друг с другом или коммутативны, что одно и то же.

Физический смысл этого утверждения заключается в том, что в этом случае две данные величины могут быть измерены одновременно.

Найдем значение коммутатора для \hat{x} и \hat{p}_x :

$$\begin{aligned}\hat{x} \cdot \hat{p}_x \cdot \psi(x) &= -i\hbar x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}, \\ \hat{p}_x \cdot \hat{x} \cdot \psi(x) &= \hat{p}_x \cdot (x\psi(x)) = -i\hbar x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - i\hbar \psi(x), \\ \hat{x} \cdot \hat{p}_x \cdot \psi(x) - \hat{p}_x \cdot \hat{x} \cdot \psi(x) &= i\hbar \psi(x), \\ (\hat{x} \cdot \hat{p}_x - \hat{p}_x \cdot \hat{x})\psi(x) &= i\hbar \psi(x), \\ [\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar.\end{aligned}$$

Этот результат полностью согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга – координата и компонента импульса в направлении этой координаты не могут быть измерены одновременно.

В этой связи важную роль играют наборы физических величин, которые называют полными наборами. Физические величины, входящие в полный набор, измеримы одновременно. Набор наблюдаемых $A, B, C \dots$ называется полным набором, если: а) соответствующие операторы попарно коммутируют; б) собственные значения этих операторов определяют единственную волновую функцию. Другими словами, набор наблюдаемых $A, B, C \dots$ – есть полный набор соответствующих коммутирующих операторов, если существует единственный ортонормированный базис общих волновых функций. Можно сказать, что в квантовой механике полное описание состояния системы осуществляется меньшим числом величин и является менее подробным.

3.9. Эрмитовость операторов

Как мы уже говорили, среднее значение величины f равно $\bar{f} = \int \psi^* \hat{f} \psi dq$. В то же время средние значения наблюдаемой физической величины вещественны (действительны, а не комплексны). То есть среднее значение \bar{f} , будучи вещественным (действительным), равно комплексно сопряженному значению \bar{f}^* , что означает

$$\int \psi^* (\hat{f} \psi) dq = (\int \psi^* \hat{f} \psi dq)^* = \int \psi^* (\hat{f}^* \psi) dq,$$

$$\hat{f} \phi = \varphi \rightarrow \hat{f}^* \phi^* = \varphi^*,$$

$(f^+)_{mn} = f_{mn}^*$ – эрмитово сопряженная матрица.

Это частный случай следующего выражения:

$$\bar{f}_{mn} = \bar{f}_{mn}^*,$$

$$\int \psi_m^* \hat{f} \psi_n dq = (\int \psi_m^* \hat{f} \psi_n dq)^* = \int \psi_n \hat{f}^* \psi_m^* dq,$$

$$\hat{f} = \hat{f}^*.$$

Таким образом, операторы, соответствующие в математическом аппарате квантовой механики вещественным (действительным) физическим величинам, должны быть эрмитовыми.

Рассмотрим подробно свойства собственных функций эрмитовых операторов. Пусть $n \neq m$ и f_n и f_m – два различных собственных значения эрмитового оператора \hat{f} , а ψ_n и ψ_m – соответствующие им собственные функции

$$\hat{f} \psi_n = f_n \psi_n,$$

$$\hat{f}\psi_m = f_m\psi_m.$$

Умножим слева первое уравнение на волновую функцию ψ_m^*

$$\psi_m^* \hat{f}\psi_n = \psi_m^* f_n \psi_n = f_n \psi_m^* \psi_n.$$

Умножим слева комплексно сопряженное второе уравнение на волновую функцию ψ_n , и, используя свойство вещественности собственного значения $f_m^* = f_m$, получаем

$$\psi_n \hat{f}^* \psi_m^* = \psi_n f_m^* \psi_m^* = f_m \psi_n \psi_m^*.$$

Рассмотрим разницу

$$\psi_m^* \hat{f}\psi_n - \psi_n \hat{f}^* \psi_m^* = (f_n - f_m) \psi_m^* \psi_n$$

и проинтегрируем последнее равенство по dq :

$$\int \psi_m^* \hat{f}\psi_n dq - \int \psi_n \hat{f}^* \psi_m^* dq = (f_n - f_m) \int \psi_m^* \psi_n dq.$$

Очевидно, что данное уравнение может быть равным нулю при двух обстоятельствах. Используя свойства ортонормированных функций, мы имеем

$$\langle m|n \rangle = \int \psi_m^* \psi_n dq = \delta_{mn},$$

где

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ 1, & n = m \end{cases}.$$

Тогда равенство нулю данного интеграла определяется двумя условиями:

$$(f_n - f_m) \int \psi_m^* \psi_n dq = 0 \rightarrow \begin{cases} f_n - f_m \neq 0 \\ \int \psi_m^* \psi_n dq = 0 \end{cases}.$$

Следовательно, имеем:

- 1) $n = m, f_n = f_{n=m}, \langle m|n \rangle \neq 0,$
- 2) $n \neq m, \langle m|n \rangle = \int \psi_m^* \psi_n dq = 0.$

Таким образом, собственные функции эрмитового оператора, отвечающие двум разным собственным значениям, являются взаимно ортогональными.

До сих пор мы обсуждали собственные функции и собственные значения для дискретного случая. Очень часто в задачах рассеяния приходится иметь дело с собственными функциями оператора, которые принимают непрерывные значения:

$$\psi(x) = \int C(a) u_a(x) da,$$

$$\int u_{a'}^*(x) \psi(x) dx = \int da C(a) \int dx u_{a'}^*(x) u_a(x).$$

Условие ортогональности $\int u_{a'}^*(x) u_a(x) dx = 0$, $a \neq a'$,

$$a = a' \rightarrow \int u_{a'}^*(x) \psi(x) dx = C(a'),$$

$$\int da \int dx u_{a'}^*(x) u_a(x) = 1.$$

Для удобства работы с такими функциями используется дельта-функция Дирака (рис. 19) со следующими свойствами:

$$\delta(a - a') = \begin{cases} 0, & a \neq a' \\ \infty, & a = a' \end{cases}, \quad \int da \delta(a - a') = 1,$$

$$\int u_{a'}^*(x) u_a(x) dx = \delta(a - a'),$$

$$\int u_{a'}^*(x) \psi(x) dx = \int da C(a) \delta(a - a') = C(a').$$

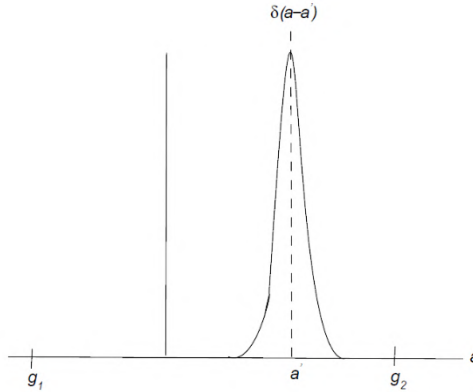


Рис. 19. Схематическое изображение $\delta(a - a')$ – функция Дирака

Теперь мы готовы обсуждать изменение квантового состояния системы во времени.

Для описания поведения микрочастиц, обладающих корпускулярными и волновыми свойствами, не пригодны уравнения классической физики (уравнения Ньютона). Изменение волновой функции состояния, описывающее состояние микрочастицы, находится из решения дифференциального уравнения, сформулированного Шредингером в 1926:

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi.$$

Решение этого уравнения определяет волновую функцию системы, например атомной. Примеры распределения атомных орбиталей, полученных с помощью решения уравнения Шредингера, приведены ниже (рис. 20).

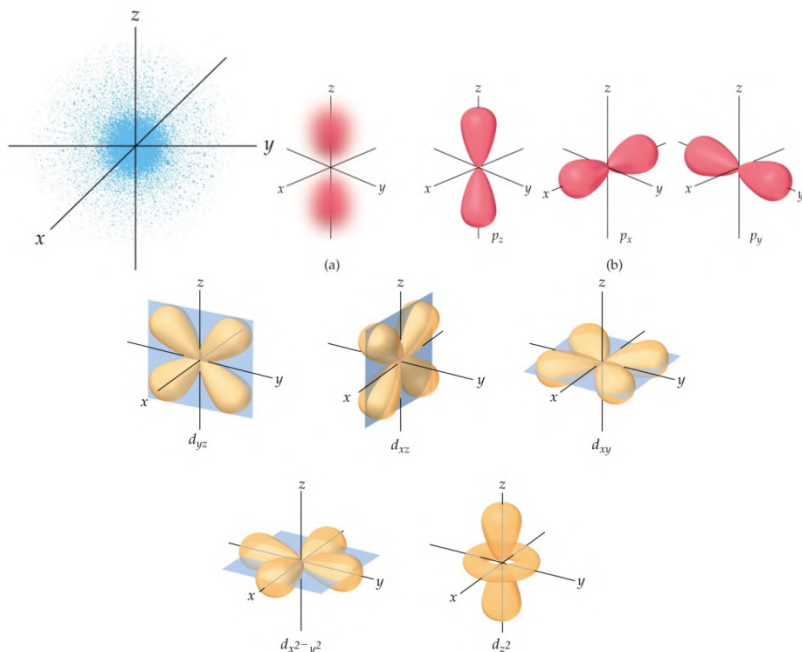


Рис. 20. Примеры плотностей вероятности различных квантовых орбиталей

Наша цель – научиться решать такое уравнение и проводить анализ соответствующих волновых функций в простейших задачах квантовой химии.

4. Уравнение Шрёдингера

Общее временное уравнение Шрёдингера позволяет определить в любой момент времени волновую функцию квантового состояния Ψ для частицы массой m , движущейся в силовом поле, описываемом скалярной потенциальной функцией $U(x, y, z, t)$. Для решения проблемы мы используем, как и в классической физике, функцию Гамильтона, которая представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии $H = T + V$. Однако, согласно правилам квантовой механике, этим членам энергии теперь соответствуют операторы

$$\begin{aligned}\hat{H} \cdot \Psi &= (\hat{T} + \hat{V})\Psi, \\ \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2] = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(x, y, z, t) \Psi.\end{aligned}$$

В общем случае данное дифференциальное уравнение должно решаться с помощью задания начальных и граничных условий на волновую функцию. Начальное условие задает значение волновой функции в начальный момент времени $t = 0$. Граничные условия являются следствием регулярности и непрерывности волновой функции. Конечность волновой функции обеспечивается условием нормировки. Для многих задач квантовой механики независимость потенциальной энергии от времени является достаточно хорошим приближением. В нашем курсе мы ограничимся рассмотрением именно таких задач. Как результат, отсутствие явной зависимости оператора Гамильтона от времени в квантовой механике означает сохранение энергии системы как интеграла движения. Мы рассмотрим этот вопрос чуть позже. Тогда явная зависимость от времени может быть только у волновой функции. Итак, если $U(x, y, z) \neq f(t)$, то можно параметризовать волновую функцию в виде

$$\Psi(x, y, z, t) = \varphi(t) \psi(x, y, z).$$

С учетом такой параметризации, решая полное уравнение Шрёдингера, мы получаем

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

$$\Delta\Psi = \varphi\Delta\psi.$$

Поделим левую и правую часть уравнения Шрёдингера на $\Psi = \varphi\psi$:

$$i\hbar\psi\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\frac{1}{\varphi\psi} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi\Delta\psi + U\varphi\psi\right]\cdot\frac{1}{\varphi\psi}.$$

Левая и правая части полученного уравнения зависят от разных переменных. Это равенство справедливо только тогда, когда обе части равны некоторой постоянной, которую мы обозначим как E :

$$i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = E = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\psi}{\psi} + U.$$

Решая левое равенство

$$i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = E,$$

мы получаем явную зависимость волновой функции от времени как функции постоянной величины E :

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}.$$

Решение уравнения для правой части

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\psi}{\psi} + U = E$$

приводит нас к уравнению Шрёдингера для стационарного состояния:

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

энергия которого и определяется постоянной величиной E . Данное уравнение и будет основным предметом нашего рассмотрения. Таким образом, полная волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi(x, y, z, t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\psi(x, y, z).$$

Простейшим примером, позволяющим продемонстрировать некоторые особенности квантового описания, является задача о движении свободной частицы. Рассмотрим движение вдоль оси x в отсутствие потенциального поля:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_x\Psi.$$

Решение этого уравнения приводит к волновой функции

$$\Psi(x, t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)} = \varphi(t)\phi(x)$$

с энергией $E = \frac{p_x^2}{2m}$. Таким образом, мы получаем решение для волновой функции, соответствующее волне де Бройля. Покажем это. Любое волновое решение в классической физике характеризуется волновым вектором, который в нашем случае одномерного движения будет соответствовать волновому числу $k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}$. Используя результаты для распространения электромагнитных волн, естественно предположить для пространственной части волновой функции следующую форму: $\phi(x) = Ae^{ik_x x}$. Для квантово-механического определения оператора импульса \hat{p}_x получаем

$$\hat{p}_x \phi(x) = \hbar k_x \phi(x) = p_x \phi(x).$$

Таким образом, рассмотренная пространственная часть волновой функции является собственной функцией оператора момента. Действие оператора на собственную волновую функцию определяет собственное значение, которое в нашем случае одномерного движения определяет квантовое значение энергии

$$p_x = \hbar k_x \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}.$$

Дуализм волна–частица можно проследить посредством использования фундаментального закона, связывающего частоту и длину волны, и выражения для энергии фотона ($m = 0$) в релятивистской теории

$$\nu \cdot \lambda = c, \quad E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \Rightarrow pc,$$

которые ведут к соотношению де Бройля для фотона, с одной стороны; а также связи между волновым числом и длиной волны, с другой стороны. Используя эти соотношения, мы получаем

$$E = pc = h\nu \Rightarrow p_x = \frac{h\nu_x}{c} = \frac{h}{\lambda_x} = \hbar k_x \Rightarrow h = 2\pi\hbar \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x},$$

что и требовалось доказать.

Решение уравнения Шрёдингера для свободной микрочастицы позволяет ввести некоторые определения. В частности, мы

имеем при решении уравнения Шрёдингера, зависящего от времени,

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = E \Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = E\varphi,$$

что позволяет нам ввести формально оператор энергии $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$. Соответственно, средние значения координат и проекций импульсов будут определяться следующими выражениями:

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi dx,$$

$$\langle p \rangle = \int \psi^* p_x \psi dx.$$

5. Плотность вероятности

Уравнение Шрёдингера позволяет получить общие законы сохранения массы, заряда, а также другие законы сохранения. Рассмотрим более подробно статистическую интерпретацию волновой функции. Для простоты изложения мы рассматриваем одномерный случай. Как отмечалось выше, вероятность нахождения микрочастицы в некоторой точке пространства определяется как $P(x, t) = |\psi(x, t)|^2$. Вероятность $P(x, t)$ является положительно определенной, а соответствующий интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1,$$

т.к. микрочастица должна достоверно находиться в рассматриваемых границах. Очевидно, что имеет место следующее соотношение:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = 0,$$

которое ведет нас к следующей форме:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right) dx. \end{aligned}$$

Из уравнения Шрёдингера мы имеем:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi.$$

Комплексно сопряжённое уравнение:

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi^*.$$

Из двух уравнений мы получаем

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right) = \frac{\hbar}{2mi} \frac{d}{dx} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right).$$

Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx &= \frac{\hbar}{2mi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dx} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0, \end{aligned}$$

если $\psi(x, t) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Определим вектор плотности вероятности:

$$\hat{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right\}.$$

Из закона сохранения вероятности нахождения частицы в заданном объеме мы получаем

$$\frac{d}{dt} \int |\Psi|^2 dV = - \int \operatorname{div} \hat{j} dV,$$

или уравнение непрерывности для плотности вероятности $\rho = |\Psi|^2$

$$\frac{d\rho}{dt} + \hat{\nabla} \cdot \hat{j} = 0.$$

Если уравнение умножить на массу частицы, то величины $\rho_m = m|\Psi|^2$ и $\hat{j}_m = m\hat{j}$ приобретают смысл плотности и потока массы вещества, движущегося в пространстве. Соответственно, само уравнение переходит в уравнение непрерывности, например, для гидродинамического потока. Умножение уравнения непрерывности на заряд q позволяет трактовать это уравнение как закон сохранения заряда в дифференциальной форме для объемной плотности заряда $\rho_q = q|\Psi|^2$ и плотности электрического тока $\hat{j}_q = q\hat{j}$. С уравнением непрерывности очень тесно связано сохранение различных наблюдаемых по времени, которое мы рассмотрим ниже.

В классической механике **дифференцирование операторов по времени** связано с рассмотрением значений величины при достаточно близких, но различных моментах времени. Естественно определить производную по времени от оператора f как величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения данного оператора. В результате мы получаем:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\hat{f}}{dt} \right\rangle &= \frac{d}{dt} \int dq \psi^* \hat{f} \psi = \int dq \psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \psi + \int \frac{d\psi^*}{dt} \hat{f} \psi + \int dq \psi^* \hat{f} \frac{d\psi}{dt} \Rightarrow \\ &\Rightarrow i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \mathbf{H}\psi, \quad -i\hbar \frac{d\psi^*}{dt} = \mathbf{H}^* \psi^* \Rightarrow \\ &\Rightarrow \int dq \psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \psi + \frac{i}{\hbar} \int dq (\mathbf{H}^* \psi^*) \hat{f} \psi - \frac{i}{\hbar} \int dq \psi^* \hat{f} (\mathbf{H}\psi). \end{aligned}$$

Так как Гамильтониан является эрмитовым оператором

$$\int dq (\mathbf{H}^* \psi^*) (\hat{f} \psi) = \int dq (\psi^* \mathbf{H}) (\hat{f} \psi),$$

то мы получаем

$$\left\langle \frac{d\hat{f}}{dt} \right\rangle = \int dq \psi^* \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{H} \hat{f} - \frac{i}{\hbar} \hat{f} \mathbf{H} \right) \psi = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}, \mathbf{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \right\rangle.$$

Если оператор \hat{f} не зависит от времени явно, то \hat{f} с точностью до множителя сводится к коммутатору оператора \hat{f} с гамильтонианом

$$\left\langle \frac{d\hat{f}}{dt} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{f}, H] \rangle.$$

Очень важной категорией физических величин являются те, операторы которых не зависят явно от времени и, кроме того, коммутативны с гамильтонианом, так что $\hat{\dot{f}} = 0$. Такие величины называются *сохраняющимися*. Для них $\bar{\dot{f}} = \dot{\bar{f}} = 0$, т.е. $\bar{f} = \text{const}$. Другими словами, среднее значение величины остается постоянным во времени. Можно также утверждать, что если в данном состоянии величина f имеет определенное значение (т.е. волновая функция является собственной функцией оператора \hat{f}), то и в дальнейшие моменты времени она будет иметь определенное – то же самое – значение. Для консервативных систем гамильтониан является константой, и, соответственно, энергия системы сохраняется и является константой (интегралом) движения.

6. Простейшие одномерные задачи

6.1. Частица в одномерной потенциальной «яме» бесконечной глубины

Простейшим примером квантово-механической стационарной задачи является анализ движения частицы в потенциальной яме с непроницаемыми (бесконечно высокими) стенками (рис. 21).

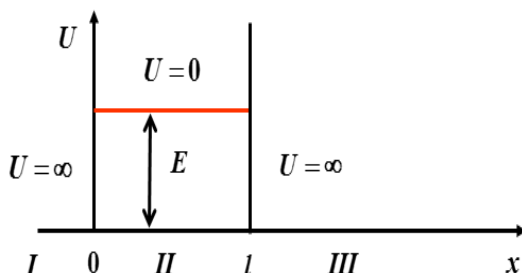


Рис. 21. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками

Рассмотрим частицу, движущуюся в одномерной прямоугольной потенциальной яме с непроницаемыми стенками. Потенциал системы имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} \infty, x < 0; & \text{область I} \\ 0, 0 < x < \ell; & \text{область II} \\ \infty, x > \ell; & \text{область III} \end{cases}.$$

Запишем уравнение Шрёдингера для одномерного движения вдоль оси x :

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

Так как вне потенциальной ямы энергия обращается в бесконечность, то в областях I, III волновая функция обращается в нуль, $\psi(x) \equiv 0$. В силу непрерывности волновой функции $\psi(x)$ и на границах ямы мы имеем $\psi(0) = 0$ и $\psi(\ell) = 0$. Таким образом, задача о движении частицы в потенциальной яме сводится к решению уравнения

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0$$

в области II: $0 \leq x \leq l$, где $\psi(x) \neq 0$. Для удобства решения задачи введем обозначение

$$k_0^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

В этом случае уравнение Шрёдингера примет вид уравнения для собственных колебаний грузика, подвешенного на пружинке, изученного нами ранее:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0 \Rightarrow \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k_0^2 \psi = 0,$$

решение которого есть

$$\psi(x) = C_1 \sin(k_0 x) + C_2 \cos(k_0 x).$$

Учитывая граничные условия, мы получим

$$x = 0: \quad \psi(0) = C_2 \cos(k_0 0) = 0 \rightarrow C_2 = 0,$$

$$x = l: \quad \psi(l) = C_1 \sin(k_0 l) = 0,$$

$$\sin(k_0 l) = 0,$$

$$k_0 l = n\pi, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$k_0 = \frac{n\pi}{l} \Rightarrow k_0^2 = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} = \frac{2m}{\hbar^2} E.$$

Таким образом мы получаем выражение для полной энергии частицы, движущейся в потенциальной яме с бесконечными стенками,

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots - \text{главное квантовое число.}$$

Используя квантованное значение k_0 , можно определить коэффициент нормировки C_1 :

$$\psi(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right).$$

Границы области, в которой волновая функция имеет ненулевое значение, и условие нормировки

$$\int_0^l \psi^2 dx = 1 \Rightarrow C_1 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx = 1 \Rightarrow C_1 = \sqrt{2/l}$$

позволяют определить полное выражение для квантового состояния микрочастицы в одномерном потенциальном ящике

$$\psi(x) = \sqrt{2/l} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right).$$

Выражение для энергетических состояний микрочастицы определяет дискретные состояния, на которых может находиться микрочастица (рис. 22).

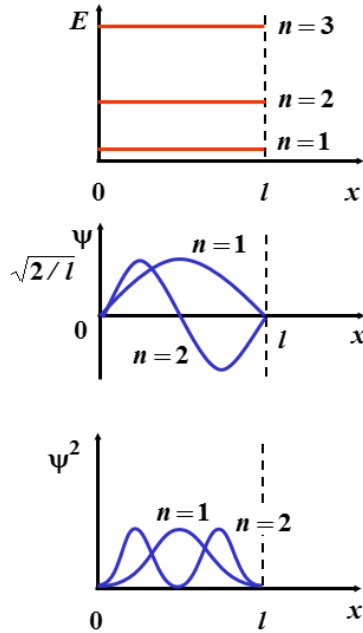


Рис. 22. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками: верхний рисунок – энергетические уровни; средний рисунок – волновые функции частицы; нижний рисунок – плотность вероятности нахождения частицы

Число n , определяющее энергию частицы в потенциальной яме, называется квантовым числом, а соответствующее ему значение энергии E_n – уровнем энергии. Основным состоянием системы будет уровень энергии с квантовым числом $n = 1$. Все остальные состояния являются возбужденными: уровень с $n = 2$ соответствует первому возбужденному состоянию; уровень с $n = 3$ соответствует второму возбужденному состоянию и т.д. Волновые функции, отвечающие разным энергетическим состоя-

ниям, имеют различное число максимумов (минимумов). В случае энергетического состояния $n = 1$ имеем один максимум. Соответствующая плотность вероятности демонстрирует наибольшую вероятность локализации частицы в центре энергетического состояния. Для состояния $n = 2$ волновая функция меняет характер в центре энергетического состояния. Однако плотность вероятности однозначно указывает на факт наиболее вероятной локализации микрочастицы на краях данного состояния, вблизи стенок потенциальной ямы, и нулевую локализации микрочастицы в центре данного состояния.

Вернемся еще раз к определению энергетического состояния:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 = \frac{p_n^2}{2m}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Таким образом, мы получаем квантованное собственное значение для оператора момента частицы, движущейся в потенциальном ящике шириной l

$$p_n = \frac{\pi \hbar}{l} n,$$

которое позволяет определить соответствующую волну де Бройля для каждого энергетического состояния n :

$$\lambda_n = \frac{h}{p_n} = \frac{2l}{n} \Leftrightarrow l = \frac{\lambda_n}{2} n.$$

С математической точки зрения задача о движении частицы в одномерной потенциальной яме с непроницаемыми стенками аналогична задаче о колебании струны с закрепленными концами. В обоих случаях следует, что на ширине ямы (длине струны) должно укладываться целое число полуволн.

С возрастанием n длина волны уменьшается, т.е. возрастает энергия соответствующего квантового состояния. Рассмотрим отношение разности двух близлежащих уровней к значению энергии уровня

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2} \rightarrow 0, \quad n \rightarrow \infty.$$

При увеличении квантового числа n это отношение уменьшается, т.е. дискретность энергетического спектра стремится

к нулю (рис. 23). Таким образом, мы наблюдаем переход квантово-механического описания к классическому описанию при $n \rightarrow \infty$. Микрочастица равновероятно находится в любой точке ямы. Этот результат представляет собой проявление фундаментального физического принципа – принципа соответствия.

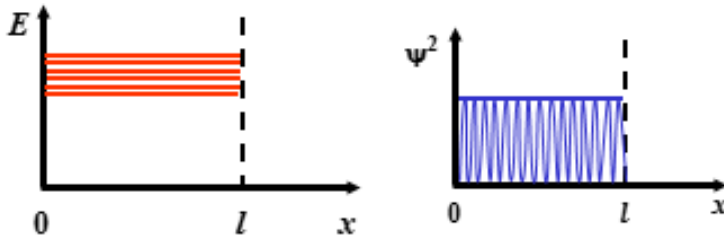


Рис. 23. Одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками в пределе $n \rightarrow \infty$

6.2. Потенциальная ступень

Очевидно, что задача о движении частицы в потенциальной яме с бесконечными стенками не отражает огромного многообразия различных физических и химических процессов, протекающих в природе. Достаточно часто микрочастица может иметь энергию, позволяющую уходить на бесконечность, либо двигаться вблизи потенциального барьера конечной энергии. Рассмотрим движение частицы в силовом поле, в котором потенциальная энергия имеет вид

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

В общем случае при наличии силового поля уравнение Шрёдингера для частицы имеет вид

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

1. Потенциальная ступень: $(E - U_0) > 0$

Рассмотрим ситуацию, когда энергия частицы превышает высоту барьера (потенциальной ступени; рис. 24)

$$(E - U_0) > 0.$$

Классически это означает, что частица обладает кинетической энергией

$$T = E - U_0 = \frac{p_x^2}{2m},$$

превышающей высоту порога. Эта энергия позволяет частице продолжать свободное движение, хотя и с меньшей, по сравнению с начальной, скоростью.

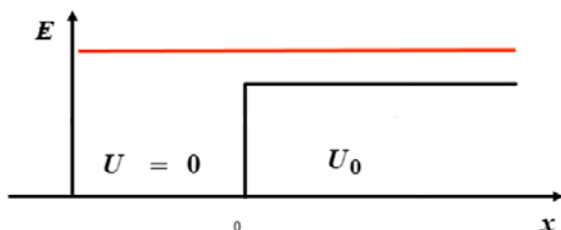


Рис. 24. Прямоугольная потенциальная яма с одной стенкой конечной глубины с энергией частицы $E > U_0$

Для решения данной задачи удобно ввести две константы:

$$k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad k_1^2 = \frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}.$$

Используя данные определения, мы получаем для области $x < 0$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k_0^2 \psi = 0, x < 0; \quad \psi_0(x) = Ae^{ik_0 x} + Be^{-ik_0 x}$$

\downarrow \downarrow
 падающая отражённая

То есть возможное решение можно представить в виде двух плоских волн де Бройля, распространяющихся в положительном (падающая волна) и отрицательном (отраженная волна) направлении вдоль оси x . Аналогичное решение можно предположить и для области $x > 0$:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k_1^2 \psi = 0, x > 0; \quad \psi_1(x) = De^{ik_1 x} + Ce^{-ik_1 x} = De^{ik_1 x}$$

\downarrow
 прошедшая

Так как отраженная волна в области $x > 0$ отсутствует, то коэффициент $C = 0$. Условие непрерывности волновых функций и их производных на границе $x = 0$

$$\psi_0(0) = \psi_1(0); \quad \frac{d\psi_0(0)}{dx} = \frac{d\psi_1(0)}{dx}$$

приводит к системе уравнений

$$A + B = D; \quad k_0(A + B) = k_1 D.$$

Таким образом, мы имеем два уравнения для трех констант. Одна константа может быть определена из условия нормировки

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

Из системы уравнений мы можем выразить константы B и D через константу A :

$$B = \frac{(k_0 - k_1)A}{(k_0 + k_1)}, \quad D = \frac{2k_0 A}{(k_0 + k_1)}.$$

Для того чтобы определить коэффициенты прохождения и отражения частицы через порог (потенциальную ступень), определим векторы плотности потока вероятности для падающей, отраженной и прошедшей волн де Бройля. Подставляя соответствующие волновые функции в выражение

$$\hat{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right\},$$

мы находим:

$$\begin{aligned} & \text{— падающий поток} \quad J_{in}(x) = \frac{\hbar}{m} k_0 |A|^2; \\ & \text{— прошедший поток} \quad J_{out}(x) = \frac{\hbar}{m} k_1 |D|^2 = \frac{\hbar}{m} \frac{4k_0^2 k_1}{(k_0 + k_1)^2} |A|^2; \\ & \text{— отраженный поток} \quad J_{ref}(x) = -\frac{\hbar}{m} k_0 |B|^2 = \\ & = -\frac{\hbar}{m} \frac{(k_0 - k_1)^2}{(k_0 + k_1)^2} |A|^2. \end{aligned}$$

Соответственно, мы можем определить прозрачность и отражение для частицы с энергией, превышающей высоту барьера:

$$\begin{aligned} & \text{— прозрачность} \quad T = \frac{J_{out}}{J_{in}} = \frac{|D|^2 k_1}{|A|^2 k_0} = \frac{4k_0^2 k_1}{(k_0 + k_1)^2}; \\ & \text{— отражение} \quad R = \frac{J_{ref}}{J_{in}} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k_0 - k_1)^2}{(k_0 + k_1)^2}; \\ & \text{— полный поток} \quad T + R = 1. \end{aligned}$$

В классической физике частица при прохождении через низкий потенциальный порог не испытывает отражения. Из полученных выражений следует, что в квантовой механике существует конечная вероятность надбарьерного отражения. Волна де

Бройля, описывающая движение частицы, на границе раздела $x = 0$ испытывает преломление, связанное с изменением скорости частицы. Относительный показатель преломления n определяется как

$$n = \frac{\lambda_B^{(0)}}{\lambda_B^{(1)}} = \frac{v_1}{v_0} = \sqrt{\frac{E - U_0}{E}} = \sqrt{1 - \frac{U_0}{E}}.$$

Как видно из этого анализа, существует глубокая аналогия между квантовой механикой и волновой оптикой.

2. Потенциальная ступень: $U_0 < 0$

Рассмотрим предыдущую ситуацию (см. рис. 24), когда потенциальная энергия является отрицательной. Используя результаты предыдущего рассмотрения:

$$k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad k_1^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2},$$

мы можем немедленно определить коэффициент отражения. В общем случае

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k_0 - k_1)^2}{(k_0 + k_1)^2} \neq 0.$$

Однако при энергии частицы, которая по абсолютной величине много меньше энергии потенциальной ямы,

$$k_1^2 = \frac{2m(E + |U_0|)}{\hbar^2},$$

следует, что $E \ll |U_0| \rightarrow k_1 \gg k_0$. В классическом случае $T = 1; R = 0$.

В квантовом случае $k_1 \gg k_0 \rightarrow B = \frac{(k_0 - k_1)A}{k_0 + k_1} \approx -A$, и, соответственно, получаем

$$D = \frac{2k_0 A}{k_0 + k_1} \approx 0,$$

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k_0 - k_1)^2}{(k_0 + k_1)^2} \approx 1.$$

3. Потенциальная ступень: $(E - U_0) < 0$

Рассмотрим ситуацию, когда энергия частицы ниже высоты барьера (потенциальной ступени; рис. 25).

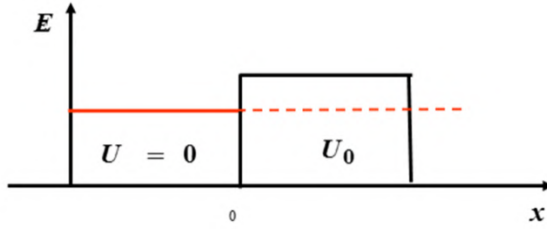


Рис. 25. Прямоугольная потенциальная яма с одной стенкой конечной глубины с энергией частицы $E < U_0$

Введем обозначения

$$k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad K^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}, \quad k_1^2 = -K^2.$$

Используя данные определения, мы получаем для области $x < 0$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k_0^2 \psi = 0, \quad x < 0; \quad \psi_0(x) = A e^{ik_0 x} + B e^{-ik_0 x}.$$

А для области $x > 0$ имеем

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} - K^2 \psi &= 0, \quad x > 0; \quad \psi_1(x) = D e^{Kx} + C e^{-Kx}, \\ \psi_1(x) &= D e^{ik_1 x} + C e^{-ik_1 x} \rightarrow x \rightarrow \infty \rightarrow C e^{-Kx}. \end{aligned}$$

Условие непрерывности волновых функций и их производных на границе $x = 0$

$$\psi_0(0) = \psi_1(0); \quad \frac{d\psi_0(0)}{dx} = \frac{d\psi_1(0)}{dx}$$

приводит к системе уравнений

$$A + B = C,$$

$$ik_0(A - B) = -KC.$$

Выражая коэффициенты B и C через коэффициент A , получаем

$$B = \frac{(k_0 - iK)A}{k_0 + iK},$$

$$C = \frac{2k_0 A}{k_0 + iK}.$$

Коэффициент отражения R , определяющий вероятность отражения частицы от высокого потенциального барьера, имеет вид

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1.$$

Как и в классической механике! Однако вероятность нахождения частицы за барьером приводит к достаточно интересному результату:

$$x > 0, A = 1 \rightarrow P(x) = |\psi_1(x)|^2 = |C|^2 e^{-2Kx} = \frac{4k_0^2}{k_0^2 + K^2} e^{-2Kx}.$$

Вероятность нахождения частицы за барьером не равна нулю!!! Оказывается, что в квантовой механике микрочастица может проникать через высокий потенциальный порог, и вероятность этого процесса экспоненциально затухает с длиной проникновения.

Отметим, что комплексное число B/A может быть записано в виде фазового сдвига

$$Z = \frac{B}{A} = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = \frac{k_0^2 - K^2}{k_0^2 + K^2} - i \frac{2k_0 K}{k_0^2 + K^2} = \left| \frac{B}{A} \right| e^{-2i\delta(E)} = e^{-2i\delta(E)},$$

$$\text{tg} 2\delta(E) = \frac{2k_0 K}{K^2 - k_0^2} \rightarrow \text{tg} \delta(E) = \frac{k_0}{K} \leftrightarrow k_0 \text{ctg} \delta = K,$$

$$\psi_0(x) = A[e^{ik_0 x} + e^{-2i\delta(E)} e^{-ik_0 x}] = 2Ae^{-i\delta} \cos(k_0 x + \delta),$$

$$\psi_1(x) = Ce^{-iKx} = 2A \sin \delta e^{-i(\frac{\pi}{2} - \delta)} e^{-Kx} = -2Aie^{i\delta} \sin \delta e^{-Kx}.$$

Таким образом, отраженная волна имеет сдвиг по фазе в точке $x = 0$ по отношению к падающей волне на фактор $e^{-2i\delta(E)}$.

6.3. Частица в потенциальной «яме» конечной глубины

Рассмотрим частицу, находящуюся в потенциальной прямоугольной яме конечной глубины (рис. 26), с энергией $E < U_0$. Такая модель позволяет качественно исследовать движение, например, электрона в поле атома.

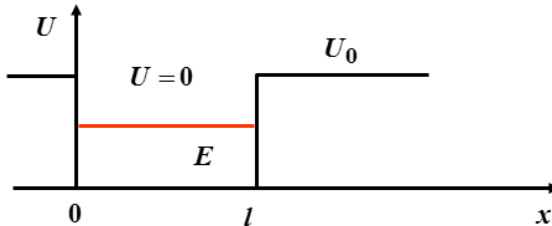


Рис. 26. Прямоугольная потенциальная яма конечной глубины

Потенциальная энергия частицы описывается в виде

$$U(x) = \begin{cases} U_0, x < 0; & \text{область I} \\ 0, 0 < x < \ell; & \text{область II} \\ U_0, x > \ell; & \text{область III} \end{cases}.$$

Уравнение Шрёдингера в областях I и III имеет вид

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)\psi_{1,3} = 0.$$

Это уравнение можно переписать в форме

$$\frac{d^2\psi_{1,3}}{dx^2} - k_1^2\psi_{1,3} = 0, \quad k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E).$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{k_1 x} + B_1 e^{-k_1 x}, x < 0, \\ \psi_3(x) &= A_3 e^{k_1 x} + B_3 e^{-k_1 x}, x > \ell. \end{aligned}$$

Для того чтобы волновая функция была ограничена, мы потребуем выполнения условий $B_1 = 0$ и $A_3 = 0$. Внутри потенциальной ямы (область II) уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + k_2^2\psi_2 = 0, \quad k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$$

приводит к синусоидальному решению

$$\psi_2(x) = C \sin(k_2 x + \alpha).$$

Условие непрерывности волновых функций и их производных на границе $x = 0$ и $x = \ell$ приводит к уравнениям

$$\tan \alpha = \frac{k_2}{k_1}, \quad \tan(k_2 \ell + \alpha) = -\frac{k_2}{k_1}.$$

Эти уравнения приводят к условию квантования $k_2 \ell = \pi n - 2\alpha$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Фазу α можно определить следующим образом. Используя первое уравнение, с учетом определения k_1 и k_2

$$\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \sin^2 \alpha = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 (1 - \sin^2 \alpha) \Rightarrow k_1^2 + k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2}U_0$$

мы получаем

$$\sin \alpha = \frac{\hbar k_2}{\sqrt{2mU_0}}.$$

Окончательно условие квантования имеет вид

$$k_2 \ell = \pi n - 2 \sin^{-1} \frac{\hbar k_2}{\sqrt{2mU_0}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Так как максимальное значение функции \sin не может превышать 1, то максимальное значение $k_2 = \frac{\sqrt{2mU_0}}{\hbar}$. С уменьшением

глубины ямы величина k_2 , а следовательно и число уровней, также уменьшается.

Качественный вид плотности вероятности для состояния $n = 1$ приведен на рис. 27. Внутри потенциальной ямы плотность имеет максимум в центре ямы, экспоненциально убывая вне ямы.

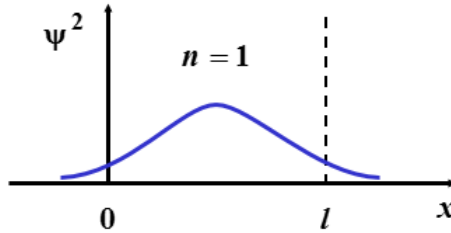


Рис. 27. Плотность вероятности волновой функции в яме конечной глубины

6.4. Туннельный эффект

Прохождение частицы сквозь потенциальный барьер, высота которого превышает энергию частицы, получило название туннельного эффекта. В классической физике, если энергия частицы меньше высоты барьера, происходит отражение. Классическая частица не может проникнуть за потенциальный барьер. Квантовая частица может пройти через потенциальный барьер. При этом полная энергия квантовой частицы E не изменяется. Рассмотрим простейшую одномерную систему, позволяющую понять основные принципы физики туннелирования (рис. 28).

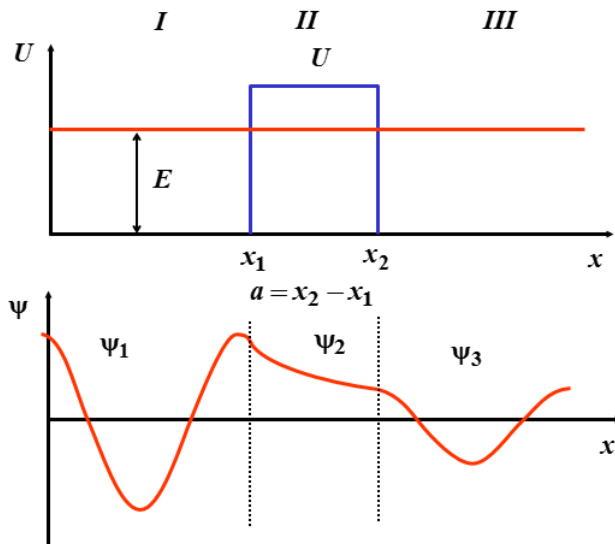


Рис. 28. Прямоугольный потенциальный барьер. Схематическое изображение соответствующих волновых функций

$$x_1 = 0, \quad x_2 = a,$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \text{ область I} \\ U, & 0 < x < a; \text{ область II.} \\ 0, & x \geq a; \text{ область III} \end{cases}$$

Уравнение Шрёдингера в областях I и III имеет вид

$$\frac{d^2 \psi_{1,3}(x)}{dx^2} + k^2 \psi_{1,3}(x) = 0.$$

Внутри потенциальной ямы (область II) уравнение Шрёдингера запишем в виде

$$\frac{d^2 \psi_2(x)}{dx^2} - \kappa^2 \psi_2(x) = 0.$$

Мы ввели следующие обозначения:

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

Волновые функции, являющиеся решениями в разных областях, имеют вид

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx},$$

$$\begin{aligned}\psi_2(x) &= B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x}, \\ \psi_3(x) &= C e^{ikx}.\end{aligned}$$

Условие непрерывности волновых функций и их производных на границе $x = 0$ и $x = a$ приводит к уравнениям

$$\begin{aligned}A_1 + A_2 &= B_1 + B_2, \\ A_1 - A_2 &= \frac{\kappa}{ik} (B_1 - B_2), \\ B_1 e^{\kappa a} + B_2 e^{-\kappa a} &= C e^{ika}, \\ B_1 e^{\kappa a} - B_2 e^{-\kappa a} &= C \frac{ik}{\kappa} e^{ika}.\end{aligned}$$

Для оценки вероятности прохождения частицы сквозь барьер нам нужно знать квадрат модуля отношения амплитуд прошедшей волны к падающей, т.е. коэффициент прохождения $D = |C/A_1|^2$.

Из первых двух уравнений легко определить коэффициенты A_1 и A_2 :

$$\begin{aligned}A_1 &= \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) B_1 + \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) B_2 \right], \\ A_2 &= \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) B_1 + \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) B_2 \right].\end{aligned}$$

Из третьего и четвертого уравнений также легко определить коэффициенты B_1 и B_2 :

$$\begin{aligned}B_1 &= \frac{1}{2} C e^{-\kappa a + ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right), \\ B_2 &= \frac{1}{2} C e^{\kappa a + ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right).\end{aligned}$$

Используя полученные результаты, выразим коэффициенты A_1 и A_2 через коэффициент C :

$$\begin{aligned}A_1 &= \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) \frac{1}{2} C e^{-\kappa a + ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) + \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) \frac{1}{2} C e^{\kappa a + ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) \right], \\ A_2 &= \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) \frac{1}{2} C e^{-\kappa a + ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) + \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) \frac{1}{2} C e^{\kappa a + ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) \right], \\ \frac{A_1}{C} &= \frac{1}{4} \left[\left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) \left(1 + \frac{\kappa}{ik}\right) e^{(ik-\kappa)a} + \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) e^{(ik+\kappa)a} \right].\end{aligned}$$

Получаем следующее выражение для коэффициента прохождения:

$$D = \left| \frac{C}{A_1} \right|^2 = \frac{16k^2 \kappa^2}{|(ik + \kappa)^2 e^{-\kappa a} - (ik - \kappa)^2 e^{\kappa a}|^2} =$$

$$= \left[1 + \left(\frac{\kappa^2 + k^2}{2\kappa k} \right)^2 \sinh^2 \kappa a \right]^{-1}.$$

Как видно из этого выражения, коэффициент прохождения зависит от ширины барьера. Если ширина барьера удовлетворяет условию $\kappa a \gg 1$, функция $\sinh \kappa a \approx \exp(\kappa a)/2$. В этом случае мы имеем

$$D \simeq \frac{16k^2\kappa^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2\kappa a} = D_0 \exp \left[-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \right],$$

$$D_0 = 16 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U} \right).$$

Основной вклад в коэффициент D дает экспонента. Если D_0 меняется очень слабо, коэффициент прохождения сильно зависит от ширины барьера, массы частицы и разности $U - E$.

Для надбарьерных частиц $E \geq U$ $\left(\kappa = i\kappa' = i\sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}} \right)$ мы получаем

$$D = \frac{1}{1 + \left(\frac{k^2 - \kappa'^2}{2k\kappa'} \right)^2 \sin^2 \kappa a}.$$

Отсюда видно, что даже для частиц, имеющих энергию больше барьерной, вероятность прохождения может быть меньше единицы. Это означает, что возможность отражения от барьера с коэффициентом отражения

$$R = 1 - D$$

является ненулевой для частиц, имеющих энергию больше высоты барьера.

Таким образом, как для случая энергии больше барьерной, так и для случая энергии меньше барьерной, поведение квантовых частиц существенно отличается от поведения частиц классических. Это поведение определяется отношением параметров волны де Бройля, отвечающей квантовой частице, и параметров барьера.

В реальной ситуации квантовые барьеры, ограничивающие проникновение частиц в определённые пространства, обычно имеют более сложный вид, чем прямоугольная потенциальная яма. Такие барьеры аппроксимируют полиномиальными, дробно-рациональными функциями, для которых существует решение уравнения Шрёдингера. Для реальных потенциалов, как правило,

приходится решать обе задачи: нахождение спектра энергии (квази)стационарных состояний и нахождение коэффициентов туннелирования из этих состояний, определяющих времена их жизни. Интересно, что, измеряя форму потенциала, что, в частности, может быть достигнуто введением примесей в комплексы наночастиц, можно получать заранее заданные спектры энергий. Туннельный эффект позволяет объяснить альфа-распад радиоактивных ядер, холодную эмиссию электронов из металла. Он находит широкое применение в технических приложениях. На его основе созданы, например, сканирующий туннельный микроскоп, каскадные лазеры для детектирования прозрачности воздуха.

7. Квантовый гармонический осциллятор

Гармонический осциллятор является одной из фундаментальных моделей как классической, так и квантовой механики. В классической теории мы рассматриваем движение частицы в потенциальном поле

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}, \quad F(x) = -kx.$$

Решая уравнение движения, мы можем проследить динамику частицы

$$m\ddot{x} = -kx, \quad \ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0,$$

$$x = x_m \cos(\omega_0 t + \varphi).$$

Собственная частота колебаний определяется как

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}.$$

Энергия системы есть

$$E = T + U = \frac{mV^2}{2} + \frac{kx^2}{2}.$$

Модель гармонического осциллятора описывает малые колебания шарика на пружине, малые колебания маятника, малые колебания атомов относительно положения равновесия, словом, колебания в любых системах, Гамильтониан которых квадратичен и по координате x , и по импульсу p :

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}.$$

Общность этой модели для описания разнообразных колебательных процессов основана на простом факте, следующем из разложения в ряд Тейлора произвольной потенциальной функции $U(x)$. Вблизи минимума потенциальной энергии $U(x_0)$ мы имеем:

$$U(x) = U(x_0) + \frac{dU}{dx}|_{x=x_0}(x - x_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2U(x)}{dx^2}(x - x_0)^2 + \varepsilon.$$

При этом, без существенной потери точности, данная функция может быть оборвана на квадратичном члене, а линейный член обращается в ноль в силу условия минимума потенциальной энергии. Очевидно, что квадратичный член может быть приведен к виду

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 U(x)}{dx^2} (x - x_0)^2 = \frac{kx^2}{2} \Rightarrow k = \frac{d^2 U(x)}{dx^2}, (x - x_0)^2 = x^2|_{x_0=0}.$$

Таким образом, мы приходим к определению функции Гамильтона для данной модели, где потенциальная энергия имеет вид

$$U(x) = \frac{kx^2}{2} = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} \Rightarrow \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}},$$

а величина ω_0 является собственной частотой классического гармонического осциллятора. В квантовой механике мы должны решить уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right] \psi(x) = E \psi(x).$$

Вводя безразмерные переменные ξ и ε

$$x = \xi \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad E = \frac{\hbar\omega}{2} \varepsilon,$$

мы приходим к уравнению вида

$$\left[\frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\xi^2} - \frac{m\omega}{\hbar} \xi^2 + \frac{m\omega}{\hbar} \varepsilon \right] \psi(\xi) = 0 \rightarrow \left[\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon \right] \psi(\xi) = 0.$$

Очевидно, что волновая функция должна убывать к нулю при стремлении координаты x к бесконечности. Исходя из этого требования, можно искать решение в виде

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

Подставляя данное решение в модифицированное уравнение Шредингера, приходим к уравнению

$$v'' - 2\xi v' + (\varepsilon - 1)v = 0.$$

Анализ показывает, что волновая функция будет непрерывной и конечной при определенных значениях ε :

$$\varepsilon = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Соответствующие различным целым значениям n решения данного уравнения определяются с помощью полиномов Эрмита:

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}; \quad \varepsilon = 2n + 1, n = 0, 1, 2, \dots$$

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

При этом мы получаем выражение для энергии

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

которое определяет закон квантования энергии гармонического осциллятора. Отметим, что уровни энергии гармонического осциллятора являются эквидистантными, т.е. расположены на одинаковом расстоянии $\Delta E = \hbar\omega$ друг от друга (рис. 29).

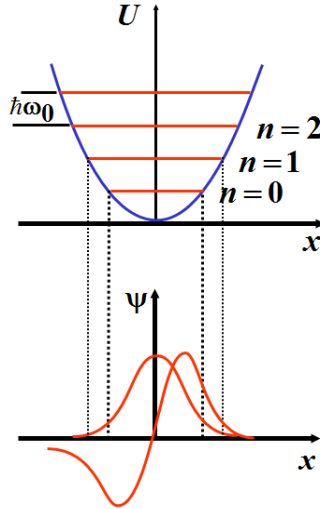


Рис. 29. Уровни энергии и соответствующие волновые функции гармонического осциллятора

Первые несколько полиномов Эрмита имеют вид

$$H_0(\xi) = 1,$$

$$H_1(\xi) = 2\xi,$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2,$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \dots$$

Таким образом, собственная функция основного состояния осциллятора не обращается в нуль — H_0 не имеет узлов: собственная функция первой колебательной моды $n = 1$ имеет один узел, второй моды — два узла и так далее (рис. 30). В этом смысле кван-

товый гармонический осциллятор аналогичен квантовой потенциальной яме.

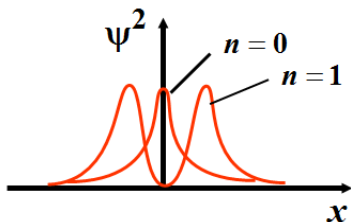


Рис. 30. Плотность вероятности волновых функций гармонического осциллятора

Замечательной особенностью энергетического спектра является наличие нулевых колебаний $E = \hbar\omega/2$, соответствующих значению квантового числа $n = 0$. Отличие от нуля минимальной энергии осциллятора является характерной особенностью для всех квантовых систем. Например, в реальных кристаллах эти колебания сохраняются, как показывает опыт, при температурах близких к абсолютному нулю. Нулевые колебания, в частности, обуславливают отсутствие кристаллизации жидкого гелия при нормальном давлении даже при абсолютном нуле температур. Нулевые колебания помогают объяснить природу сил молекулярных взаимодействий, физических особенностей поверхностного напряжения, адсорбции и других молекулярных явлений.

Выводы:

1. Энергия квантового осциллятора может принимать дискретные значения.

2. При изменении состояния квантовый осциллятор может поглощать или излучать энергию, значение которой кратно

$$\Delta E = k\hbar\omega_0; E_{n+k} - E_n = k\hbar\omega_0.$$

3. Существует минимальное значение энергии осциллятора, отличное от нуля, – энергия нулевых колебаний:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}.$$

Задача о гармоническом осцилляторе играет важную роль в квантовой механике не только ввиду ее широкого применения

при описании различных проблем, но эта модель позволяет проследить и проверить различные подходы при их применении.

В частности, выдающимся российским (советским) физиком Владимиром Фоком был предложен элегантный подход для решения данной задачи. Для описания квантовых состояний им было введено представление чисел заполнения (пространство Фока), которое широко используется в квантовой механике и в теории поля и является основным при описании квантовых оптических явлений.

Рассмотрим элементарное представление задачи о гармоническом осцилляторе в этом представлении. Для простоты изложения будем рассматривать одномерный гармонический осциллятор, описывающий колебательные движения вдоль оси x

$$H\psi_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi_n = E_n\psi_n.$$

Перейдем к безразмерным переменным:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{x}{\Delta x} \\ p_\xi &= \frac{p}{\Delta p} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ \Delta p = \sqrt{\hbar m\omega} \end{cases}.$$

Нетрудно убедиться, что

$$[x, p] = i\hbar \Leftrightarrow [\xi, p_\xi] = i \Rightarrow H = \frac{\hbar\omega}{2}(\xi^2 + p_\xi^2).$$

Вводя операторы рождения a^+ и уничтожения a , мы получаем

$$\begin{cases} \xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^+) \\ p_\xi = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a - a^+) \end{cases}.$$

$$\xi^2 + p_\xi^2 = a^+a + aa^+ \Rightarrow H = \hbar\omega[a^+a + 1/2] \Leftrightarrow [a, a^+] = 1.$$

Оператор $n = a^+a$ называется оператором числа квантов, а сам формализм – формализмом вторичного квантования. Ненулевые матричные элементы операторов рождения и уничтожения равны

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

Используя данные результаты, нетрудно убедиться, что

$$a^+a|n\rangle = n|n\rangle.$$

Вакуумное (основное) состояние гармонического осциллятора –

это состояние, которое содержит нуль квантов:

$$\hat{a} \psi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0(\xi) = 0,$$

$$\psi_0(\xi) = C e^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

8. Теория момента количества движения

В классической механике мы определяем момент количества движения как вектор

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

Момент количества движения частицы в центральном поле сохраняется в классической механике и является интегралом движения. В квантовой механике векторы заменяются соответствующими операторами. Оператор момента количества движения или оператор углового момента определяется как

$$\hat{L} = \begin{vmatrix} \vec{r} & \vec{p} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ -i\hbar \frac{d}{dx} & -i\hbar \frac{d}{dy} & -i\hbar \frac{d}{dz} \end{vmatrix}.$$

1. Свойства оператора углового момента

Так как оператор углового момента является комбинацией операторов координат и моментов, то это свойство можно всегда использовать при вычислении различных коммутаторов. Например, если мы хотим знать результат коммутации какой-либо компоненты углового момента с оператором координаты, очевидно, что мы должны рассматривать только результаты коммутации $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$. Таким образом мы получаем правила коммутации оператора углового момента с операторами координат:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}] &= 0, [\hat{L}_x, \hat{y}] = i\hat{z}, [\hat{L}_x, \hat{z}] = -i\hat{y}, \\ [\hat{L}_y, \hat{y}] &= 0, [\hat{L}_y, \hat{z}] = i\hat{x}, [\hat{L}_y, \hat{x}] = -i\hat{z}, \\ [\hat{L}_z, \hat{z}] &= 0, [\hat{L}_z, \hat{x}] = i\hat{y}, [\hat{L}_z, \hat{y}] = -i\hat{x}. \end{aligned}$$

Например,

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] = \frac{1}{\hbar} [(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)\hat{y} - \hat{y}(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)] = -\frac{\hat{z}}{\hbar} [\hat{p}_y, \hat{y}] = i\hat{z}.$$

Или в общем виде

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k \quad \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k} = 1, 2, 3.$$

Аналогично

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{p}_k.$$

Найдем правила коммутации для компонент оператора углового момента. Рассмотрим коммутатор

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y$$

или

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = [\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x] = i\hbar(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) = i\hbar\hat{L}_x.$$

Аналогично

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar\hat{L}_y,$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar\hat{L}_z.$$

В общем случае можно записать

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad i, j, k = 1, 2, 3.$$

Таким образом, операторы проекции момента импульса между собой не коммутируют. Если определена одна проекция момента импульса, то две другие не определены. Можно получить путём аналогичных вычислений следующий результат:

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] = \\ &= \hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_x + \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \hat{L}_y = \\ &= \hat{L}_x(-i\hbar\hat{L}_y) + (-i\hbar\hat{L}_y)\hat{L}_x + \hat{L}_y(i\hbar\hat{L}_x) + (i\hbar\hat{L}_x)\hat{L}_y = 0. \end{aligned}$$

Аналогично

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0 \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0.$$

2. Оператор углового момента в сферических координатах

Напомним, что имеется следующая связь между декартовыми и сферическими координатами (рис. 31): $x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$, $z = r\cos\theta$. Используем соотношение

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial z},$$

из которого, с учетом связи между декартовыми и сферическими координатами, можно получить

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial}{\partial \theta} &= r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y}.$$

Последнее равенство, учитывая определение координат в сферической системе, переходит в определение \hat{l}_z компоненты оператора углового момента

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = \frac{1}{i\hbar} (yp_x - xp_y) \Leftrightarrow \hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Умножим второе равенство на x/ρ (на $-y/\rho$), а третье на $-yz/\rho^2$ (на $-xz/\rho^2$) и сложим их почленно. Здесь $\rho = r \sin \theta = \sqrt{x^2 + y^2}$. Получим соответственно:

$$\begin{aligned} z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{x}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{yz}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{i}{\hbar} \hat{l}_y, \\ y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} &= -\frac{x}{\rho} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{xz}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{i}{\hbar} \hat{l}_x. \end{aligned}$$

Или в окончательной форме

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned}$$

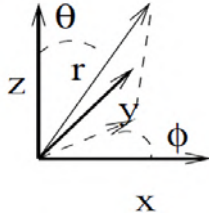


Рис. 31. Сферическая система координат

3. Собственные функции оператора углового момента

Очевидно, что коммутация операторов \hat{L}_z и \hat{L}_z^2 означает наличие общей системы собственных волновых функций. Собственными волновыми функциями данных операторов являются сферические волновые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Действие данных операторов на данные функции определяют магнитное m и орбитальное l квантовое число:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ \hat{L}_z^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Здесь $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ – магнитное квантовое число. При заданном значении l имеется $(2l+1)$ – кратное вырождение по магнитному квантовому числу

$$m = -l, -l-1 \dots l-1, l.$$

Сферические волновые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ подчиняются следующим правилам нормировки:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\varphi, \theta) Y_{lm}(\varphi, \theta) \sin\theta d\theta = \delta_{ll} \delta_{mm},$$

$$Y_{lm}(\varphi, \theta) = \Phi_m(\varphi) \Theta_{lm}(\theta)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m i \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta),$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

Здесь $P_l(\cos\theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра. Кроме того, существует ряд полезных соотношений для данных функций. В частности,

$$Y_{l0} = i^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad Y_{lm}^* = (-1)^{l-m} Y_{l-m}.$$

4. Собственные значения оператора углового момента

При определении собственных значений различных компонент оператора углового момента рассмотрим ряд полезных соотношений. Определим повышающие и понижающие операторы

$$\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y, \quad \hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y,$$

которые повышают (понижают) проекцию оператора углового момента на ось z на одну единицу. Повышающий и понижающий операторы удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$[l_+, l_-] = 2l_z, \quad [l_z, l_\pm] = \pm l_\pm.$$

С помощью данных операторов получим следующее соотношение:

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_+ \hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z.$$

Рассмотрим матричный элемент $\langle m | \cdot | m \rangle$ для левой и правой частей данного тождества:

$$l(l+1) = \langle m | \hat{l}_+ \hat{l}_- | m \rangle + m^2 - m =$$

$$= \langle m | \hat{l}_+ | m - 1 \rangle \langle m - 1 | \hat{l}_- | m \rangle + m^2 - m.$$

Учитывая очевидную связь $\hat{l}_+^\dagger = \hat{l}_-$, мы получим из данного результата

$$|\langle m | \hat{l}_+ | m - 1 \rangle|^2 = l(l + 1) - m(m - 1) = (l - m + 1)(l + m).$$

Используя соотношения

$$\hat{l}_x = \frac{1}{2}(\hat{l}_+ + \hat{l}_-), \quad \hat{l}_y = \frac{1}{2i}(\hat{l}_+ - \hat{l}_-),$$

получим выражения для матричных элементов компонент углового момента

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{l}_y | m - 1 \rangle &= \frac{1}{2i} \sqrt{(l - m + 1)(l + m)}, \\ \langle m | \hat{l}_x | m - 1 \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{(l - m + 1)(l + m)}. \end{aligned}$$

Оператор углового момента и его собственные функции играют важную роль при описании квантовых систем. В случае сферической симметрии свойства системы не зависят от изменения знака координат. Гамильтониан системы инвариантен относительно поворота на произвольный угол. То есть такая система является зеркально-симметричной. Однако, природа указывает на существование асимметрии по отношению замены «левого» на «правое». Простейший пример – перчатку с левой руки нельзя надеть на правую руку, т.е. они асимметричны. В микромире встречаются так называемые октаэдрично-деформированные распределения электронных облаков типа формы груши. Свойства таких систем отличаются от систем, которые являются их зеркальным отражением. Поэтому, не менее важную роль в квантовой механике играет оператор инверсии, который определяет свойства системы по отношению к инверсии координат.

Предположим, что потенциал системы обладает свойством инвариантности относительно изменения знака координаты $V(x) = V(-x)$. Например, он является симметричным относительно начала системы координат. Допустим, что мы имеем решение уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x).$$

Если мы поменяем знак координаты в уравнении Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(-x)}{dx^2} + V(x) \varphi(-x) = E \varphi(-x),$$

то получим то же самое собственное значение энергии. Предположим, что существует только одно линейно-независимое решение для волновой функции при фиксированной энергии. Тогда два решения могут отличаться друг от друга только константой:

$$\varphi(x) = \varepsilon \varphi(-x) \Rightarrow x \rightarrow -x \Rightarrow \varphi(-x) = \varepsilon \varphi(x).$$

Как результат мы получаем

$$\varepsilon^2 = 1 \Rightarrow \varepsilon = \pm 1.$$

Данная константа называется четностью состояния. Для состояний положительной четности волновая функция $\varphi(x)$ является четной функцией координаты. Соответственно, для состояний отрицательной четности волновая функция $\varphi(-x)$ является нечетной функцией координаты. Следовательно, для симметричного потенциала собственные волновые функции могут быть или четные (+1) или нечетные (-1).

Один из важных законов в квантовой механике является закон о сохранении четности. Этот закон связан с операцией отражения пространственных координат $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Рассмотрим более подробно одномерный случай. Пространственной инверсии соответствует унитарный оператор \hat{P} , называемый оператором четности,

$$\hat{P}|x\rangle = |-x\rangle, \quad \hat{P}\hat{P}|x\rangle = \hat{P}|-x\rangle = |x\rangle.$$

Следовательно,

$$P^2 = 1,$$

т.е. данный оператор имеет два собственных значения +1 и -1.

Любой кет-вектор может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \frac{(1+\hat{P})}{2}|\phi\rangle + \frac{(1-\hat{P})}{2}|\phi\rangle = |\phi_+\rangle + |\phi_-\rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow \begin{cases} |\phi_+\rangle = \frac{(1+\hat{P})}{2}|\phi\rangle \\ |\phi_-\rangle = \frac{(1-\hat{P})}{2}|\phi\rangle \end{cases}. \end{aligned}$$

Как результат мы имеем

$$\hat{P}|\phi_+\rangle = +|\phi_+\rangle, \quad \hat{P}|\phi_-\rangle = -|\phi_-\rangle.$$

При этом из вышесказанного следует

$$\hat{P}\phi_+(x) = \phi_+(-x) = \phi_+(x),$$

$$\hat{P}\phi_-(x) = \phi_-(-x) = -\phi_-(x).$$

То есть в результате действия оператора инверсии на волновую функцию мы получаем различные собственные значения, в зависимости от свойств симметрии волновой функции по отношению к данной операции.

9. Спин

В 1925 г. Г. Уленбеком и С. Гаудсмитом при объяснении оптических спектров атомов, а также поведения пучка атомов в постоянном магнитном поле (опыты Штерна – Герлаха) была высказана идея о существовании собственного магнитного момента у электрона. В этих опытах пучок атомов серебра, находящихся в основном состоянии, в присутствии сильного неоднородного магнитного поля расщеплялся на две компоненты, чего не должно было бы происходить при нулевом магнитном моменте, отвечающем основному состоянию. Для объяснения результатов эксперимента было предположено, что у атомов есть собственный магнитный момент, обусловленный вращением вокруг собственной оси и не связанный непосредственно с орбитальным моментом. Расщепление на две компоненты говорило о том, что для этого внутреннего углового момента вырождение равно $2l + 1 = 2$, т.е. $l = \frac{1}{2}$. Сам же термин «спин» (англ. *spin* – веретено) был введен в 1927 г. Вольфгангом Паули.

Последовательная математическая теория спина может быть дана только в рамках релятивистской квантовой теории при построении фермионных решений релятивистского уравнения Дирака (1928)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H_D \Psi,$$

где гамильтониан Дирака является линейной функцией моментов

$$H_D = \alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z - mc^2 \beta.$$

Коэффициенты $\{\alpha_i, \beta\}$ представляют собой матрицы размерностью 4×4 . Данные уравнения были введены так, чтобы они не менялись при различных поворотах системы координат. Для уравнения Дирака такие преобразования выполняются в четырехмерном пространстве, включающем три пространственные координаты и одну временную переменную. Такие преобразования носят название преобразований Лоренца. Мы не будем останавливаться подробно на анализе данного подхода, т.к. основное внимание в пособии уделено проблемам нерелятивистской квантовой механики.

В рамках релятивистской теории было найдено, что оператор углового момента \hat{L} и оператор спина \hat{S} сами по себе не коммутируют с релятивистским гамильтонианом, а вот их линейная комбинация, представляющая собой сумму орбитального момента \hat{L} , связанного с кинематическим вращением, и внутреннего момента \hat{S} ,

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

коммутирует. При этом собственные функции гамильтониана Дирака должны быть одновременно и собственными функциями оператора $\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$ и, например, оператора $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$. По этой причине атомные состояния индексируются именно величиной полного момента.

По определению, оператор внутреннего углового момента \hat{S} , как оператор обычного момента \hat{L} , связан с вращениями. Поэтому для оператора \hat{S} должны выполняться те же коммутационные соотношения, что и для углового момента:

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hat{S}_y, \quad [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hat{S}_z, \\ [\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0, \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = 0, \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0.$$

Спиновые операторы удобно представить в виде *матриц Паули*

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma},$$

где соответствующие компоненты имеют вид

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Матрицы удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

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

Кроме того, они удовлетворяют следующим антикоммутационным соотношениям:

$$\{\sigma_i, \sigma_k\} = \sigma_i\sigma_k + \sigma_k\sigma_i = 2\delta_{ik}.$$

9.1. Спиновые функции электрона

Эксперимент показал наличие двукратного вырождения уровней энергии электрона, которое снимается в магнитном поле.

Согласно квантовой механике данное явление обусловлено существованием спина электрона $s = \frac{1}{2}$ с возможными проекциями $S_z = \pm \frac{1}{2}$. Соответствующее квантовое состояние удобно представить в виде двухкомпонентной волновой функции:

$$|+1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle \quad |-1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle.$$

Вводя квантовые числа m_s и l_s , определяющие значения проекции спина и его квадрата на любое направление O_z соответственно, мы можем записать формулы квантования спина в полной аналогии с формулами для орбитального момента. В частности, имеем два собственных состояния для оператора $\hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\sigma_z$:

$$\hat{S}_z|\pm 1/2\rangle = \frac{\hbar}{2}\sigma_z|\pm 1/2\rangle = \pm \frac{\hbar}{2}|\pm 1/2\rangle,$$

$$S_z = \hbar m_s \quad m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Соответственно, для оператора \hat{S}^2 имеем

$$\hat{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$S^2 = \hbar^2 l_s(l_s + 1) \quad l_s = \frac{1}{2}.$$

Во многих задачах удобно работать с операторами типа

$$S_j^{(+)} = S_j^{(x)} + iS_j^{(y)} \rightarrow |\uparrow\rangle\langle\downarrow|; \quad S_j^{(-)} = S_j^{(x)} - iS_j^{(y)} \rightarrow |\downarrow\rangle\langle\uparrow|.$$

При действии этих спиновых операторов на спиновые волновые функции мы имеем

$$S^{(+)}|\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle, \quad S^{(+)}|\uparrow\rangle = 0; \quad S^{(-)}|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \quad S^{(-)}|\downarrow\rangle = 0.$$

В общем случае спиновая волновая функция может быть записана в виде

$$|\chi\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

Нормировка такой волновой функции определяется стандартным образом:

$$\langle\chi|\chi\rangle = |a|^2 + |b|^2 = 1.$$

9.2. Сложение моментов. Схема Рассела–Саундерса

Орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов

при переходе к многоэлектронным системам можно складывать. Так, при наличии у атома n электронов вводится определение оператора z -компоненты L_z полного углового момента \hat{L} как суммы всех z -компонент угловых моментов отдельных электронов:

$$L_z = \sum_{i=1}^n l_{iz}.$$

Это сложение происходит по правилу векторов. Наибольшая величина результирующего вектора отвечает параллельной ориентации складываемых векторов, и получаемые значения с учётом пространственного квантования последовательно уменьшаются на единицу, так, что наименьшему значению отвечает противоположная ориентация этих векторов. Например, в случае двух электронов с орбитальными моментами \hat{l}_1 и \hat{l}_2 мы имеем

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2.$$

Подобно тому, как это делается для орбитального момента, можно вывести те же соотношения для спинового углового момента в случае многоэлектронной системы. При этом для атома, содержащего n электронов, выполняется соотношение

$$S = \sum_{i=1}^n S_i.$$

С учётом спина полный угловой момент \vec{J} системы электронов определяется соотношением

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{S}_i.$$

Эта схема Рассела–Саундерса, предложенная в 1925 г., часто называется схемой L - S связи. Она применима к лёгким элементам, где малы релятивистские эффекты. Ей удобнее пользоваться, но она не учитывает взаимодействие между спиновым и орбитальным движением, иначе называемым спин-орбитальным взаимодействием.

9.3. Сложение моментов. j - j связь

Следует отметить, что квадрат полного углового момента \vec{J}^2 и его проекция на любое направление \vec{J}_z квантуется аналогично орбитальному моменту, но полуцелыми числами.

Квантовое число j выражается через l и s по формуле $j = l + s$ или $j = l - s$. В случае тяжёлых атомов, где релятивистскими эффектами пренебречь нельзя, следует применять схему j - j связи:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i,$$

$$\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 j(j+1) \psi \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \dots \dots$$

$$J_z = \hbar m_j \quad m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots \dots \dots \pm j.$$

По этой схеме вычисляется полный механический момент j для каждого электрона в отдельности по формуле $j_i = l_i + s_i$ и затем суммируют все j_i , находя полный механический момент J всей системы электронов.

На самом деле L - S и j - j связи реализуются очень редко, и если есть атом тяжёлого элемента, то для внутренних электронов пользуются схемой j - j связи, а для валентных электронов – схемой Рассела–Саундерса.

10. Движение частицы в центральном поле

Рассмотрим бесспиновую частицу, которая движется в сферически симметричном поле,

$$V(r), \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Гамильтониан и уравнение Шредингера имеют вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \rightarrow H\psi = E\psi.$$

В сферической системе координат имеем для кинетической части

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

$$\Delta = \frac{1}{\sin\theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} = -\frac{L^2}{\hbar^2}.$$

С учетом данных определений уравнение Шредингера (УШ) приобретает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2(\theta, \phi)}{2mr^2} + V(r) \right) \psi = E\psi.$$

Оператор квадрата углового момента не зависит от координат.

$$[\widehat{L}^2, \widehat{L}^2] = 0 \quad [\widehat{L}^2, \widehat{L}_z] = 0.$$

Следовательно, имеем

$$[H, \widehat{L}^2] = 0 \quad [H, \widehat{L}_z] = 0.$$

Значит, гамильтониан и данные операторы имеют одинаковые собственные функции.

Как известно из предыдущих лекций, сферические функции являются *собственными функциями оператора углового момента*:

$$\widehat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi),$$

$$\widehat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Здесь $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ – магнитное квантовое число. Следовательно, мы можем записать полную волновую функцию для решения УШ в форме

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Подставляя данное определение в УШ и учитывая результат действия квадрата полного углового момента на данную (угловую часть) функцию, мы получаем уравнение для радиальной волновой функции

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r).$$

Для того чтобы упростить первый член в УШ, удобно записать радиальную волновую функцию в виде

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}.$$

В результате подстановки данного определения в радиальное УШ получаем

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) \chi(r) = E\chi(r).$$

Отметим, что для кинетической части Гамильтониана

$$H = T + V \rightarrow T = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_r^2 + \hat{p}_l^2)$$

мы можем ввести понятие радиального момента p_r и орбитального момента p_l . Определим условия, налагаемые на радиальную волновую функцию. Для этого используем условие нормировки для полной волновой функции

$$\int dV |\psi(r, \theta, \phi)|^2 = 1$$

для трех переменных. Элемент объема в сферических координатах

$$dV = r^2 dr d\Omega \quad d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi.$$

Очевидно, что полное условие нормировки можно разбить на три интеграла, два из которых зависят от угловых переменных, а третий – от радиальной переменной. Нормировка для угловых переменных позволяет определить выбор квантовых чисел l и m

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\phi, \theta) Y_{lm}(\phi, \theta) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Следовательно, для радиальной переменной мы имеем

$$\int_0^\infty dV |\psi(r, \theta, \phi)|^2 = 1 \rightarrow \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr = 1.$$

Функция R должна быть конечной всюду $R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \Rightarrow \chi(r) \rightarrow 0$

при $r \rightarrow 0$. В частности, $\chi(0) = 0$.

Отметим, что уравнение

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right) \chi(r) = E\chi(r)$$

формально совпадает с УШ для одномерного движения с эффективным потенциалом

$$V_l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Здесь член $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}$ можно назвать центробежной энергией, которая препятствует частице с ненулевым угловым моментом подойти близко к центру $r \rightarrow 0$. Этот член часто называют центробежным барьером. Рассмотрим решение УШ для конкретного выбора потенциала $V(r)$ в случае атома водорода.

11. Атом водорода

Рассмотрим простейшую модель водородоподобного атома с зарядом ядра Ze и единственным электроном с зарядом $-e$. В простейшем случае $Z = 1$, данная модель описывает атом водорода. Несмотря на то, что наши решения будут содержать формально Z , все наши рассуждения относятся, главным образом, к атому водорода.

Имеем уравнение Шредингера

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \rightarrow H\psi = E\psi \leftrightarrow V(r) = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Здесь приведенная масса системы, состоящая из ядра и электрона, определяется как

$$\mu = \frac{mM}{m+M}.$$

Рассматриваемая система обладает сферической симметрией. Поэтому удобно решать задачу в сферической системе координат:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - L^2(\theta, \phi) \right] \psi - \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi.$$

Учитывая результаты предыдущего рассмотрения, в качестве волновой функции мы выбираем функцию $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. В результате получаем для радиальной волновой функции уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) = 0.$$

Введем безразмерные переменные

$$\rho = r \sqrt{\frac{-8\mu E}{\hbar^2}}; \quad \sigma^2 = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2E\hbar^2} = -\frac{(Ze^2)^2}{2Ea_0}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

Переходя к безразмерным переменным, мы получаем для исследуемого уравнения

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS(\rho)}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\sigma}{\rho} \right] S(\rho) = 0.$$

Здесь для удобства введено определение $R_{nl}(r) = S(\rho)$. Безразмерный радиус ρ вещественен только для связанных состояний. Данное уравнение имеет решение только для дискретных значений энергии

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS(\rho)}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\sigma}{\rho} \right] S(\rho) = 0,$$

$$\rho = \frac{Zr}{a_0 n}, \quad E = -\frac{(Ze)^2}{2n^2 a_0}.$$

Решения существуют при целых n и значениях $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Волновая функция, убывающая на бесконечности, имеет вид

$$R_{nl}(r) = S(\rho) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l-1}(\rho),$$

где L – полином Лаггера

$$L_r(x) = e^x \frac{d^r}{dx^r} (x^r e^{-x}).$$

Окончательно нормированные радиальные функции имеют вид

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right),$$

где

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{2l+1}(x)$$

являются присоединенными полиномами Лаггера.

Первые несколько нормированных радиальных функций имеют вид

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}},$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}.$$

Таким образом, мы имеем решение стационарного уравнения Шредингера для атома водорода в виде произведения угловой и радиальной частей, которые принято называть атомными орбиталями или АО. Они записываются как функции трех переменных с тремя индексами $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ – АО:

n – главное квантовое число и оно определяет энергию электрона,

l – орбитальное квантовое число и оно определяет форму атомной орбитали,

m – магнитное квантовое число и оно определяет в пространстве направление атомной орбитали.

Для обозначения квантовых состояний с заданным значением орбитального квантового числа l используют следующие спектроскопические символы:

Значение l	0	1	2	3	4	5	...
Символ состояния	s	p	d	f	g	h	...

В частности, состояние с $l = 0$ называется s -состоянием, а электрон в таком состоянии – s -электроном. Состояние с $l = 1$ называется p -состоянием и т.д. Для более полного обозначения квантового состояния электрона необходимо указать также значение главного квантового числа n . Оно приводится перед символом состояния. Так, электрон в квантовом состоянии с $n = 2$ и $l = 0$, обозначается символом $2s$, в состоянии с $n = 4$ и $l = 2$ – символом $4d$ и т.д. Поскольку всегда орбитальное число $l \leq n - 1$, то возможны следующие состояния электрона:

$$n = 1 \rightarrow 1s$$

$$n = 2 \rightarrow 1s, 2p$$

$$n = 3 \rightarrow 3s, 3p, 3d$$

$$n = 4 \rightarrow 4s, 4p, 4d, 4f \text{ и т.д.}$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n - 1; m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1;$$

$$s, p, d, f \dots$$

11.1. Волновые функции

Волновые функции атома водорода представляют собой основные структурные единицы при построении молекулярных волновых функций. При этом важны не сами водородные функции, а функции родственного типа для так называемых водородоподобных атомов.

Водородоподобные атомы – это системы, состоящие из ядра с Z протонами и одного электрона. То есть это атомы с зарядом $[(Z - 1)e]^+$.

Значение главного квантового числа n в индексах водородоподобных волновых функций $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ характеризует

электронный слой атома. По сложившейся традиции электронные слои нумеруются прописные латинскими буквами:

$n =$	1	2	3	4	5	6
	K	L	M	N	O	P

Для характеристики угловой зависимости собственных функций с различными значениями l , при заданном главном квантовом числе n , используют понятие *состояние*.

l	0	1	2	3	4	5
	s	p	d	f	g	h

Каждую функцию $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ называют атомной орбиталью.

Слой	n	l	m	Орбиталь	Спектр.обозн.	Энергия
K	1	0	0	ψ_{100}	S	$-\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2}$
L	2	0	0	ψ_{200}	S	$-\frac{\mu e^4 Z^2}{8\hbar^2}$
L	2	1	0	ψ_{210}	P	
L	2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1}$	P	
M	3	0	0	ψ_{300}	S	$-\frac{\mu e^4 Z^2}{18\hbar^2}$
M	3	1	0	ψ_{310}	P	
M	3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1}$	P	
M	3	2	0	ψ_{320}	D	
M	3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1}$	D	
M	3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2}$	D	

Слой	Число орбиталей
$n = 1$	2
$n = 2$	8
$n = 3$	18
$n = 4$	32

Максимальное количество орбиталей на энергетическом уровне, или кратность вырождения, определяется по формуле

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

11.2. Электронные оболочки

Электронный слой, в котором заполнены все $2n^2$ спин-орбиталей, называется замкнутой электронной оболочкой. Коэффициент 2 появляется для учета спина электрона. В нерелятивистском приближении энергетический уровень атома с заданными значениями L и S имеет кратность вырождения $(2L+1)(2S+1)$. С учетом же релятивистских эффектов орбитальный момент L и спиновый момент S уже не будут сохраняться каждый в отдельности, а сохраняющейся величиной останется лишь полный момент $J = L + S$. Если релятивистские эффекты малы (т.е. при малых скоростях электронов и слабых магнитных полях), то можно условно считать величины L и S (но не их направления!) сохраняющимися. При этом каждый уровень энергии расщепляется на несколько подуровней с различными значениями полного момента:

$$|L - S| \leq J \leq L + S.$$

Таким образом, в результате релятивистских эффектов уровень с данными значениями L и S расщепляется на ряд уровней с различными значениями J . Это так называемая тонкая структура, или мультиплетное расщепление уровня. Если $L > S$, имеется $2S + 1$ подуровней; если $L < S$, имеется $2L + 1$ подуровней.

Атомные уровни энергии (или спектральные термы) принято обозначать символами, аналогичными тем, которые используются для обозначения состояний отдельных частиц с определенными значениями орбитального момента. В соответствии с этим, для обозначения электронных термов принята следующая система записи. Слева сверху от терма, обозначающего орбитальный момент, ставится мультиплетность терма $2S + 1$, а справа снизу – значение полного момента J . Так, выражение ${}_{1/2}^2P$ означает состояние с $S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{1}{2}$, а выражение ${}_{3/2}^2P$ – состояние с $S = \frac{1}{2}, L = 1, J = \frac{3}{2}$.

Полное описание состояния атома требует, наряду с указанием значений полных L, S, J , также перечислять состояния всех электронов: сначала ставится значение главного квантового

числа n , за ним – орбитальное состояние (s, p, d, \dots), если несколько электронов в атоме находятся в одном и том же орбитальном состоянии, то это число указывается справа сверху от орбитального состояния, последним ставится терм.

Пример:

$$1s2p^3P_0$$

обозначает состояние электронной системы атома He с орбитальным моментом $L = 1$, спиновым моментом $S = 1$ и полным моментом $J = 0$.

Распределение электронов в атоме по состояниям с различными значениями n и l называется электронной конфигурацией атома. Прежде чем закончить этот раздел, укажем эмпирические правила Хунда, которые определяют конфигурацию основного состояния атома при наличии нескольких конфигураций, имеющих одинаковое число электронов. Согласно этим правилам:

- 1) конфигурация, имеющая максимальное значение S , обладает наименьшей энергией; энергии последующих конфигураций увеличиваются при уменьшении S ;
- 2) для данного значения S конфигурация, имеющая максимальное значение L , обладает наименьшей энергией.

11.3. Атомные орбитали

Напишем несколько функций для водородоподобных атомов в явном виде. Сначала напишем их для радиальной части для нескольких значений l и m :

$$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho},$$

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2},$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \rho e^{-\rho/2},$$

где ρ – безразмерный параметр, $\rho = \frac{Z}{a_0} r$, а первый и второй индексы при R обозначают l и m соответственно. Угловые части АО выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}
s - \text{AO} \quad Y_{0,0} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \\
p - \text{AO} \quad Y_{1,0} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \quad Y_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}e^{\pm i\varphi}\sin\theta, \\
d - \text{AO} \quad Y_{2,0} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \quad Y_{2,\pm 1} = \\
&= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}e^{\pm i\varphi}\sin 2\theta \quad Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}e^{\pm 2i\varphi}\sin^2\theta.
\end{aligned}$$

Неудобством таких угловых функций является то, что среди них встречаются комплексные функции, которые нельзя изобразить в действительном пространстве. Однако из них можно получить удобные действительные функции – атомные орбитали, составляя линейные комбинации сферических гармоник с одинаковым квантовым числом l и одинаковым значением m . Например, рассмотрим линейную комбинацию:

$$\begin{aligned}
p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}), \\
Y_{1,1} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}e^{i\varphi}\sin\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta(\cos\varphi + i\sin\varphi), \\
Y_{1,-1} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}e^{-i\varphi}\sin\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta(\cos\varphi - i\sin\varphi), \\
p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\varphi.
\end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned}
p_z &= \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\cos\theta, \\
p_y &= -i\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\varphi.
\end{aligned}$$

Теперь вспомним, что атомные орбитали получаются в результате перемножения угловой и радиальной частей. И выпишем несколько нормированных волновых функций водородоподобного атома (табл. ниже).

n	l	m	Волновые функции
1	0	0	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
2	0	0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$
2	1	± 1	$\begin{cases} \psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta \cos\varphi \\ \psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta \sin\varphi \end{cases}$

Здесь необходимо сделать одно важное замечание – широко используемые в химии атомные орбитали (s , p , d и т.д.) являются, прежде всего, решениями стационарного уравнения Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов. И, наверное, благодаря тому, что атомы в значительной мере сохраняют свои свойства при образовании молекул, атомные орбитали явились очень плодотворной математической моделью, имеющей глубокое физическое значение при описании физико-химических свойств множества молекул. Не стоит забывать также и то, что изображенные на рис. 32, 33 электронные облака, прежде всего, означают вероятность распределения в пространстве электронной плотности.

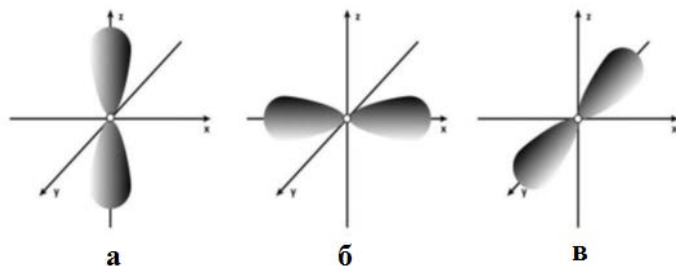


Рис. 32. Электронные облака p -орбиталей: a — $2p_z$ -АО; $б$ — $2p_x$ -АО; $в$ — $2p_y$ -АО

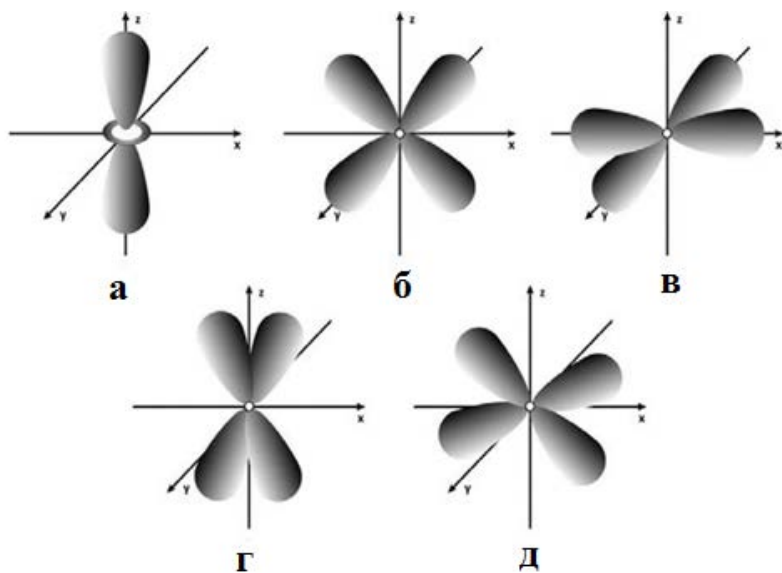


Рис. 33. Электронные облака d -орбиталей: $a — 3d_z^2$ -АО;
 $б — 3d_{xz}$ -АО; $в — 3d_{x^2-y^2}$ -АО; $г — 3d_{yz}$ -АО; $д — 3d_{xy}$ -АО

12. Квантово-механическое описание системы многих частиц

Важной особенностью микромира является не только то, что микрочастицы обладают существенно иными свойствами по сравнению с макроскопическими телами, но и то, что поведение системы микрочастиц также кардинально отличается от поведения систем, состоящих из макроскопических тел.

Основное внимание в предыдущих лекциях было уделено квантовым системам, состоящим, как правило, из одной частицы. Некоторые задачи, для которых характерно наличие не одной, а нескольких частиц, например задача об электроны в атоме водорода или водородоподобном атоме, также были сведены к изучению движения одной частицы – электрона. В данных лекциях мы рассмотрим основные принципы квантово-механического описания систем, состоящих из большого числа микрочастиц.

Рассмотрим систему, состоящую из N частиц с массами $m_{0_1}, m_{0_2}, m_{0_i}, m_{0_N}$. Обозначим координаты i -й частицы через q_i . Под q_i будем понимать координаты центра тяжести частицы x_i, y_i, z_i ; в качестве обобщенной координаты может выступать и спин частицы. Будем считать, что силы, действующие между частицами, зависят лишь от мгновенных значений их координат и скоростей в данный момент времени, т.е. полагать, что запаздывающее взаимодействие между частицами отсутствует. Тогда волновая функция системы частиц может быть представлена в виде

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \dots, x_N, y_N, z_N, t) = \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t).$$

Рассмотрим элементарный объем $dV_i = dx_i dy_i dz_i$.

Величина

$$w(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t) = |\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t)|^2 dV_1 \dots dV_i \dots dV_N$$

определяет вероятность того, что одна частица находится в объеме dV_1 , другая – в объеме dV_2 и т.д. Таким образом, зная волновую функцию $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$, можно найти вероятность какого-либо значения любой механической величины как у системы в целом, так и у отдельной частицы, а также вычислить среднее значение механической величины.

Волновую функцию системы частиц $\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N, t)$ находим из уравнения Шредингера:

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

где оператор Гамильтона для системы частиц \hat{H} имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_{0i}} \Delta_i + U_i(x_i, y_i, z_i, t) \right] + \\ + \sum_{i \neq j=1}^N U_{ij}(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j).$$

Здесь $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, $U_i(x_i, y_i, z_i, t)$ – силовая функция для i -й частицы во внешнем поле, а $U_{ij}(x_i, y_i, z_i, x_j, y_j, z_j)$ – энергия взаимодействия i -й и j -й частиц. В простейшем случае системы, состоящие из двух частиц, описываются гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{01}} \Delta_1 + U_1(x_1, y_1, z_1, t) - \frac{\hbar^2}{2m_{02}} \Delta_2 + U_2(x_2, y_2, z_2, t) + \\ + U_{12}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2).$$

Тождественность частиц

Системе тождественных, т.е. не отличимых друг от друга частиц, можно сопоставить гамильтониан для описания стационарных состояний

$$\hat{H} = \hat{H}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_n), \text{ где } \xi_i \equiv (x_i, y_i, z_i, \sigma_i).$$

Если мы переставим между собой две частицы $i \leftrightarrow k$, то энергия не должна измениться, и гамильтониан должен перейти сам в себя:

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_n) = \hat{H}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n).$$

У волновой функции всей системы при перестановке двух частиц должен оставаться инвариантным лишь квадрат модуля, фаза же может меняться:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_k, \dots, \xi_n) = C \cdot \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n), \\ C^2 = 1 \rightarrow C = \pm 1.$$

Проводя перестановки любых других пар частиц, мы будем получать новые состояния системы, которые в силу тождественности частиц не будут отличаться от исходного состояния. Обобщение этого результата можно сформулировать следующим об-

разом: в системе одинаковых частиц реализуются лишь такие состояния, которые не меняются при перестановке местами. Данное утверждение получило название *принципа тождественности одинаковых частиц*. Это очень важное положение в квантовой механике. Оно не вытекает из основных постулатов квантовой механики, но и не противоречит им. Справедливость этого принципа подтверждается согласием полученных на его основе результатов с опытом.

Таким образом, одни волновые функции симметричны относительно перестановки частиц, а другие антисимметричны. Эти свойства волновых функций называются свойствами перестановочности. Свойства перестановочности частиц не меняются со временем, т.к. гамильтониан инвариантен относительно перестановок тождественных частиц.

$$\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1) \quad \hat{P}_{12}^2\psi(1,2) = \psi(1,2) \leftrightarrow P_{12}^2 = \pm 1.$$

Очевидно, что $H\psi(1,2) = E\psi(1,2)$ $H\psi(2,1) = E\psi(2,1)$.

Рассмотрим две собственные функции ψ_+ и ψ_- , которые представляют суперпозицию этих функций:

$$\psi_+ = \frac{1}{2}(1 + \hat{P})\psi = \frac{1}{2}(\psi(1,2) + \psi(2,1)),$$

$$\psi_- = \frac{1}{2}(1 - \hat{P})\psi = \frac{1}{2}(\psi(1,2) - \psi(2,1)),$$

$$\hat{P}_{12}H(1,2)\psi(1,2) = H(2,1)\psi(2,1) = H(1,2)\hat{P}_{12}\psi(1,2),$$

$$[\hat{P}_{12}, H] = 0.$$

Это значит, что оператор перестановки является константой движения, т.е. симметрия исходного состояния не меняется во времени.

Бозоны и фермионы

Частицы, состояния которых описываются симметричными волновыми функциями, называются *бозе-частицами* или *бозонами*. Такое название они получили потому, что системы, состоящие из таких частиц, подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна, разработанной индийским физиком Ш. Бозе для фотонов и развитой А. Эйнштейном для идеального газа. К бозонам относятся фотоны, π - и K -мезоны, фотоны в твердом теле, экситоны в

полупроводниках и диэлектриках и т.д. Важно отметить, что все бозе-частицы обладают нулевым или целочисленным спином.

Частицы, состояния которых описываются антисимметричными волновыми функциями, называются *ферми-частицами* или *фермионами*. Это название принято потому, что системы, состоящие из таких частиц, подчиняются статистике Ферми – Дирака, развитой итальянским физиком Э. Ферми и английским физиком П. Дираком. К фермионам относятся электроны, протоны, нейтроны, нейтрино и все элементарные частицы и античастицы с полуцелым спином.

Эта связь между спином частиц, образующих квантовую систему, и типом статистики была установлена немецким физиком В. Паули. Она остается справедливой и в случае сложных частиц, состоящих из элементарных, таких, например, как атомные ядра, атомы, молекулы и т.д. Ответ на вопрос, является ли сложная частица бозоном или фермионом, зависит от того, каков результирующий спин этой частицы. Если спин переставляемых частиц целый, $S = n\hbar$, то волновая функция будет симметричной по отношению к перестановке таких частиц. Такие частицы называют *бозонами*. Если спин переставляемых частиц полуцелый, $S = \frac{2n+1}{2}\hbar$, то волновая функция будет антисимметричной по отношению к перестановке таких частиц. Такие частицы называют *фермионами*.

Рассмотрим в качестве примера ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$, т.е. α -частицу. Оно состоит из двух протонов и двух нейтронов – четырех фермионов, спин каждой из которых равен $\frac{1}{2}$. Спин ядра ${}^4_2\text{He}$ равен нулю, т.е. ядро является бозоном. Атом гелия ${}^4_2\text{He}$, содержащий кроме ядра еще и два электрона (два фермиона), также является бозоном. А вот ядро легкого изотопа гелия ${}^3_2\text{He}$ состоит из двух протонов и одного нейтрона, т.е. нечетного числа (трех) ферми-частиц. Спин этого ядра полуцелый, следовательно, ядро ${}^3_2\text{He}$ является фермионом. Также фермионом является и атом ${}^3_2\text{He}$.

Различие между этими двумя изотопами гелия проявляется не только на микроскопическом, но и на макроскопическом уровне. Оно заключается в том, что жидкий ${}^4_2\text{He}$ при $T \approx 2$ К обладает сверхтекучими свойствами, а жидкий ${}^3_2\text{He}$ таких свойств не проявляет. Явление сверхтекучести у ${}^4_2\text{He}$ экспериментально

открыто советским физиком П.Л. Капицей в 1938 г и заключается в том, что жидкий ${}^4_2\text{He}$ может протекать через узкие каналы и щели, не испытывая вязкости. Было показано, что сверхтекучесть может возникать только в системе бозонов и связана с образованием так называемого бозе-конденсата – наличием большого числа бозонов на самом нижнем энергетическом уровне.

Атомы легкого изотопа гелия ${}^3_2\text{He}$ являются фермионами, поэтому первоначально казалось, что о сверхтекучести ${}^3_2\text{He}$ не может быть и речи. Однако впоследствии выяснилось, что при очень низких температурах ($\sim 0,002$ К) атомы ${}^3_2\text{He}$ объединяются в так называемые куперовские пары. Спин такой пары является целочисленным, т.е. куперовская пара представляет собой бозон. Следовательно, и жидкий ${}^3_2\text{He}$ в этих условиях может проявлять сверхтекучие свойства. Сверхтекучесть ${}^3_2\text{He}$ была экспериментально обнаружена в 1972 г. группой американских физиков.

Волновая функция системы невзаимодействующих частиц

Найдем с помощью полученных выше результатов вид волновых функций для системы, состоящей из тождественных микрочастиц. В целях упрощения задачи будем считать, что взаимодействие между частицами системы отсутствует, т.е. энергии взаимодействия U_{ij} и U_{12} равны нулю. Сначала проведем решение без учета спина частиц.

Рассмотрим систему, состоящую из двух одинаковых невзаимодействующих частиц, гамильтониан которой имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2,$$

где \hat{H}_1 – гамильтониан одной частицы, а \hat{H}_2 – гамильтониан другой частицы, определяемые соотношением

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + U(x_i, y_i, z_i), i = 1, 2.$$

Отметим, что вид операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 совершенно одинаков, поскольку одинаковы сами рассматриваемые частицы. Единственное их различие заключается в том, что операторы \hat{H}_1 и \hat{H}_2 зависят от разных координат.

Уравнение Шредингера (УШ) для стационарных состояний системы частиц имеет вид

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi = E\Psi,$$

где E – полная энергия системы. Будем решать это уравнение методом разделения переменных:

$$\Psi(q_1, q_2) = \Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2).$$

Здесь волновая функция $\Psi_\alpha(q_1)$ описывает состояние одной частицы, а волновая функция $\Psi_\beta(q_2)$ – состояние другой частицы. В результате подстановки данной функции в УШ получаем

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2) &= [\hat{H}_1\Psi_\alpha(q_1)]\Psi_\beta(q_2) + [\hat{H}_2\Psi_\beta(q_2)]\Psi_\alpha(q_1) = \\ &= E\Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2).\end{aligned}$$

Разделим левую и правую части этого уравнения на произведение волновых функций $\Psi_\alpha(q_1)\Psi_\beta(q_2)$:

$$\frac{\hat{H}_1\Psi_\alpha(q_1)}{\Psi_\alpha(q_1)} + \frac{\hat{H}_2\Psi_\beta(q_2)}{\Psi_\beta(q_2)} = E.$$

Первое слагаемое в левой части уравнения зависит только от координат q_1 , второе слагаемое – от координат q_2 , тогда как правая часть представляет собой постоянную величину – полную энергию системы E . Это равенство может выполняться только в том случае, если каждое из слагаемых в левой части равно постоянной величине:

$$\frac{\hat{H}_1\Psi_\alpha(q_1)}{\Psi_\alpha(q_1)} = E_1, \quad \frac{\hat{H}_2\Psi_\beta(q_2)}{\Psi_\beta(q_2)} = E_2,$$

или

$$\hat{H}_1\Psi_\alpha(q_1) = E_1\Psi_\alpha(q_1), \quad \hat{H}_2\Psi_\beta(q_2) = E_2\Psi_\beta(q_2),$$

где постоянные величины E_1 и E_2 удовлетворяют условию $E_1 + E_2 = E$. Из данных уравнений следует, что волновая функция $\Psi_\alpha(q_1)$ описывает состояние одной частицы с энергией E_1 , а волновая функция $\Psi_\beta(q_2)$ – состояние другой частицы с энергией E_2 . Поскольку частицы не взаимодействуют друг с другом, то полная энергия системы E равна сумме энергий отдельных частиц E_1 и E_2 .

Обозначим решение первого уравнения через $\varphi_\alpha(q_1)$, а второго уравнения – $\varphi_\beta(q_2)$. Тогда решение УШ для системы двух невзаимодействующих частиц принимает вид

$$\Psi(q_1, q_2) = \varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2).$$

Укажем теперь, как учитывается наличие у частиц спина. Будем считать, что совокупность координат q_i включает в себя не только пространственные компоненты x_i, y_i, z_i , но и спиновую составляющую s_i – проекцию спина частицы на выделенное направление. Уравнение Шредингера, которым мы пользовались до сих пор, является уравнением нерелятивистской квантовой механики и не учитывает спин частицы. Поэтому для решения данной задачи необходимо воспользоваться более общим уравнением – уравнением Паули, – в котором спин частицы принимается во внимание. Рассмотрение этого уравнения выходит за рамки нашего курса. Отметим, что решением уравнения Паули является волновая функция, представляющая собой произведение двух волновых функций $\varphi_\alpha(q_1)$ и $\varphi_\beta(q_2)$, описывающих состояние каждой частицы. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться данной волновой функцией, считая, что переменные q_i включают в себя как пространственные, так и спиновые координаты.

Воспользуемся теперь принципом тождественности частиц. Если в волновой функции поменять местами координаты частиц, то получившаяся волновая функция

$$\Psi(q_1, q_2) = \varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_1)$$

в силу неразличимости частиц также должна быть решением данной задачи. Однако ни начальная волновая функция, ни функция, получившаяся в результате перестановки, не удовлетворяют рассмотренному выше принципу симметрии или антисимметрии волновых функций. Следовательно, состояния, описываемые такими волновыми функциями, не могут реализоваться в природе. Но из них можно составить две волновые функции: 1) симметричную

$$\Psi_S = \varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2) + \varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_1)$$

и 2) антисимметричную

$$\Psi_A = \varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2) - \varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_1).$$

В силу линейности уравнений квантовой механики эти функции являются решением данной задачи и могут описывать состояния двух одинаковых бозонов (Ψ_S) или двух одинаковых фермионов (Ψ_A).

Обобщим полученные результаты на случай системы, состоящей из N невзаимодействующих тождественных частиц. Используя метод разделения переменных, запишем волновую функцию системы частиц:

$$\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_N) = \varphi_\alpha(q_1)\varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\tau(q_i) \dots \varphi_\omega(q_N).$$

Перестановка местами каждой двух частиц системы дает новые состояния, например,

$$1 \leftrightarrow 2: \Psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_N) = \varphi_\alpha(q_2)\varphi_\beta(q_1)\varphi_\gamma(q_3) \dots \varphi_\omega(q_N),$$

$$1 \leftrightarrow 3: \Psi(q_3, q_2, q_1, \dots, q_N) = \varphi_\alpha(q_3)\varphi_\beta(q_2)\varphi_\gamma(q_1) \dots \varphi_\omega(q_N)$$

и т.д. В случае системы бозе-частиц состояния, реализуемые в природе, описываются симметричной комбинацией волновых функций

$$\Psi_S = \sum_{i,j=1}^N \hat{P}_{ij} \varphi_\alpha(q_1) \dots \varphi_\tau(q_i) \dots \varphi_\delta(q_j) \dots \varphi_\omega(q_N).$$

Суммирование в данном выражении проводится по всем возможным перестановкам частиц. Для системы, состоящей из ферми-частиц, антисимметричная волновая функция может быть представлена в виде определителя

$$\Psi_A(q_1, \dots, q_N) = \begin{vmatrix} \varphi_\alpha(q_1) & \varphi_\alpha(q_2) & \dots & \varphi_\alpha(q_N) \\ \varphi_\beta(q_1) & \varphi_\beta(q_2) & \dots & \varphi_\beta(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_\omega(q_1) & \varphi_\omega(q_2) & \dots & \varphi_\omega(q_N) \end{vmatrix}.$$

Волновые функции Ψ_S и Ψ_A записаны в ненормированном виде, их нормировка может быть проверена стандартным способом.

12.1. Принцип Паули

При отсутствии взаимодействия между частицами системы, полная волновая функция системы можно быть представлена в виде произведения волновых функций, каждая из которых характеризует состояние отдельной частицы. Такой подход выявляет кардинальное различие между волновыми функциями системы ферми- и бозе-частиц.

Волновая функция системы из двух бозонов:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{v_1}(\xi_1)\psi_{v_2}(\xi_2) + \psi_{v_2}(\xi_1)\psi_{v_1}(\xi_2)].$$

Волновая функция системы из n бозонов:

$$\psi(\xi_1, \dots, \xi_n) = \sqrt{\frac{n_1! \dots n_k!}{n!}} \sum \psi_{v_1}(\xi_1) \psi_{v_2}(\xi_2) \dots \psi_{v_k}(\xi_k),$$

здесь n_i – число одинаковых частиц в v_i -состоянии:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_k = n.$$

Суммирование проводится по всем возможным перестановкам. Волновая функция из двух фермионов:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{v_1}(\xi_1) \psi_{v_2}(\xi_2) - \psi_{v_2}(\xi_1) \psi_{v_1}(\xi_2)],$$

здесь v_1 и v_2 обозначают различные состояния, в которых может находиться каждый из двух фермионов. Вследствие антисимметрии волновой функции

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = -\Psi(\xi_2, \xi_1)$$

два фермиона не могут находиться в одном и том же состоянии: равенство $v_1 = v_2$ приводит к обращению волновой функции в нуль. Равенство волновой функции нулю означает, что данное состояние системы физически не реализуемо, т.е. два фермиона – два электрона, два протона, два нейтрона – не могут находиться в одном и том же состоянии.

Это положение сформулировано В. Паули в 1925 г. и называется принципом, или запретом, Паули. Принцип Паули гласит: в системе тождественных фермионов не может быть двух частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии.

Этот принцип имеет очень важное значение для понимания особенностей поведения систем фермионов. Он сыграл большую роль в обосновании периодической системы элементов Д.И. Менделеева, а также позволил объяснить ряд закономерностей атомных и молекулярных спектров.

Волновая функция системы из n фермионов:

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, \dots, \xi_n) &= \sqrt{\frac{1}{n!}} \sum (-1)^{P(v)} \psi_{v_1}(\xi_1) \psi_{v_2}(\xi_2) \dots \psi_{v_k}(\xi_k) = \\ &= \sqrt{\frac{1}{n!}} \det \|\psi_{v_i}(\xi_k)\|, \end{aligned}$$

где $P(v)$ – четность перестановки. При этом совпадающие состояния исключаются:

$$v_i = v_k \rightarrow \det = 0.$$

Что же касается системы, состоящей из бозе-частиц, то принцип симметрии волновых функций не накладывает каких-либо ограничений на состояния системы. В одном и том же состоянии может находиться любое число тождественных бозе-частиц.

12.2. Синглетное и триплетное состояния

Рассмотрим систему, состоящую из двух фермионов со спином $\frac{1}{2}$. Те уровни энергии, которым соответствует симметричная координатная волновая функция

$$\phi(r_1, r_2) = \phi(r_2, r_1),$$

могут быть реализованы лишь при антисимметричной спиновой части волновой функции

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1),$$

$$\chi_{-}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) - \chi_{+}(2)\chi_{-}(1)) = -\chi_{-}(\sigma_2, \sigma_1),$$

т.е. при равном нулю полном спине $S = 0$. Такое спиновое состояние называется синглетным, т.к. мы имеем только одно состояние с квантовым числом $S_z = 0$.

Если координатная волновая функция, напротив, антисимметрична

$$\phi(r_1, r_2) = -\phi(r_2, r_1),$$

то спиновая должна быть симметричной

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi(\sigma_2, \sigma_1),$$

т.е. соответствовать единичному спину $S = 1$. При этом мы имеем спиновые состояния с тремя проекциями $S_z = -1, 0, +1$:

$$\chi_{+}^1(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{+}(1)\chi_{+}(2),$$

$$\chi_{+}^0(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{+}(2)\chi_{-}(1)),$$

$$\chi_{+}^{-1}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{-}(1)\chi_{-}(2).$$

Фермионы со спином $\frac{1}{2}$ как бы чувствуют друг друга и избегают одинаковых состояний. Такое взаимодействие называют *обменным*. Такие спиновые состояния называются триплетными.

12.3. Вырожденные состояния

Вернемся еще раз к вопросу о стационарных состояниях. Напомним, что состояния, в которых энергия имеет определенное значение, называются стационарными состояниями системы. Как указывалось ранее, оператор всякой сохраняющейся величины коммутирует с гамильтонианом. Другими словами, данная величина может быть измерена одновременно с энергией системы, а соответствующее собственное значение данного оператора входит в полный набор квантовых чисел состояния. Среди различных стационарных состояний могут быть и такие, которые соответствуют одному и тому же значению энергии, отличаясь значениями каких-либо физических величин. О таких уровнях, которым соответствуют по несколько различных стационарных состояний, говорят как о вырожденных. Физическая возможность существования вырожденных уровней связана с тем, что помимо энергии существуют дополнительные интегралы движения, которые характеризуют систему.

В качестве примера рассмотрим ситуацию, когда имеются две сохраняющиеся физические величины f и g , операторы которых некоммутативны:

$$\hat{f}, \hat{g}: [H, \hat{f}] = 0, [H, \hat{g}] = 0, [\hat{f}, \hat{g}] \neq 0.$$

Пусть функция ψ есть волновая функция стационарного состояния, в котором, наряду с энергией, имеет определенное значение величина f :

$$H\psi = E\psi \quad \hat{f}\psi = f\psi.$$

Тогда можно утверждать, что функция $\hat{g}\psi$ не совпадает (с точностью до постоянного множителя) с ψ . В противном случае это означало бы, что имеет определенное значение также и величина g , что невозможно, т.к. f и g не могут быть измерены одновременно

$$\phi = \hat{g}\psi, \hat{f}\phi = \hat{f}\hat{g}\psi \neq \hat{g}\hat{f}\psi \Rightarrow \psi \neq \phi.$$

С другой стороны, функция ϕ есть собственная функция гамильтониана, соответствующая тому же значению E энергии, что и ψ

$$H\phi = H\hat{g}\psi = \hat{g}H\psi = E\hat{g}\psi = E\phi,$$

$$\psi, \phi \Rightarrow E.$$

Ясно, что любая линейная комбинация волновых функций, соответствующих одному и тому же вырожденному уровню энергии, есть тоже собственная функция того же значения энергии. Отметим, что произвольно выбранные собственные функции вырожденного уровня, вообще говоря, не взаимно ортогональны. Однако надлежащим подбором их линейной комбинации можно всегда получить набор взаимно ортогональных (и нормированных) собственных функций.

Интересным примером важности вырожденных состояний может служить модель аксиально-симметричного гармонического осциллятора (АНО) при описании квантовой системы с N фермионами.

12.4. Одночастичный спектр для АНО

Рассмотрим гамильтониан N невзаимодействующих фермионов, движущихся в потенциале аксиально-симметричного гармонического осциллятора. Как уже обсуждалось выше, в этом случае мы имеем гамильтониан в форме

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{m}{2} [\omega_{\perp}^2 (x^2 + y^2) + \omega_z^2 z^2] \right\}_i,$$

где потенциал гармонического осциллятора моделирует силовое поле i -частицы во внешнем поле. Используя результаты рассмотрения одномерного осциллятора, легко вычислить энергии одночастичных стационарных состояний

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_1 n_2 n_3} &= (n_1 + n_2 + 1) \hbar \omega_{\perp} + \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_z = \\ &= [q(n_1 + n_2) + p n_3 + q + p/2] \hbar \omega_0. \end{aligned}$$

Здесь мы рассматриваем случай: $\omega_{\perp} = q \omega_0$, $\omega_z = p \omega_0$, $\omega_0 = (\omega_{\perp}^2 \omega_z)^{1/3}$; p, q – целые числа.

Выражение для одночастичной энергии может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n_1 n_2 n_3} &= [q(n_1 + n_2) + p n_3 + q + p/2] \hbar \omega_0 = \\ &= [N_{shell} + q + p/2] \hbar \omega_0, \end{aligned}$$

где мы ввели понятие оболочечного квантового числа N_{shell}

$$N_{shell} = q(n_1 + n_2) + pn_3 = qn_{\perp} + pn_3,$$

которое определяется набором квантовых чисел n_1, n_2, n_3 . Данный энергетический спектр показан на рис. 34, когда значения q и p меняются произвольным образом. Для иллюстрации введенных понятий рассмотрим простейший случай сферической симметрии $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, или $q = p = 1$. Учтем факт наличия спина, что приводит к сосуществованию $n = 2$ фермионов на каждом квантовом уровне. Тогда получаем

n_1	n_2	n_3	N_{shell}	$E/\hbar\omega_0$	n
0	0	0	0	3/2	2
1	0	0	1	5/2	2
0	1	0	1	5/2	2
0	0	1	1	5/2	2

.....

Таким образом, каждому энергетическому состоянию, начиная с $N_{shell}=1$, соответствуют несколько квантовых состояний с различным набором квантовых чисел n_1, n_2, n_3 . Полная энергия основного состояния N невзаимодействующих фермионов будет определяться суммой нижайших заполненных квантовых состояний

$$E = \sum_{n_1=0}^{n_1^l} \sum_{n_2=0}^{n_2^l} \sum_{n_3=0}^{n_3^l} n_1 n_2 n_3,$$

где максимальное значение для каждого квантового числа будет определяться числом заполненных состояний для фиксированного числа N фермионов. Число фермионов в заполненных оболочках будет определяться формулой

$$N = \frac{1}{3}(N_{shell} + 1)(N_{shell} + 2)(N_{shell} + 3).$$

Из-за наличия вырождения в сферическом случае мы получаем так называемые *магические числа* 2, 8, 20..., которые соответствуют заполненным оболочкам $N_{shell} = 0, 1, 2 \dots$. Достаточно простая модель позволяет получить очень важные следствия. Квантовые системы (атомные ядра, атомы) с заполненными оболочками обладают большой устойчивостью по отношению

к внешним возмущениям. Это связано с наличием большой энергетической щели между заполненными оболочками. Иными словами, необходимо затратить значительную энергию, чтобы перевести систему с заполненными оболочками в возбужденное состояние.

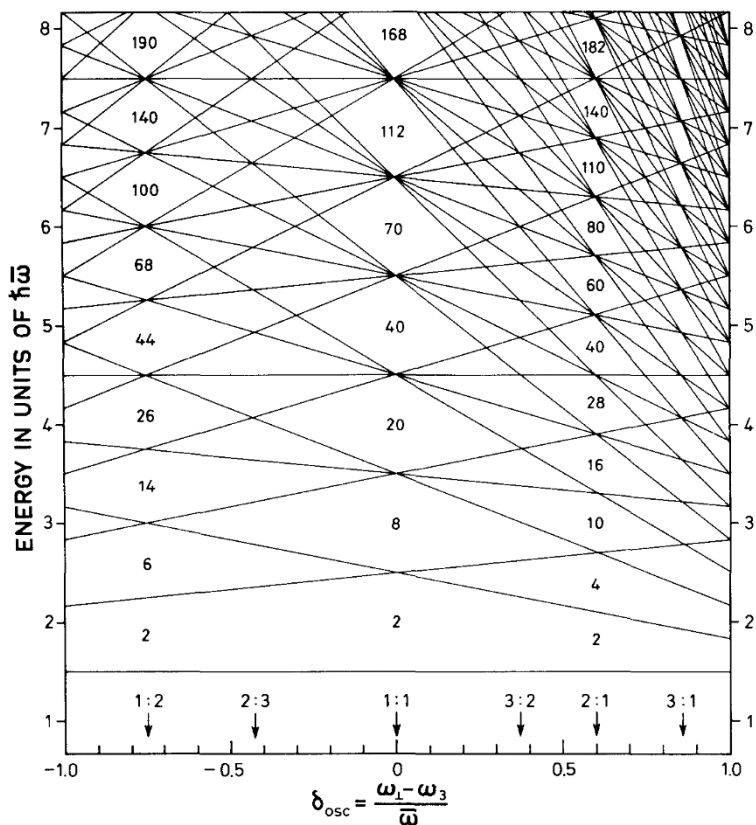


Рис. 34. Одночастичный спектр аксиально-симметричного гармонического осциллятора как функция эффективного параметра деформации δ_{osc}

12.5. Самосогласованное поле: метод Хартри–Фока

Уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, при наличии электрон-электронного взаимодействия, электрон-ядерных взаимодействий не может быть решено

в аналитическом виде. При этом используется приближение, в котором нуклон-нуклонное взаимодействие рассматривается как эффективное внешнее поле. Электронный гамильтониан системы зависит от переменных ядер как от некоторых параметров, их изменение влечет за собой изменение внешнего поля.

$$H_e \Phi_{ei}(r, R) = E_i \Phi_{ei}(r, R).$$

Соответственно, электронная волновая функция является функцией конфигурации ядер (задаваемой символом R).

Итак, для решения сложной многоэлектронной задачи большое значение приобретают приближенные методы вычисления энергий и волновых функций стационарных состояний атомов. Наиболее существенным из них является метод самосогласованного поля. Идея этого метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в самосогласованном поле, создаваемом ядром вместе с остальными электронами. В качестве примера рассмотрим атом гелия, причем ограничимся теми его термам, в которых оба электрона находятся в s -состояниях (с одинаковыми или различными n); тогда и состояние всего атома будут s -состояниями. Пусть $\psi_1(r_1)$ и $\psi_2(r_2)$ – волновые функции электронов; в s -состояниях они являются функциями только от расстояний r_1 и r_2 электронов от ядер. Волновая функция $\psi(r_1, r_2)$ атома в целом может быть симметризованной

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)$$

или антисимметризованной

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)$$

в зависимости от значения полного спина $S = 0$ или $S = 1$. Будем рассматривать случай антисимметризованной волновой функции; тогда функции ψ_1 и ψ_2 можно считать взаимно ортогональными.

Для нахождения оптимального состояния будем использовать вариационный метод, предложенный Фоком (1930). Для решения данной задачи требуется определить минимум функционала

$$\int \int \psi^* H \psi dV_1 dV_2 = \min.$$

При дополнительном условии

$$\int \int |\psi|^2 dV_1 dV_2 = 1.$$

Варьирование приводит к уравнению

$$\int \int \delta\psi^*(H - E)\psi dV_1 dV_2 = 0,$$

откуда, при произвольной вариации волновой функции, получается обычное УШ. В методе самосогласованного поля в последнее уравнение подставляется антисимметризованная волновая функция, и варьирование производится по функциям ψ_1 и ψ_2 в отдельности.

Гамильтониан атома гелия имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}, H_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{2}{r_i}, i=1,2,$$

где r_{12} – взаимное расстояние электронов (все выражения записаны в атомных единицах). Проводя описанные операции и приравнявая нулю коэффициенты при $\delta\psi_1$ и $\delta\psi_2$ в подинтегральном выражении, получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2}\Delta + \frac{2}{r} + E - H_{22} - G_{22}(r) \right] \psi_1(r) + [H_{12} + G_{12}(r)] \psi_2(r) &= 0, \\ \left[\frac{1}{2}\Delta + \frac{2}{r} + E - H_{11} - G_{11}(r) \right] \psi_2(r) + [H_{12} + G_{12}(r)] \psi_1(r) &= 0, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} G_{ab}(r_1) &= \int \frac{\psi_a(r_2)^* \psi_b(r_2)}{r_{12}} dV_2, \\ H_{ab} &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{2}{r} \right) \psi_b dV; a, b = 1, 2. \end{aligned}$$

Это и есть уравнения Хартри–Фока по имени предложивших их английского физика Д.Р. Хартри и советского физика В.А. Фока. Хартри предложил уравнения без учета антисимметричности волновой функции системы электронов. Фоку принадлежит вариационная формулировка проблемы с учетом антисимметричности волновой функции. Пользуясь в вариационном принципе волновой функцией, обладающей определенной перестановочной симметрией, мы производим учет обменного взаимодействия электронов в атоме. Аналогичным образом производится вывод уравнений и в более сложных случаях. Данные уравнения решаются различными численными методами для анализа свойств конкретных квантовых систем.

Задачи для закрепления тем

Задача 1. Максимум испускательной способности Солнца приходится на длину волны $\lambda_m = 0,48$ мкм. Считая излучение Солнца близким к излучению абсолютно черного тела, оцените суммарную площадь панелей солнечной батареи электрической мощностью $P_{\text{эл}} = 10$ кВт на орбитальной околоземной космической станции. КПД солнечной батареи примите равным $\eta = 20\%$. Значения астрономических величин возьмите из таблиц.

Задача 2. С помощью функции Планка для испускательной способности абсолютно черного тела определите значение постоянной b в законе Вина для теплового излучения.

Задача 3. Покажите, что поглощение фотона при его неупругом соударении со свободным электроном – процесс, запрещенный законами сохранения.

Задача 4. Определите изменение длины волны излучения при рассеянии его на пучке релятивистских электронов, считая, что в результате упругого столкновения с фотоном электрон останавливается (рис. 35).

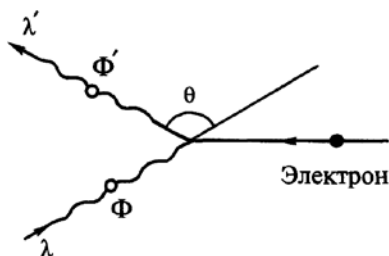


Рис. 35. Столкновение фотона с движущимся электроном

Задача 5. При каком значении кинетической энергии E_k частицы погрешность определения длины волны де Бройля по нерелятивистской формуле не превышает значения $\varepsilon = 1\%$? Решите задачу: а) для электрона; б) для протона.

Задача 6. Используя соотношение неопределенностей Гейзенберга, получите оценочное соотношение, определяющее границы применимости классической механики для описания движения частицы в некоторой области пространства с характерным линейным размером L .

Задача 7. Используя соотношение неопределенностей энергии и времени

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar,$$

найдите естественную ширину $\Delta\lambda$ спектральной линии излучения атома. Среднее время жизни атома в возбужденном состоянии $\tau = 10^{-8}$ с, длина волны излучения $\lambda = 500$ нм.

Задача 8. Проверьте условие самосопряженности оператора проекции импульса \widehat{p}_x .

Задача 9. Определите z -проекцию оператора момента импульса L_z в сферической системе координат.

Задача 10. Установите коммутационные соотношения между операторами проекций момента импульса $\widehat{L}_x, \widehat{L}_y, \widehat{L}_z$.

Задача 11. Докажите, что если частица находится в стационарном состоянии и имеет дискретный энергетический спектр, то среднее значение проекции ее импульса $\langle p_x \rangle$ равно нулю. Решение проведите для одномерного случая ($N = 1$).

Задача 12. Частица массой m_0 находится в двумерной квадратной потенциальной яме с абсолютно непроницаемыми стенками во втором возбужденном состоянии. Найдите вероятность обнаружения частицы в области $0 < x \leq \frac{a}{3}, 0 < y \leq \frac{a}{3}$, где a – сторона ямы, а также разность значений энергий второго и первого возбужденных состояний.

Задача 13. Частица массой m_0 падает слева на прямоугольный потенциальный порог высотой U_0 , причем энергия частицы $E < U_0$. Найдите эффективную глубину $x_{\text{эф}}$ проникновения частицы в область высокого порога. Вычислите $x_{\text{эф}}$ для электрона, если $U_0 - E = 1$ эВ.

Задача 14. Частица массой m_0 падает на прямоугольный потенциальный барьер высотой U_0 и шириной a . Энергия частицы $E > U_0$. Найдите: а) коэффициент прозрачности D барьера; б) значения энергии частицы, при которых она будет беспрепятственно проходить через такой барьер.

Задача 15. Найдите механический момент атома, находящегося в состоянии с $L = 2$ и $S = 3/2$, если известно, что магнитный момент атома равен нулю.

Задача 16. Найдите минимальное значение индукции магнитного поля, при которой спектральным прибором с разрешающей способностью $R = 10^5$ можно разрешить все компоненты спектральной линии $\lambda_0 = 536$ нм при ее расщеплении в простом эффекте Зеемана.

Задача 17. Вычислите интервал между соседними энергетическими уровнями свободных электронов в металле при $T = 0$ вблизи уровня Ферми. Считайте, что концентрация свободных электронов $n = 2 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$.

Список рекомендуемой литературы

1. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – Москва : Мир, 2008.
2. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва : Наука, 1974.
3. Борн, М. Атомная физика. – Москва : Мир, 1967.
4. Мартинсон, Л. К. Квантовая физика / Л. К. Мартинсон, Е. В. Смирнов. – Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012.
5. Давыдов, А. С. Квантовая механика. – Москва : Наука, 1973.

Библиографический список

1. Электромагнитная волна [Электронный ресурс]. – URL: <https://ru.dreamstime.com/иллюстрация-штока-электромагнитная-волна-image89703853> (дата обращения: 18.07.20).
2. Абсолютное черное тело [Электронный ресурс]. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Абсолютно_чёрное_тело (дата обращения: 18.07.20).
3. Тепловое излучение тел [Электронный ресурс] – URL: <https://physics.ru/courses/op25part2/content/chapter5/section/paragraph1/theory.html#.XxL7OccVRPY> (дата обращения: 18.07.20).
4. Богородская М.А. Методические материалы по химии (структура атома) // Фонд развития: Иннопрактика. 2017. 159 с.
5. Квантовая физика [Электронный ресурс]. – URL: <https://physics.ru/courses/op25part2/content/chapter5/section/paragraph2/theory.html#.XxL8z8cVRPY> (дата обращения: 18.07.20).

Содержание

Предисловие	3
1. Исторические основы квантовой механики:	
квантовая природа излучения	5
1.1. Электромагнитное излучение	7
1.2. Тепловое излучение тел	10
1.3. Тепловое излучение черного тела	10
1.4. Закон излучения Планка	16
1.5. Атомные спектры	17
1.6. Модель Бора.....	18
1.7. Фотоэффект. Фотоны	20
1.8. Дуализм волна–частица	24
2. Элементы классической механики. Гармонический осциллятор	29
3. Постулаты квантовой механики	31
3.1. Постулат I.....	31
3.2. Условия нормировки	33
3.3. Принцип суперпозиции	34
3.4. Операторы.....	35
Действие операторов	35
Линейность операторов	36
3.5. Постулат II	38
3.6. Постулат III: Собственные значения	38
3.7. Принцип неопределенности Гейзенберга	40
3.8. Сложение и умножение операторов	42
3.9. Эрмитовость операторов	44
4. Уравнение Шрёдингера	48
5. Плотность вероятности	52
6. Простейшие одномерные задачи	55
6.1. Частица в одномерной потенциальной «яме» бесконечной глубины	55
6.2. Потенциальная ступень	59
6.3. Частица в потенциальной «яме» конечной глубины	64
6.4. Туннельный эффект	66
7. Квантовый гармонический осциллятор	71
8. Теория момента количества движения	77
9. Спин	84

9.1. Спиновые функции электрона	85
9.2. Сложение моментов. Схема Рассела–Саундерса	86
9.3. Сложение моментов. j - j связь	87
10. Движение частицы в центральном поле	89
11. Атом водорода	92
11.1. Волновые функции	94
11.2. Электронные оболочки	96
11.3. Атомные орбитали	97
12. Квантово-механическое описание системы	
многих частиц.....	101
Тожественность частиц	102
Бозоны и фермионы	103
Волновая функция системы невзаимодействующих частиц.....	105
12.1. Принцип Паули	108
12.2. Синглетное и триплетное состояния	110
12.3. Вырожденные состояния	111
12.4. Одночастичный спектр для АНО	112
12.5. Самосогласованное поле: метод Хартри–Фока	114
Задачи для закрепления тем	117
Список рекомендуемой литературы	120
Библиографический список	121

Учебное издание

Назмитдинов Рашид Гиясович
Новикова Сагила Аладдиновна

Квантовая механика и квантовая химия

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор Ю. С. Цепилова
Технический редактор Ю. С. Цепилова
Компьютерная верстка Ю. С. Цепилова
Корректор Ю. С. Цепилова

Подписано в печать 09.04.2021. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 7,14.
Тираж 23 экз. Заказ № 4.

ГБОУ ВО МО «Университет «Дубна»
141982, г. Дубна Московской обл., ул. Университетская, 19.