

**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра теоретической физики

Б.И. Кочелаев

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Конспект лекций

Казань 2013

УДК 530.145(075.8)

Кочелаев Б.И.

Квантовая теория. Конспект лекций / Б.И. Кочелаев – Казань: Казанский университет, 2013. – 222 с.

Научный редактор:

доктор физ.-мат. наук, проф. Ю.Н. Прошин

Рецензент:

доктор физ.-мат. наук, проф. КГТУ В.А. Жихарев

Это пособие является вторым изданием (переработанным, дополненным и исправленным) конспекта лекций курса квантовой теории, который читается студентам Института Физики Казанского федерального университета. В пособии дано изложение физических основ и математического аппарата квантовой теории одночастичных и многочастичных систем, теории атома и химической связи, основ квантовой электродинамики и релятивистской квантовой механики. Большое внимание уделено деталям вывода всех результатов. Для изучения курса квантовой теории необходимы знания в области математики и классической механики в объеме обычных университетских курсов. Пособие будет полезно и преподавателям, ведущим практические занятия со студентами по квантовой теории.

Печатается по решению

*Учебно-методической комиссии Института физики
Казанского (Приволжского) федерального университета*

Протокол № 8 от 5 декабря 2013 г.

заседания кафедры теоретической физики

Протокол № 6 от 26 ноября 2013 г.

© Казанский университет, 2013

© Кочелаев Б.И., 2013

Содержание

Предисловие ко второму изданию	7
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ.....	9
§ 1.1. Введение	9
§ 1.2. Принцип неопределенности	11
§ 1.3. Принцип суперпозиции.....	13
§ 1.4. Операторы динамических переменных.....	15
§ 1.5. Свойства операторов	17
§ 1.6. Сложение и умножение операторов	19
§ 1.7. Собственные функции и собственные значения эрмитовых операторов.....	20
§ 1.8. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих дискретный спектр	22
§ 1.9. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих непрерывный спектр	27
§ 1.10. Коммутирующие динамические переменные.....	29
§ 1.11. Соотношение неопределенностей Гайзенберга и связь квантовой механики с классической.....	31
§ 1.12. Измерение физических величин в квантовой механике и принцип дополнительности	34
§ 1.13. Измерение волновой функции	35
2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ВО ВРЕМЕНИ.....	37
§ 2.1. Волновое уравнение Шредингера.....	37
§ 2.2. Плотность потока вероятности	38
§ 2.3. Оператор производной по времени от физической величины	40
§ 2.4. Стационарные состояния	41
§ 2.5. Интегралы движения как следствие свойств симметрии квантовой системы.....	42
§ 2.6. Общие свойства решений уравнения Шредингера	47
3. ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ	50

§ 3.1. Различные представления волновой функции.....	50
§ 3.2. Вектор состояния	52
§ 3.3. Матричное представление операторов физических величин.....	54
§ 3.4. Переход между представлениями для операторов.....	56
§ 3.5. Базис собственных функций операторов с непрерывным спектром	57
§ 3.6. Матрица плотности.....	60
§ 3.7. Представление Гайзенберга.....	62
4. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ	65
§ 4.1 Разделение переменных	65
§ 4.2 Частица в одномерной потенциальной яме	66
§ 4.3 Линейный гармонический осциллятор.....	67
§ 4.4 Движение частицы в поле потенциального барьера.....	71
§ 4.4. Туннельный эффект.....	73
5. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ	76
§ 5.1. Разделение переменных	76
§ 5.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента и его квадрата.....	78
§ 5.3 Матричные элементы оператора момента	81
§ 5.4. Атом водорода.....	83
6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ	87
§ 6.1. Возмущения, не зависящие от времени; невырожденный уровень энергии.....	87
§ 6.2. Теория возмущений при наличии вырождения.....	91
§ 6.3. Эффект Штарка для атома водорода	92
§ 6.4. Возмущения, зависящие от времени	96
§ 6.5. Переход системы в новые состояния под влиянием возмущения.....	98
§ 6.6. Переходы под влиянием адиабатического и внезапного включения возмущения	100
§ 6.7. Упругое рассеяние частицы в центральном поле.....	103
§ 6.8. Соотношение неопределенности для энергии и времени ...	105
7. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД	108
§ 7.1. Вариационный принцип.....	108
§ 7.2. Прямой вариационный метод Ритца.....	109

§ 7.3. Пример: линейный гармонический осциллятор.....	111
§ 7.4. Метод линейных комбинаций	112
8. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ	115
§ 8.1. Предельный переход от квантовой механики к классической	115
§ 8.2. Метод ВКБ (Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна).....	118
§ 8.3. Граничные условия для частицы в потенциальной яме	119
§ 8.4. Квантование Бора-Зоммерфельда	124
§ 8.5. Нормировка квазиклассических функций. Принцип соответствия.....	126
§ 8.6. Квазиклассическое приближение для линейного гармонического осциллятора.	128
9. СПИН. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ.....	130
§ 9.1. Спин.....	130
§ 9.2. Свойства операторов спина в случае $s = 1 / 2$	132
§ 9.3. Спинор	133
§ 9.4. Сложение моментов.....	134
§ 9.5. Обращение времени и теорема Крамерса	138
10. СИСТЕМЫ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ	143
§ 10.1. Принцип тождественности одинаковых частиц.....	143
§ 10.2. Атом гелия.	145
§ 10.3. Возбужденные состояния атома гелия.	147
§ 10.4. Оператор обменного взаимодействия.	150
§ 10.5. Вторичное квантование. Фермионы	151
§ 10.6. Вторичное квантование. Бозоны.....	155
§ 10.7. Операторы в представлении вторичного квантования.....	157
11. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ.....	162
§ 11.1. Метод самосогласованного поля Хартри.....	162
§ 11.2. Метод Хартри-Фока	165
§ 11.3. Метод Томаса-Ферми	168
§ 11.4. Состояния электронов в атоме	170
§ 11.5. Таблица Менделеева.....	173
§ 11.6. Молекулы. Адиабатическое приближение	176
§ 11.7. Молекула водорода.....	178

12. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ЭЛЕКТРОДИНАМИКУ	183
§ 12.1. Трудности построения релятивистской квантовой теории	183
§ 12.2. Канонические переменные электромагнитного поля	184
§ 12.3. Квантование электромагнитного поля	189
§ 12.4. Поглощение и излучение света	191
§ 12.5. Спонтанное излучение света электроном в атоме	194
13. ОСНОВЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ....	197
§ 13.1. Уравнение Клейна-Фока-Гордона	197
§ 13.2. Интегралы движения для частиц с нулевым спином.....	199
§ 13.3. Частицы и античастицы	201
§ 13.4. Уравнение Дирака.....	203
§ 13.5. Свободное движение электрона, оператор спина	206
§ 13.6. Момент импульса, поток вероятности	208
§ 13.7. Электроны и позитроны.....	210
§ 13.8. Электрон во внешнем поле. Релятивистские поправки первого порядка по $1/c$	212
§ 13.9. Релятивистские поправки к движению электрона в электростатическом поле	215
§ 13.10. Тонкая структура уровней энергии атома водорода.....	219
§ 13.11. Нейтрино.....	220
Литература	222
Основная литература	222
Дополнительная литература	222

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемое вниманию читателя учебное пособие является исправленным и частично переработанным изданием конспекта лекций курса квантовой теории, который читается студентам Института физики Казанского федерального университета. Первое издание было напечатано в двух частях и появилось в 2009 и 2010 гг.

В этом курсе дано изложение физических основ и математического аппарата квантовой теории нерелятивистского и квази-релятивистского движения одной частицы во внешнем поле, теории квантовых переходов, основ теории атома и химической связи, основ квантовой электродинамики и релятивистской квантовой механики.

В первых пяти главах конспекта лекций изложены основные понятия квантовой теории, теории представлений, дано описание эволюции квантовых состояний во времени, движения частицы в потенциальной яме, в центрально-симметричном поле и туннельного эффекта. В главах 6-8 рассмотрены приближенные методы квантовой теории: теория возмущений и теория квантовых переходов, вариационный метод и квазиклассическое приближение. В главах 9-11 описаны методы исследования квантовых состояний многих взаимодействующих частиц, включая представление вторичного квантования; основы теории атома и химической связи. В главах 12-13 даны основы квантовой электродинамики и квантовой теории движения частиц со скоростями, сравнимыми со скоростью света. Большое внимание уделено деталям вывода всех формул и результатов, что позволяет студентам при необходимости изучать материал самостоятельно.

Для изучения курса квантовой теории необходимы знания в области математики и классической механики, включая знакомство со специальной теорией относительности, в объеме обычных университетских курсов.

Пособие будет также полезно преподавателям, ведущим практические занятия со студентами по квантовой теории.

Автор выражает глубокую благодарность Ю.Н. Прошину и Л.А. Ваккасовой за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

Настоящее пособие написано при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

§ 1.1. Введение

На современном уровне познания физические явления, происходящие на атомном и субатомном масштабе, могут быть поняты только на основе квантовой теории. Само существование атомов и их свойства, химическая связь, взаимодействие света с веществом, прохождение электрона через кристалл и т.д. невозможно объяснить в рамках классической механики и электродинамики. В этом смысле квантовая теория является основой нашего понимания природных явлений, включая и те, которые традиционно относятся к химии, биологии и т.д.

Квантовые идеи радикально изменили фундаментальные понятия физики. К концу XIX века была создана единая картина мироздания. Согласно этой картине во Вселенной существуют две категории объектов: вещество и излучение. Вещество состоит из корпускул, подчиняющихся законам механики Ньютона: состояние каждой частицы определяется в каждый момент времени ее координатой и скоростью, которые полностью описывают ее траекторию. Законы движения едины для микрочастиц и небесных тел. Трудности решения уравнений - чисто математические. Для большого числа частиц найден выход: достаточно вычислять средние значения динамических переменных (статистическая механика).

Излучение подчиняется законам электромагнитной теории Максвелла. Динамическими переменными являются векторы электрического и магнитного поля, заданные в каждой точке пространства. Их число бесконечно. В отличие от вещества излучение нельзя разделить на корпускулы. Для излучения характерны волновые процессы – дифракция, интерференция.

При обнаружении новых объектов, явлений уравнения для динамических переменных усложнялись, увеличивалось их число, но в целом *доктрина классической физики не менялась*: все динамические

переменные в каждый момент времени имеют определенное значение, эволюция системы во времени полностью задана, если известно ее состояние в начальный момент. Теория относительности Эйнштейна (1905) привела к пересмотру понятий пространства и времени, но не изменила доктрины классической физики.

В начале XX века стали появляться экспериментальные факты, которые наносили удары по самой доктрине классической физики.

Спектр излучения черного тела. Электромагнитная теория Максвелла оказалась бессильной объяснить спектральный состав излучения абсолютно черного тела. Это побудило Планка в 1900 году выдвинуть гипотезу квантования энергии электромагнитной волны: испускание и поглощение света происходит дискретными порциями – *квантами*; их энергия E пропорциональна частоте света ω

$$E = \hbar\omega.$$

Здесь появилась новая универсальная константа \hbar – *постоянная Планка*.

Фотоэлектрический эффект. Облучение металла в пустоте ультрафиолетовым светом приводит к испусканию электронов. Их количество прямо пропорционально интенсивности света, а их скорость от нее не зависит (только от частоты). Это явление стимулировало Эйнштейна в 1905 г. усовершенствовать гипотезу Ньютона о корпускулярной природе света на основе идеи Планка о квантовании энергии: свет является потоком частиц (фотонов) с энергией $E = \hbar\omega$. Тогда кинетическая энергия выбитого фотоном электрона, преодолевшего энергетический барьер W , должна быть равна

$$\frac{mv^2}{2} = \hbar\omega - W$$

в согласии с экспериментом. С точки зрения классической физики электрон испускается лишь после того, как накопил энергию света до величины $\hbar\omega$. Однако, опыт говорил о том, что электроны испускаются сразу. Тем не менее потребовалось почти двадцать лет, чтобы доказать существование фотона как независимой частицы в эффекте Комптона (1924).

Опыт Штерна и Герлаха (1922). На атом с магнитным моментом μ в магнитном поле, характеризуемом напряженностью \mathbf{H} , действует

сила $\mathbf{F} = \text{grad}\mu\mathbf{H}$. Вследствие прецессии магнитного момента (пусть \mathbf{H} направлено вдоль оси z) компоненты μ_x и μ_y усредняются, так что сила \mathbf{F} направлена вдоль оси z . Оказалось, что после пропускания пучка атомов через полюса магнита получается не вытянутый вдоль оси z один пучок (в соответствии с хаотическим распределением компоненты μ_z), а дискретные расщепившиеся пучки! Это означало, что компонента магнитного момента μ_z имеет дискретный ряд значений.

Дифракция электронов на кристалле (1927-28). Прошедший через кристалл пучок моноэнергетических электронов дает дифракционную картину подобно рентгеновским лучам, явно проявляя волновые свойства. Может электрон просто волна? Но при уменьшении интенсивности потока выяснилось, что темные дифракционные полосы состоят из точек, причем можно добиться одной точки. Она появляется в разных местах темной полосы, но где именно - предсказать нельзя. Этот эксперимент блестяще подтвердил гипотезу Де Бройля, выдвинутую им в 1923 году: все материальные частицы подобно фотонам могут обладать волновыми свойствами.

Выводы:

- а) Микрообъекты (частицы, фотоны) проявляют себя в двух, казалось бы несовместимых, аспектах: как волна и как частица с определенной энергией и импульсом.
- б) Движение микрообъектов подчиняется вероятностным законам.
- в) Некоторые динамические переменные могут принимать лишь дискретные значения.

§ 1.2. Принцип неопределенности

Как уже говорилось во Введении, в классической механике состояние частицы в любой момент времени определяется ее координатой \mathbf{r} и импульсом \mathbf{p} , которые полностью определяют ее траекторию. Опыт для микрообъектов иной: производя измерения в совершенно одинаковых условиях, мы получаем разные значения для

динамических переменных (например, координаты или импульса), Однако, *распределения этих значений для каждой серии одинаковы.*

В квантовой теории понятие классической траектории следует заменить понятием *состояния*. Квантовое состояние частицы характеризуется волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$, которая содержит всю возможную информацию о частице. Например, вероятность обнаружить частицу в объеме $dxdydz \equiv d^3r$ вблизи точки \mathbf{r} равна $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r$, т.е. введенная волновая функция интерпретируется как амплитуда вероятности нахождения частицы в момент времени t в точке \mathbf{r} . Если существование частицы в какой либо точке пространства является достоверным событием, то проинтегрировав это выражение по всему пространству, мы должны получить единицу:

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1. \quad (1.1)$$

Это означает, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ должна быть, вообще говоря, квадратично интегрируемой функцией. Согласно гипотезе де Бройля свободной частице с энергией E и импульсом \mathbf{p} следует сопоставить плоскую волну:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = ce^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}; \quad E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1.2)$$

Если частица находится в ящике объемом V , то

$$\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = |c|^2 \int_V d^3r = 1. \quad |c| = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

В общем случае движения частицы во внешних полях (например, электрона в атоме) ее квантовое состояние может характеризоваться сложной комплексной волновой функцией нескольких переменных (включая, например, спин в случае электрона). Следует подчеркнуть, что $\psi(\mathbf{r}, t)$ - не реальное физическое поле, а поле информации (если считать, что электрон реально размазан в некоторой области пространства, то сведение его в какой-то момент времени в точку на экране противоречит конечности скорости распространения реальных объектов).

К какому типу функций должна относиться введенная волновая функция? Рассмотрим класс непрерывных, бесконечно

дифференцируемых функций действительного переменного $x \in (-\infty, \infty)$.

а) Определим скалярное произведение функций $\psi(x)$ на $\varphi(x)$:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x)\psi(x)dx. \quad (1.3)$$

Мы используем здесь обозначения Дирака, которые отличаются от принятых в математике. Если $\langle \varphi | \psi \rangle = 0$, то функции ортогональны.

б) Величина $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$ является конечной и называется нормой функции. Множество функций, на котором определены скалярное произведение а) и норма б) является гильбертовым пространством. Таким образом волновые функции принадлежат гильбертову пространству, т.к. распределение вероятностей должно быть непрерывным, и должна существовать норма. В общем случае волновая функция зависит от совокупности координат квантовой системы.

§ 1.3. Принцип суперпозиции

Обозначим всю совокупность координат квантовой системы одним символом ξ . Если квантовая система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\psi_1(\xi, t)$ и $\psi_2(\xi, t)$, то она может быть и в состоянии

$$\psi(\xi, t) = c_1\psi_1(\xi, t) + c_2\psi_2(\xi, t), \quad (1.4)$$

где c_1 и c_2 – некоторые константы (могут быть комплексными). Это утверждение является содержанием принципа суперпозиции состояний. Важным следствием принципа суперпозиции является линейность по ψ всех уравнений, которым удовлетворяет волновая функция.

Пример 1. Пусть частица может находиться в состояниях с определенным значением импульса \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 :

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}/\hbar}, \quad \psi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}_2\mathbf{r}/\hbar}. \quad (1.5)$$

Тогда возможно состояние

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \left(c_1 e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}/\hbar} + c_2 e^{i\mathbf{p}_2\mathbf{r}/\hbar} \right); \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1, \quad (1.6)$$

в котором импульс не имеет определенного значения. Результатом измерения импульса в одинаковых условиях будет значение либо \mathbf{p}_1 , либо \mathbf{p}_2 с вероятностями $|c_1|^2$ и $|c_2|^2$ соответственно.

Принцип суперпозиции позволяет утверждать, что возможно и более общее состояние в виде волнового пакета. Например, если свободная частица движется в одномерном ящике длиной L с периодическими граничными условиями $\psi_p(x+L) = \psi_p(x)$, то должны выполняться условия

$$e^{ip(x+L)/\hbar} = e^{ipx/\hbar}, \quad p_n L = 2\pi\hbar n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Значения импульса становятся дискретными. В этом случае волновой пакет может быть записан в виде суммы всех волн:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n c_n e^{ip_n x/\hbar}, \quad \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (1.7)$$

Пример 2. Пусть магнитный момент частицы может принимать лишь два направления относительно оси z : вверх и вниз (\uparrow, \downarrow) Тогда возможно состояние

$$\psi = c_1 \psi_{\uparrow} + c_2 \psi_{\downarrow},$$

в котором проекция магнитного момента частицы на ось z не имеет никакого определенного значения. При каждом измерении будет обнаружена одна из этих проекций, но какая именно предсказать невозможно.

Если квантовая система состоит из двух невзаимодействующих частей, то состояние каждой из них может быть описано волновыми функциями $\psi_1(\xi_1, t)$ и $\psi_2(\xi_2, t)$, и вероятности координат первой системы ξ_1 не зависят от вероятностей координат второй системы ξ_2 .

Отсюда следует, что распределение вероятностей координат всей системы должно быть равно произведению вероятностей для ее частей, и ее волновая функция $\psi_{12}(\xi_1, \xi_2, t)$ может быть представлена в виде произведения волновых функций ее частей:

$$\psi_{12}(\xi_1, \xi_2, t) = \psi_1(\xi_1, t) \cdot \psi_2(\xi_2, t). \quad (1.8)$$

§ 1.4. Операторы динамических переменных

Если известно распределение вероятностей некоторой физической величины, то нетрудно вычислить ее *среднее значение* в соответствии со стандартными правилами теории вероятностей. Например, среднее значение координаты частицы в одномерном пространстве равно:

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = \langle \psi | x \psi \rangle. \quad (1.9)$$

На языке волновых функций это вычисление свелось согласно уравнению (1,4) к определению скалярного произведения функции $x\psi(x)$ и $\psi(x)$. Первую из них можно представить как результат действия оператора координаты \hat{x} на вторую:

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x), \quad (1.10)$$

которое заключается в этом случае в простом умножении функции на ее координату. Результат (1.9) можно записать как среднее по данному состоянию от оператора координаты, используя обозначения Дирака:

$$\langle x \rangle = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{x} \psi(x). \quad (1.11)$$

В квантовой теории это выражение для вычисления средних значений физических величин является вполне общим. Прежде, чем сформулировать это утверждение в общем виде, рассмотрим еще два примера, а именно среднее значение x – компоненты импульса в состояниях (1.2) и (1.6). В первом случае, согласно де Бройлю, волновая функция (1.2) описывает движение свободной частицы с определенным значением импульса, поэтому значение p_x должно быть ответом на поставленный вопрос. Заметим, что оператор дифференцирования по координате не меняет зависимости этой функции от координаты, и можно ввести оператор \hat{p}_x , действие

которого на волновую функцию свободной частицы сводится к ее умножению на значение ее импульса:

$$\hat{p}_x \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) c e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar} = p_x \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t). \quad (1.12)$$

Используя (1.12), среднее значение x – компоненты импульса в этом состоянии можно записать подобно (1.11):

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \hat{p}_x | \psi_{\mathbf{p}} \rangle = \int_V d^3r \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{p}, t) \hat{p}_x \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, t) = p_x \int_V d^3r |\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}, t)|^2 = p_x, \quad (1.13)$$

как и должно быть. В случае состояния (1.6) мы имеем:

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \psi(x) &= \hat{p}_x \frac{1}{\sqrt{V}} \left(c_1 e^{i\mathbf{p}_1 \mathbf{r}/\hbar} + c_2 e^{i\mathbf{p}_2 \mathbf{r}/\hbar} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \left(c_1 p_{1x} e^{i\mathbf{p}_1 \mathbf{r}/\hbar} + c_2 p_{2x} e^{i\mathbf{p}_2 \mathbf{r}/\hbar} \right). \end{aligned}$$

Подставляя этот результат в формулу, подобную (1.13), получаем:

$$\langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle = \int_V d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \hat{p}_x \psi(\mathbf{r}) = |c_1|^2 p_{1x} + |c_2|^2 p_{2x}. \quad (1.14)$$

Мы не приводим вычисление интегралов, поскольку результат (1.14) можно получить сразу из общих соотношений (см. §1.5). Смысл полученного выражения заключается в том, что проведя серию измерений x – компоненты импульса, мы обнаружим значение p_{1x} с вероятностью $|c_1|^2$, а значение p_{2x} с вероятностью $|c_2|^2$.

В трехмерном пространстве общее выражение для оператора импульса имеет вид

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(\mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_3 \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (1.15)$$

где введены единичные вектора (орты) $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$, направленные вдоль координатных осей. Это выражение не связано с конкретной волновой функцией, а является следствием однородности пустого пространства.

Таким образом, в квантовой теории каждой физической величине F сопоставляется оператор \hat{F} , действующий на волновые функции

$\psi(\xi)$. В общем случае для среднего значения любой динамической переменной \hat{F} и волновой функции $\psi(\xi)$ имеем:

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \int d\xi \psi^*(\xi) \hat{F} \psi(\xi). \quad (1.16)$$

Подчеркнем, что оператор действует на волновую функцию, которая стоит вслед за ним. Порядок записи операторов и функций следует обязательно соблюдать!

§ 1.5. Свойства операторов

а) **Линейные операторы.** Принцип суперпозиции накладывает определенные ограничения на свойства операторов физических величин. В результате действия оператора \hat{F} на волновую функцию $\psi(\xi)$ мы получаем новую функцию:

$$\hat{F}\psi(\xi) = \chi(\xi), \quad (1.17)$$

которая также должна удовлетворять принципу суперпозиции. Это означает, что оператор \hat{F} должен обладать свойствами:

$$\begin{aligned} \hat{F}(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2, \\ \hat{F}c\psi &= c\hat{F}\psi. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Такие операторы называются *линейными*.

б) **Транспонированные операторы.** Как уже говорилось, в интегралах вида (1.16) оператор действует только на функцию $\psi(\xi)$ и получившаяся функция умножается на стоящую перед ним. Введем определение нового оператора для того же значения интеграла, но в котором роли волновых функций поменялись:

$$\int d\xi \chi(\xi) \hat{F} \psi(\xi) = \int d\xi \psi(\xi) \tilde{\hat{F}} \chi(\xi). \quad (1.19)$$

Этот оператор $\tilde{\hat{F}}$ называется *транспонированным* по отношению к \hat{F} .

в) **Сопряженные операторы.** Запишем определение (1.16) среднего значения некоторого линейного оператора \hat{G} :

$$\langle g \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle = \int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G} \psi(\xi) \quad (1.20)$$

и допустим, что оно оказалось комплексным. Введем определение *сопряженного* оператора \hat{G}^+ , среднее значение которого является комплексно сопряженным по отношению к (1.20):

$$\int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G}^+ \psi(\xi) = \langle g \rangle^*. \quad (1.21)$$

С другой стороны, этот же результат можно получить, взяв комплексно сопряженное выражение от интеграла (1.20):

$$\langle g \rangle^* = \int d\xi \psi(\xi) \hat{G}^* \psi^*(\xi) = \int d\xi \psi^*(\xi) \tilde{\hat{G}}^* \psi(\xi), \quad (1.22)$$

где мы использовали определение транспонированного оператора (1.19). Сравнивая (1.22) с (1.21) мы заключаем, что *сопряженный оператор* по отношению к данному \hat{G} получается после двух операций: *комплексного сопряжения и транспонирования*:

$$\hat{G}^+ = \tilde{\hat{G}}^*. \quad (1.23)$$

г) **Самосопряженные операторы.** Наблюдаемое среднее значение физической величины должно быть вещественным. Это накладывает дополнительное ограничение на свойства оператора физической величины. Очевидно, что формальное комплексное сопряжение вещественной величины не может изменить ее значение. Поэтому указанное дополнительное ограничение на свойства оператора физической величины мы получим из условия $\langle g \rangle^* = \langle g \rangle$. В интегральном виде это дает:

$$\int d\xi \psi^*(\xi) \hat{G} \psi(\xi) = \int d\xi \psi(\xi) \hat{G}^* \psi^*(\xi) = \int d\xi \psi^*(\xi) \tilde{\hat{G}}^* \psi(\xi).$$

В силу произвольности волновой функции это равенство приводит к соотношению

$$\tilde{\hat{G}}^* \equiv \hat{G}^+ = \hat{G}. \quad (1.24)$$

Такие операторы называются *самосопряженными* (их называют также *эрмитовыми*). Следовательно, операторы физических величин должны быть самосопряженными. Полезно заметить, что из (1.24) следует также соотношение для самосопряженных операторов $\tilde{\hat{G}} = \hat{G}^*$.

§ 1.6. Сложение и умножение операторов

Действие суммы операторов на волновую функцию приводит к сумме функций, получившихся от действия каждого из операторов:

$$(\hat{F} + \hat{G})\psi(\xi) = \hat{F}\psi(\xi) + \hat{G}\psi(\xi). \quad (1.25)$$

Произведение операторов действует на волновую функцию последовательно:

$$\hat{F}\hat{G}\psi(\xi) = \hat{F}\{\hat{G}\psi(\xi)\}. \quad (1.26)$$

Порядок действия операторов является существенным. Разность произведений операторов, умноженных в разной последовательности, называют *коммутатором*, который обозначают квадратными скобками:

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}]. \quad (1.27)$$

Если коммутатор равен нулю, то такие операторы называют *коммутирующими*.

Произведение двух самосопряженных операторов оказывается самосопряженным оператором *только в случае коммутирующих операторов*. Чтобы доказать это, рассмотрим среднее значение произведения двух самосопряженных операторов:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{F}\hat{G} | \psi \rangle &= \int d\xi \psi^* \hat{F}(\hat{G}\psi) = \\ &= \int d\xi (\hat{G}\psi)(\tilde{F}\psi^*) = \int d\xi (\tilde{F}\psi^*)(\hat{G}\psi) \end{aligned} \quad (1.28)$$

В первом равенстве мы подчеркнули, что оператор \hat{F} действует на функцию $\hat{G}\psi$ (для упрощения записи аргументы функций всюду опущены). Во втором равенстве мы перенесли действие оператора \hat{F} на функцию ψ^* с помощью операции транспонирования. В результате получилось простое произведение функций, которые в последнем равенстве переставлены местами. Теперь мы перенесем действие оператора \hat{G} с функции ψ на функцию, стоящую перед ним:

$$\int d\xi (\tilde{F}\psi^*)(\hat{G}\psi) = \int d\xi \psi \tilde{G}\tilde{F}\psi^* = \int d\xi \psi \hat{G}^* \hat{F}^* \psi^*,$$

где во втором равенстве использовано свойство самосопряженных

операторов (1.24). После перенесения действия произведения операторов с функции ψ^* на ψ и сравнения с (1.28) получаем:

$$\int d\xi \psi (\hat{G}\hat{F})^* \psi^* = \int d\xi \psi^* (\hat{G}\hat{F})^+ \psi = \int d\xi \psi^* \hat{F}\hat{G} \psi. \quad (1.29)$$

Следовательно, для самосопряженных операторов выполняется соотношение

$$(\hat{G}\hat{F})^+ = \hat{F}\hat{G}, \quad (1.30)$$

откуда следует высказанное утверждение, которое требовалось доказать.

Нетрудно убедиться, что симметризованная линейная комбинация произведений двух самосопряженных операторов является самосопряженным оператором:

$$(\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+ + (\hat{G}\hat{F})^+ = \hat{G}\hat{F} + \hat{F}\hat{G}. \quad (1.31)$$

Антисимметричная комбинация приводит к изменению знака:

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})^+ = (\hat{F}\hat{G})^+ - (\hat{G}\hat{F})^+ = -(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}). \quad (1.32)$$

Операторы, меняющие знак при эрмитовом сопряжении, называются *антиэрмитовыми*.

§ 1.7. Собственные функции и собственные значения эрмитовых операторов

Рассмотрим среднеквадратичное отклонение от среднего значения самосопряженного (эрмитова) оператора \hat{F} в некотором состоянии с волновой функцией $\psi(\xi)$:

$$\left\langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle \hat{F}^2 - 2F \langle \hat{F} \rangle + \langle \hat{F} \rangle^2 \right\rangle = \langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2. \quad (1.33)$$

Все средние значения здесь вычисляются по общему правилу (1.16). Опустив для простоты аргументы функций, имеем:

$$\begin{aligned} \left\langle \psi \left| (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \right| \psi \right\rangle &= \int d\xi \psi^* (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi = \\ &= \int d\xi (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^* \psi^* = \int d\xi |(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi|^2 \geq 0. \end{aligned}$$

Во второй строке записан результат транспонирования первого из операторов и была использована его самосопряженность. Если интеграл от квадрата модуля записанного выражения равен нулю для некоторой волновой функции $\psi_f(\xi)$, то это выражение тоже равно нулю:

$$(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) \psi_f(\xi) = 0. \quad (1.34)$$

Смысл полученного результата заключается в том, что поскольку средне-квадратичное отклонение физической величины F в данном состоянии равно нулю, то она имеет определенное, *собственное значение*, а соответствующая волновая функция называется *собственной функцией*. Обозначив $\langle \hat{F} \rangle = f$, перепишем уравнение (1.34) в виде

$$\hat{F} \psi_f(\xi) = f \psi_f(\xi), \quad (1.35)$$

которое называется *уравнением на собственные функции и собственные значения* оператора \hat{F} . Таким образом физическая величина, описываемая оператором \hat{F} , обладает с достоверностью определенным значением f только в том случае, когда состояние системы определяется волновой функцией $\psi_f(\xi)$, являющейся собственной функцией этого оператора.

Покажем, что собственные значения эрмитова оператора вещественны. Умножим уравнение (1.35) слева на ψ_f^* , затем проинтегрируем и вычтем комплексно сопряженное выражение:

$$\int d\xi \psi_f^* \hat{F} \psi_f - \int d\xi \psi_f \hat{F}^* \psi_f^* = (f - f^*) \int d\xi |\psi_f|^2. \quad (1.36)$$

Левая часть уравнения равна нулю, поскольку второе слагаемое сводится к первому после операции транспонирования и использования самосопряженности оператора \hat{F} . Так как интеграл в правой части уравнения не равен нулю, мы получаем соотношение $f - f^* = 0$, которое является условием вещественности.

Уравнение (1.35) может иметь не одно решение с разными собственными функциями и соответствующими собственными значениями. Набор всех значений f называют *спектром собственных значений*, который может быть дискретным или непрерывным.

§ 1.8. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих дискретный спектр

Рассмотрим случай дискретного невырожденного спектра оператора \hat{F} , т.е. каждому собственному значению f_n принадлежит одна собственная функция $\psi_n(\xi)$.

а) **Ортогональность.** Запишем уравнения (1.35) для двух различных собственных значений f_n и f_m , взяв от второго комплексно сопряженное выражение:

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi_n(\xi) &= f_n\psi_n(\xi), \\ \hat{F}^*\psi_m^*(\xi) &= f_m\psi_m^*(\xi).\end{aligned}$$

Первое уравнение умножим слева на функцию $\psi_m^*(\xi)$, второе – на $\psi_n(\xi)$, затем проинтегрируем и вычтем из первого уравнения второе:

$$\int d\xi\psi_m^*(\xi)\hat{F}\psi_n(\xi) - \int d\xi\psi_n(\xi)\hat{F}^*\psi_m^*(\xi) = (f_n - f_m) \int d\xi\psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi).$$

Левая часть уравнения равна нулю, поскольку вычитаемое сводится к первому интегралу после операции транспонирования и использования свойства самосопряженности оператора \hat{F} . Учитывая неравенство $f_n \neq f_m$, получаем

$$\int d\xi\psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi) = \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0, \quad f_m \neq f_n.$$

Объединяя это уравнение с условием нормировки волновой функции на единицу, заключаем что собственные функции *ортонормированны*:

$$\int d\xi\psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi) = \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (1.37)$$

где справа стоит обычный символ Кронекера, который равен $\delta_{nn} = 1$ ($m = n$), и $\delta_{mn} = 0$ ($m \neq n$).

Если данному собственному значению принадлежит несколько собственных функций, то это значение называют *вырожденным*. В этом случае можно построить ортонормированные функции, используя принцип суперпозиции. Покажем это на примере двукратного вырождения, когда собственному значению f_n принадлежат две собственные нормированные функции ψ_{n1}, ψ_{n2} , причем они не ортогональны:

$$\int d\xi \psi_{n1}^*(\xi) \psi_{n2}(\xi) = S \neq 0.$$

Выберем новую пару функций:

$$\varphi_{n1} = \psi_{n1}, \quad \varphi_{n2} = c_1 \psi_{n1} + c_2 \psi_{n2}.$$

Потребуем, чтобы они были ортогональны:

$$\int d\xi \varphi_{n1}^*(\xi) \varphi_{n2}(\xi) = c_1 + c_2 S = 0.$$

Второе соотношение получим из условия нормировки:

$$\int d\xi |\varphi_{n2}|^2 = |c_1|^2 + |c_2|^2 + c_1 c_2^* S + c_1^* c_2 S^* = 1.$$

В результате имеем ортонормированные функции:

$$\int d\xi \varphi_{n\alpha}^*(\xi) \varphi_{n\alpha'}(\xi) = \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (1.38)$$

В дальнейшем мы будем использовать, как правило, ортонормированную систему собственных функций.

б) Разложение произвольной функции по базису. Пусть $\psi_1(\xi) \dots \psi_N(\xi)$ - совокупность всех собственных функций данного эрмитова оператора. Они образуют *полную* систему функций. Это означает, что любая функция $\Psi(\xi)$ от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям является линейной комбинацией указанных функций:

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=1}^N c_n \psi_n(\xi). \quad (1.39)$$

Коэффициенты можно вычислить однозначно. Умножим слева на ψ_m^* и проинтегрируем:

$$\int \psi_m^*(\xi)\Psi(\xi)d\xi = \sum_{n=1}^N c_n \int \psi_m^*(\xi)\psi_n(\xi)d\xi = \sum_{n=1}^N c_n \delta_{mn} = c_m; \quad (1.40)$$

$$c_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle = \int \psi_n^*(\xi)\Psi(\xi)d\xi$$

в) **Условие полноты системы собственных функций.**
Подставим в (1.39) выражение (1.40) и поменяем порядок суммирования и интегрирования:

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=1}^N \int d\xi' \psi_n^*(\xi')\Psi(\xi') \psi_n(\xi) = \int d\xi' \Psi(\xi') \sum_{n=1}^N \psi_n^*(\xi') \psi_n(\xi). \quad (1.41)$$

В этом уравнении функция Ψ фигурирует слева и справа, поэтому для совместности уравнения необходимо, чтобы набор собственных функций удовлетворял соотношению:

$$\sum_{n=1}^N \psi_n^*(\xi')\psi_n(\xi) = \delta(\xi' - \xi). \quad (1.42)$$

Соотношение (1.42) является условием полноты (или замкнутости) набора собственных функций $\psi_n(\xi)$.

В (1.42) введена обобщенная δ -функция Дирака, которая определяется интегральным соотношением:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \Phi(x')\delta(x' - x) = \Phi(x), \quad (1.43)$$

где $\Phi(x)$ - произвольная функция. В частном случае $\Phi(x) \equiv 1$ имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x' - x) = 1.$$

δ -функция может быть представлена в явном виде различными функциями, в частности:

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}, \quad (1.44a)$$

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(xt)}{xt}, \quad (1.44b)$$

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2(xt)}{x^2 t}, \quad (1.44\text{в})$$

Отсюда видно, что она равна нулю при $x \neq 0$ и обращается в бесконечность при $x = 0$. δ – функция обладает также следующими свойствами:

$$\delta(-x) = \delta(x); \quad \delta(cx) = \frac{1}{|c|} \delta(x); \quad x\delta(x) = 0. \quad (1.45)$$

г) **Физический смысл коэффициентов c_n** . В произвольном состоянии $\Psi(\xi)$, которое не является собственной функцией оператора \hat{F} , измерение не даст определенного значения. При повторных измерениях \hat{F} будет принимать различные значения из набора f_n . Многократные измерения позволят найти среднее

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle &= \sum_{nm} \int d\xi c_n^* \psi_n^*(\xi) \hat{F} c_m \psi_m(\xi) = \\ &= \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \int d\xi \psi_n^*(\xi) \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m f_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 f_n. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Условие нормировки функции $\Psi(\xi)$ дает:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \int d\xi \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) = \\ &= \int d\xi \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^*(\xi) \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_{nm} |c_n|^2 = 1. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Таким образом из (1.47) следует, что $|c_n|^2$ имеет смысл вероятности получить значение f_n для динамической переменной \hat{F} в состоянии $\Psi(\xi)$.

Следует подчеркнуть, что это состояние не является статистической смесью (ансамблем) состояний $\psi_n(\xi)$ с весами $|c_n|^2$; такая интерпретация ошибочна, она игнорирует эффекты интерференции, принцип суперпозиции. Чтобы выявить эту ошибку, рассмотрим среднее значение некоторой физической величины \hat{A} , для которой $\psi_n(\xi)$ не является собственной функцией. Среднее значение этой наблюдаемой в состоянии $\psi_n(\xi)$ равно

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_n(\xi). \quad (1.48)$$

Каково среднее значение величины \hat{A} в состоянии $\Psi(\xi)$? С точки зрения статистической смеси состояний оно должно быть равно сумме значений (1.48) с весами $|c_n|^2$. Но это не так. Согласно правилам квантовой теории среднее значение равно

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int d\xi \sum_{nm} c_n^* c_m \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_m(\xi) = \sum_{nm} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle. \quad (1.49)$$

Учитывая самосопряженность (эрмитовость) оператора \hat{A} этот результат можно записать как

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + 2 \operatorname{Re} \sum_{n>m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle. \quad (1.50)$$

Второе слагаемое здесь учитывает интерференционные эффекты.

Отметим, что величины $\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle = A_{nm}$ называют *матричными элементами* оператора \hat{A} , о которых будет подробнее говориться в разделе §3.3.

д) **Геометрическая интерпретация.** Разложение (1.39) аналогично разложению обычного вектора \mathbf{a} в трехмерном пространстве по единичным векторам вдоль координатных осей:

$$\mathbf{a} = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 + a_3 \mathbf{e}_3.$$

Заметим, что скалярное произведение волновой функции (1.39) и другой функции $\Phi(\xi)$, разложенной по тому же базису

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=1}^N v_n \psi_n(\xi), \quad v_n = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \Phi(\xi)$$

принимает вид

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \int d\xi \sum_{n=1}^N c_n^* \psi_n^*(\xi) \sum_{m=1}^N v_m \psi_m(\xi) = \sum_{n=1}^N c_n^* v_n. \quad (1.51)$$

Это выражение можно интерпретировать как обобщение скалярного произведения векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} в обычном трехмерном пространстве:

$$\mathbf{ab} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3.$$

§ 1.9. Свойства собственных функций эрмитовых операторов, имеющих непрерывный спектр

Пусть имеем

$$\hat{F}\psi_f(\xi) = f\psi_f(\xi), \quad (1.52)$$

где f может принимать непрерывный ряд значений (нумерация теряет смысл). Обобщим свойства функций $\psi_f(\xi)$ по аналогии с дискретным спектром.

а) **Начнем с полноты базиса функций.** Будем считать, что произвольную нормированную функцию $\Psi(\xi)$ мы можем разложить по $\psi_f(\xi)$. Так как спектр собственных значений f непрерывен, то вместо суммы - интеграл:

$$\Psi(\xi) = \int c_f \psi_f(\xi) df. \quad (1.53)$$

Условие нормировки должно иметь вид

$$\int |\Psi(\xi)|^2 d\xi = 1 = \int |c_f|^2 df, \quad (1.54)$$

т.е. $|c_f|^2 df$ имеет смысл вероятности того, что динамическая переменная \hat{F} имеет значение f , точнее, лежит в интервале $f, f + df$.

Как найти коэффициенты разложения c_f ? Подставим (1.53) для комплексно-сопряженной функции $\Psi^*(\xi)$ в левую часть условия нормировки (1.54) и вычтем из нее правую часть:

$$\begin{aligned} & \int d\xi \int df c_f^* \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) - \int df c_f^* c_f = \\ & = \int df c_f^* \left\{ \int d\xi \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) - c_f \right\} = 0. \end{aligned}$$

Для выполнения равенства необходимо (учитывая произвольность Ψ), чтобы подынтегральная функция обращалась в нуль:

$$c_f = \int \psi_f^*(\xi) \Psi(\xi) d\xi = \langle \psi_f | \Psi \rangle, \quad (1.55)$$

что совпадает с выражением (1.40) для дискретного спектра. Условие полноты базиса собственных функций получается после подстановки (1.55) в разложение (1.53). Поменяв затем порядок интегрирования, получим:

$$\Psi(\xi) = \int df \int d\xi' \psi_f^*(\xi') \Psi(\xi') \psi_f(\xi) = \int d\xi' \Psi(\xi') \int df \psi_f^*(\xi') \psi_f(\xi).$$

Отсюда непосредственно приходим к соотношению, подобному (1.42) в случае дискретного спектра:

$$\int \psi_f^*(\xi') \psi_f(\xi) df = \delta(\xi' - \xi). \quad (1.56)$$

б) Ортогональность. Подставим в (1.55) разложение (1.53):

$$c_f = \int d\xi \psi_f^*(\xi) \int df' c_{f'} \psi_{f'}(\xi) = \int df' c_{f'} \int d\xi \psi_f^*(\xi) \psi_{f'}(\xi).$$

Чтобы это равенство имело место, необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\int d\xi \psi_f^*(\xi) \psi_{f'}(\xi) = \langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle = \delta(f - f'), \quad (1.57)$$

где $\delta(f - f')$ -функция Дирака, определенная выше (1.43). Очевидно, что это уравнение выражает ортогональность собственных функций, однако при $f = f'$ норма функции обращается в бесконечность, а не в единицу, как это было в случае дискретного спектра (1.37). В этом смысле собственные функции операторов с непрерывным спектром принадлежат *обобщенному* пространству Гильберта.

Пример. Собственная функция оператора импульса свободной частицы, движущейся вдоль оси x с определенным импульсом p , имеет вид $\psi_p(x) = Ce^{ipx/\hbar}$. Если пространство бесконечно, спектр возможных значений импульса непрерывен, и волновая функция должна быть нормирована на δ -функцию:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) = \delta(p - p'). \quad (1.57a)$$

Подставим сюда явный вид волновых функций:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx |C|^2 e^{i(p'-p)x/\hbar} &= |C|^2 \frac{\hbar}{i(p' - p)} e^{i(p'-p)x/\hbar} \Big|_{-\infty}^{\infty} = \\ &= |C|^2 \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{2\hbar \sin[(p' - p)x/\hbar]}{(p' - p)} = |C|^2 2\pi \delta\left(\frac{p' - p}{\hbar}\right). \end{aligned}$$

Здесь использовано одно из представлений δ -функции (1.44б). Сравнивая этот результат с условием нормировки (1.57a) и используя свойства δ -функции (1.45), получаем

$$|C| = 1 / \sqrt{2\pi\hbar}.$$

§ 1.10. Коммутирующие динамические переменные

Рассмотрим некоторые две физические величины, которым соответствуют самосопряженные (эрмитовы) операторы \hat{A}, \hat{B} . Допустим, что в состоянии $\psi_n(\xi)$ физическая величина \hat{A} имеет определенное значение, т.е. волновая функция $\psi_n(\xi)$ является собственной функцией оператора \hat{A} :

$$\hat{A}\psi_n(\xi) = a_n\psi_n(\xi). \quad (1.58)$$

Поставим вопрос, может ли другая физическая величина \hat{B} также иметь определенное значение в данном состоянии $\psi_n(\xi)$, т.е. при каких условиях она удовлетворяет уравнению на собственные функции и собственные значения оператора \hat{B}

$$\hat{B}\psi_n(\xi) = b_n\psi_n(\xi)? \quad (1.59)$$

Чтобы ответить на этот вопрос, выполним следующие действия. Умножим слева уравнение (1.58) на \hat{B} , а (1.59) на \hat{A} и вычтем:

$$(\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B})\psi_n(\xi) = \hat{B}a_n\psi_n(\xi) - \hat{A}b_n\psi_n(\xi) = (b_n a_n - a_n b_n)\psi_n(\xi) = 0.$$

Отсюда следует, что уравнение (1.59) существует, если операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (1.60)$$

Разные физические величины имеют определенное значение в одном и том же квантовом состоянии, если их операторы коммутируют.

Имеет место обратная теорема:

Если операторы физических величин \hat{A} и \hat{B} коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций.

Докажем ее для невырожденного случая. Пусть уравнения (1.58) и (1.60) выполняются. Умножим (1.58) слева на \hat{B} :

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n(\xi) = a_n\hat{B}\psi_n(\xi) = \hat{A}\hat{B}\psi_n(\xi).$$

Здесь во втором равенстве мы использовали коммутативность операторов. Отсюда видно, что функция $\hat{B}\psi_n(\xi)$, получившаяся в результате действия оператора \hat{B} , является также собственной функцией оператора \hat{A} , принадлежащей собственному значению a_n . Но т.к. a_n не вырождено, то $\hat{B}\psi_n(\xi)$ должна совпадать с $\psi_n(\xi)$ с точностью до множителя, который обозначим через b_n :

$$\hat{B}\psi_n(\xi) = b_n\psi_n(\xi). \quad (1.61)$$

Соотношение (1.61) совпадает с уравнением на собственные функции и собственные значения оператора \hat{B} . Это означает, что ψ_n является собственной функцией также и этого оператора.

Если совокупность всех ψ_n , образующих полную ортонормированную систему функций, является общим базисом коммутирующих операторов \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} ... и является единственной, то говорят, что динамические переменные \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} ... образуют полный набор коммутирующих динамических переменных.

Заметим, что если собственное значение некоторого оператора \hat{A} является вырожденным, то базис этого оператора не единственен. Рассмотрим двукратное вырождение. Пусть собственному значению a_n принадлежат собственные функции ψ_{n1} и ψ_{n2} . Очевидно, что две другие функции

$$\begin{aligned} \varphi_{n1} &= \psi_{n1}\cos\alpha + \psi_{n2}\sin\alpha \\ \varphi_{n2} &= -\psi_{n1}\sin\alpha + \psi_{n2}\cos\alpha \end{aligned}$$

также будут ортонормированными собственными функциями, принадлежащими тому же собственному значению a_n . Если имеется другая динамическая переменная \hat{B} , коммутирующая с \hat{A} , то они должны иметь общую систему собственных функций. Если она единственная, то \hat{A} и \hat{B} образуют полный набор, если нет, то надо привлечь еще один оператор \hat{C} и т.д., пока не образуется полный набор динамических переменных.

§ 1.11. Соотношение неопределенностей Гайзенберга и связь квантовой механики с классической

Выше было показано, что если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, то эти динамические переменные в одном и том же состоянии квантовой системы могут иметь определенное значение. В частности, все компоненты импульса свободной частицы $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ могут одновременно иметь определенное значение (их операторы коммутируют, поскольку порядок взятия производных от волновой функции не влияет на результат). Напротив, импульс и координата не могут иметь определенные значения одновременно, поскольку их коммутатор отличен от нуля: $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$.

Рассмотрим конкретный мысленный эксперимент. Пусть вдоль оси x движется частица, состояние которой описывается волновым пакетом вида (1.7)

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n c_n e^{ip_n(x-x_0)/\hbar}, \quad p_n L = 2\pi\hbar n. \quad (1,62)$$

Рассмотрим случай, когда $c_n = c$ при $p_0 - \Delta p \leq p_n \leq p_0 + \Delta p$ и $c_n = 0$ при остальных p . Тогда нормировка волновой функции на единицу дает

$$\sum_n |c_n|^2 = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{p-\Delta p}^{p+\Delta p} |c|^2 dp = \frac{L\Delta p}{\pi\hbar} |c|^2 = 1.$$

Здесь мы перешли от суммы к интегралу по импульсу, учитывая малость шага его дискретных значений $p_{n+1} - p_n = 2\pi\hbar / L$. Явный вид волновой функции приобретает вид

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{p_0-\Delta p}^{p_0+\Delta p} dp e^{ip(x-x_0)/\hbar} = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{\pi\Delta p}} \frac{\sin\{\Delta p(x-x_0)/\hbar\}}{(x-x_0)} e^{ip_0(x-x_0)/\hbar}. \end{aligned}$$

Квадрат модуля этой функции дает распределение вероятностей обнаружить частицу в некоторой точке x :

$$|\psi(x)|^2 = \frac{\hbar \sin^2 \{ \Delta p (x - x_0) / \hbar \}}{\pi \Delta p |x - x_0|^2}. \quad (1.63)$$

Если устремить неопределенность значений импульса к бесконечности $\Delta p / \hbar \rightarrow \infty$, то согласно (1.44в) мы получаем $|\psi(x)|^2 = \delta(x - x_0)$. Это указывает на локализацию частицы в точке $x = x_0$, т.е. координата имеет определенное значение. Если же мы устремим к нулю разброс импульсов $\Delta p \rightarrow 0$, то получаем $|\psi(x)|^2 \rightarrow \Delta p / \pi \hbar$, и вероятность обнаружить частицу в определенной точке стремится к нулю. Наибольшее значение распределение вероятностей (1.63) при заданных $\Delta x, \Delta p$ достигает при соотношении $\Delta x \Delta p = \pi \hbar / 2$.

Рассмотрим вопрос о соотношении неопределенностей для физических величин в более общем виде. Пусть $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, т.е. они не могут иметь одновременно определенное значение. Каково минимально возможное произведение флуктуаций этих величин?

Пусть коммутатор этих эрмитовых операторов равен $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, где оператор \hat{C} также эрмитов. Мерой отклонения результатов измерения от их средних значений будет средне-квадратичная флуктуация: если $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ и $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$, то

$$\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2, \text{ и } \langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle = \langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2.$$

Рассмотрим функцию $\Phi(\xi)$, получившуюся в результате действия линейной комбинации рассматриваемых операторов $\alpha\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B}$, где α – вещественно, на некоторую произвольную волновую функцию $\psi(\xi)$: $\Phi(\xi) = (\alpha\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\psi(\xi)$. Запишем следующее очевидное неравенство для этой функции:

$$\int d\xi |\Phi(\xi)|^2 = \int (\alpha\Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\psi \cdot (\Delta\hat{A}^*\alpha + i\Delta\hat{B}^*)\psi^* d\xi \geq 0.$$

После транспонирования оператора во второй скобке и, используя их эрмитовость, получаем:

$$\begin{aligned} \int d\xi |\Phi(\xi)|^2 &= \int \psi^* (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) (\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \psi d\xi = \\ &= \int \psi^* \left\{ \alpha^2 (\Delta \hat{A})^2 - i \alpha [\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] + (\Delta \hat{B})^2 \right\} \psi d\xi. \end{aligned}$$

Учитывая явное выражение коммутатора и определение среднего значения по состоянию $\psi(\xi)$, получаем:

$$\begin{aligned} \int d\xi |\Phi(\xi)|^2 &= \int \psi^* \left\{ \alpha^2 (\Delta \hat{A})^2 + \alpha \hat{C} + (\Delta \hat{B})^2 \right\} \psi d\xi = \\ &= \alpha^2 \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle + \alpha \langle \hat{C} \rangle + \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq 0. \end{aligned}$$

При любом вещественном α это неравенство имеет место, если коэффициенты этого трехчлена удовлетворяют соотношению

$$4 \left\langle (\Delta \hat{A})^2 \right\rangle \left\langle (\Delta \hat{B})^2 \right\rangle \geq \langle \hat{C} \rangle^2. \quad (1.64)$$

Это и есть искомое *соотношение неопределенностей Гайзенберга* для средних значений физических величин.

В частном случае рассмотренного выше мысленного эксперимента положим:

$$\hat{A} = \hat{x}, \quad \hat{B} = \hat{p}_x; \quad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

Применяя соотношение (1.61), получаем

$$4 \left\langle (\Delta \hat{x})^2 \right\rangle \left\langle (\Delta \hat{p})^2 \right\rangle \geq \hbar^2.$$

Это качественно согласуется с результатом этого «эксперимента».

Пример. Треки в камере Вильсона, оставленные пролетевшими элементарными частицами, состоят из конденсированных капель размером 10^{-6} м. Эта величина является оценкой степени локализации частицы. Используя соотношение Гайзенберга, оценим неопределенность измерения скорости частицы. В случае электрона получим:

$$\Delta v = \Delta p / m \sim \hbar / m \Delta x \sim 10^2 \text{ м / сек.}$$

Хотя эта неопределенность и велика, но если электрон летел со скоростью, близкой к скорости света $v \sim 10^7$ м/сек, то появление траектории в виде трека не противоречит квантовой интерпретации.

Однако, чем больше масса, тем меньше неопределенность. Если мы рассмотрим движение упомянутой капли, то ее масса M , несмотря на малые размеры, на много порядков больше: $M / m \sim 10^{15}$. Будем

определять координату с точностью 10^{-9} м, что в тысячу раз меньше размеров капли. Тогда неопределенность в скорости ожидается порядка $\Delta v = 10^{-10}$ м/сек. Тогда даже движение со скоростью 10^{-4} мм/сек не приводит к неопределенности. Классика! Очевидно, что степень неопределенности, даваемая соотношением Гайзенберга, определяется значением постоянной Планка. Отсюда принцип соответствия: при $\hbar \rightarrow 0$ квантовые законы движения должны переходить в законы классической механики.

§ 1.12. Измерение физических величин в квантовой механике и принцип дополнительности

Мы видим, что понятия классической механики применимы к микромиру лишь в некоторых пределах. Почему мы все-таки обращаемся к ним? Для этого есть несколько причин.

а) Сопоставить с привычным.

б) Выяснение законов движения в микромире возможно только с помощью прибора – макроскопического тела.

Прибором назовем всякое тело, могущее изменять свое состояние (только по этому изменению и можно зафиксировать какую-нибудь информацию о микромире) вследствие взаимодействия с микромиром и описываемое классической механикой. Таким образом, измерение подразумевает взаимодействие прибора с микрообъектом. Это взаимодействие сильно отличается от взаимодействия макротел. В последнем случае обратное воздействие прибора на изучаемый макрообъект можно сделать малым или точно учесть его. В микромире влияние прибора в принципе нельзя сделать несущественным.

Пример: поток электронов летит вдоль оси x и падает на экран, имеющий щель шириной Δy . Экран является прибором, измеряющим y -компоненту координаты с точностью ширины щели Δy . Пусть до взаимодействия с прибором состояние всех электронов одинаково: $p_y = p_z = 0$ и $p_x = p$. В процессе измерения электроны локализируются в пространстве в области Δy . Тогда в силу соотношения неопределенностей появляется импульс $p_y \neq 0$,

величина которого имеет порядок $p_y \sim \hbar / \Delta y$. Отсюда и возникает возможность дифракции, поскольку возникает составляющая импульса по оси y . Состояние изменилось в результате измерения координаты. Последовательные измерения дадут разные значения импульса в пределах $p_y \sim \hbar / \Delta y$. При увеличении числа измерений мы будем получать не более точное значение импульса, а более точную функцию распределения вероятностей значений импульса. Такова природа микромира.

Таким образом для того, чтобы составить картину микрообъекта с помощью классического прибора, приходится дополнять измерения одних его характеристик другими. Только совокупность различных экспериментов дает полную информацию. Например, такими дополнительными измерениями являются измерения координаты и импульса (x и p_x), они образуют *пару дополнительных переменных*. Описание физических свойств микрообъектов на классическом языке требует использования пар дополнительных переменных, причем каждый член пары определяется тем менее точно, чем точнее определяется другой. В связи с этим возникает вопрос: насколько описание в квантовой механике является полным?

§ 1.13. Измерение волновой функции

Итак, чтобы составить описание микрообъекта на классическом языке, нужно произвести серию измерений для дополнительных пар переменных. С другой стороны, если нам известна волновая функция, мы можем предсказать результаты этих измерений. В самом деле, произвольную волновую функцию $\Psi(\xi)$ можно разложить в суперпозицию по собственным функциям операторов \hat{A} и \hat{B}

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^A \psi_n^A(\xi); \quad \Psi(\xi) = \sum_m c_m^B \psi_m^B(\xi),$$

где $|c_n^A|^2$ и $|c_m^B|^2$ дадут распределение вероятностей значений \hat{A} и \hat{B} в этом состоянии. Таким образом с точки зрения квантовой механики волновая функция дает *полное описание микрообъекта*.

Что нужно измерять для установления волновой функции $\Psi(\xi)$? И что означает установить $\Psi(\xi)$, если сам процесс измерения меняет состояние системы (мы говорили - исключить влияние прибора невозможно). После окончания измерения микрообъект снова независим, и его можно описать волновой функцией $\psi(\xi)$. Эта $\psi(\xi)$, конечно, уже другая по сравнению с той, что была до измерения, кроме, может быть, того случая, когда волновая функция $\psi(\xi)$ перед измерением переменной \hat{A} была собственной функцией этого оператора. В общем же случае измеряя величину \hat{A} в состоянии $\Psi(\xi)$, мы получаем некоторое значение a_n с амплитудой вероятности, определяемой коэффициентами разложения

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^A \psi_n^A(\xi) = \sum_n \langle \psi_n^A | \Psi \rangle \psi_n^A(\xi). \quad (1.65)$$

Если a_n - невырожденное собственное значение, то по окончании измерения система находится в состоянии $\psi_n^A(\xi)$. Таким образом волновая функция после измерения точно известна. Измерительный аппарат действует подобно фильтру, пропустив из суперпозиции только $\psi_n^A(\xi)$ с вероятностью $|c_n^A|^2$. Произошла редукция $\Psi \rightarrow \psi_n^A$ в процессе измерения. При выполнении серии измерений мы будем получать различные $\psi_n^A(\xi)$ с соответствующими вероятностями $|c_n^A|^2$, которые в совокупности дадут полную информацию о состоянии $\Psi(\xi)$.

В более общем случае вырожденного собственного значения a_n , мы не получаем однозначного редуцированного состояния: получится некоторая линейная комбинация из волновых функций, являющихся собственными функциями, принадлежащими собственному значению a_n . Для получения более определенной информации, нужно привлечь еще одну физическую величину, оператор которой \hat{B} коммутирует с \hat{A} и т.д. Если мы возьмем *полный набор* коммутирующих переменных, то их базис единственен, и выполнение измерений всех динамических переменных этого набора определит единственную волновую функцию.

2. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЙ ВО ВРЕМЕНИ

§ 2.1. Волновое уравнение Шредингера

Волновая функция $\Psi(\xi, t)$ полностью определяет состояние системы в квантовой механике. Это означает, что задание этой функции в некоторый момент времени t не только описывает все свойства системы в этот момент, но и определяет ее поведение также и во все будущие моменты - конечно, с той степенью полноты, которая присуща квантовой механике. Математически: значение производной $\partial\Psi/\partial t$ в каждый данный момент t должно определяться значением самой функции Ψ в тот же момент, причем зависимость эта, в силу принципа суперпозиции, должна быть линейной. В наиболее общем виде эти утверждения можно записать в следующей форме:

$$i \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{L}\Psi(\xi, t), \quad (2.1)$$

где \hat{L} – некоторый линейный оператор. Выясним его свойства. Т.к. волновая функция сохраняет нормировку с течением времени, то

$$\frac{\partial}{\partial t} \int |\Psi|^2 d\xi = \int \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\xi = 0. \quad (2.2)$$

Мы здесь имеем в виду интеграл по всему пространству. Подставляя (2.1) в (2.2) и применяя транспонирование оператора \hat{L} , получаем:

$$\begin{aligned} \int \left(\Psi \frac{\hat{L}^* \Psi^*}{-i} + \Psi^* \frac{\hat{L} \Psi}{i} \right) d\xi &= \frac{1}{i} \int (-\Psi^* \tilde{L}^* \Psi + \Psi^* \hat{L} \Psi) d\xi = \\ &= \frac{1}{i} \int \Psi^* (\hat{L} - \tilde{L}^*) \Psi d\xi = 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Вследствие произвольности функции Ψ имеем $\tilde{L}^* = \hat{L}^+ = \hat{L}$, т.е. оператор должен быть самосопряженным (эрмитовым), что имеет

место для операторов физических величин. Какой физической величине соответствует оператор \hat{L} ?

Рассмотрим частный случай свободной частицы. Волновая функция ее, согласно де Бройлю, $\Psi = Ce^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)/\hbar}$. Очевидно, что $\partial\Psi / \partial t = -i(E/\hbar)\Psi$. С другой стороны, поскольку частица находится в состоянии с определенной энергией E , то Ψ является собственной функцией оператора энергии:

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

В операторном виде эти два соотношения дают

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (2.4)$$

Таким образом, в случае свободной частицы оператор $\hat{L} = \hat{H} / \hbar$. Хотя приведенные соображения являются лишь наводящими, уравнение (2.4) является вполне общим и называется *волновым уравнением Шредингера*. В случае свободной частицы

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2.$$

В общем случае нужно добавить потенциальную энергию

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x, y, z). \quad (2.5)$$

§ 2.2. Плотность потока вероятности

Рассмотрим интеграл от $|\Psi|^2$, взятый по некоторому конечному объему пространства и вычислим производную по времени от этой величины:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 &= \int_V d^3r \left(\Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* + \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_V d^3r \left(\Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi \hat{H}^* \Psi^* \right) = \frac{i\hbar}{2m} \int_V d^3r \left(\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^* \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Во второй строке мы использовали волновое уравнение Шредингера; слагаемые с потенциальной энергией взаимно сократились. В последнем выражении (2.6) можно использовать тождество векторного анализа $\operatorname{div}(a \mathbf{b}) = a \operatorname{div} \mathbf{b} + \mathbf{b} \nabla a$:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \Psi^* \nabla \Psi &= \nabla \Psi^* \nabla \Psi + \Psi^* \nabla^2 \Psi, & \operatorname{div} \Psi \nabla \Psi^* &= \nabla \Psi \nabla \Psi^* + \Psi \nabla^2 \Psi^*; \\ \Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^* &= \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*). \end{aligned}$$

Здесь произведения градиентов от функций Ψ и Ψ^* взаимно сократились. Используя этот результат в (2.6), получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \int_V d^3r \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = - \int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J}. \quad (2.7)$$

Мы ввели новый вектор

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi). \quad (2.8)$$

Согласно теореме Остроградского-Гаусса интеграл по замкнутому объему от дивергенции вектора может быть преобразован в интеграл от этого вектора по поверхности, охватывающей указанный объем:

$$\int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J} = \oint_S d\mathbf{S} \mathbf{J}.$$

В результате мы получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V d^3r |\Psi|^2 = - \int_V d^3r \operatorname{div} \mathbf{J} = - \oint_S d\mathbf{S} \mathbf{J}. \quad (2.9)$$

Отсюда можно заключить, что вектор \mathbf{J} является плотностью потока вероятности. Интеграл от этого вектора по поверхности имеет смысл вероятности того, что в единицу времени частица пересечет эту поверхность. В силу произвольности волновой функции интегральное уравнение (2.9) можно записать в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \operatorname{div} \mathbf{J} = 0. \quad (2.10)$$

Это уравнение аналогично классическому уравнению непрерывности для несжимаемой жидкости.

§ 2.3. Оператор производной по времени от физической величины

Понятие производной по времени t от физической величины не может быть определено в квантовой механике в том же смысле, что и в классической механике: там оно связано с рассмотрением значений в два близких, но различных момента времени. Но в квантовой механике величина, имеющая в некоторый момент определенное значение, в следующие моменты может не иметь вообще никакого определенного значения. Поэтому понятие производной по времени от физической величины в квантовой механике должно быть определено иначе. В духе квантовой теории естественно определить оператор производной $d\hat{F}/dt$ как величину, среднее значение которой равно производной по t от среднего значения $\langle F \rangle$:

$$\left\langle \Psi \left| \frac{d\hat{F}}{dt} \right| \Psi \right\rangle \equiv \int d\xi \Psi^* \frac{d\hat{F}}{dt} \Psi = \frac{d\langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{dt}. \quad (2.11)$$

Выполним операции дифференцирования и используем волновое уравнение Шредингера для производных по времени от волновой функции.

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{dt} &= \int d\xi \left\{ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} = \\ &= \int d\xi \left\{ -\frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \Psi) \cdot (\hat{H}^* \Psi^*) + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi \right\}. \end{aligned}$$

После транспонирования оператора \hat{H}^* получаем, используя его эрмитовость:

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle}{\partial t} = \int d\xi \left\{ -\frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{H} \hat{F} \Psi + \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi \right\}.$$

Сравнивая левую и правую части уравнения, имеем:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{F} \hat{H} - \hat{H} \hat{F}) = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}]. \quad (2.12)$$

Отсюда видно, что если \hat{F} коммутирует с гамильтонианом и явно от

времени не зависит (т.е. $\partial F/\partial t = 0$), то среднее значение $\langle \hat{F} \rangle$ не изменяется во времени. Такие величины называются *сохраняющимися*, или *интегралами движения*.

§ 2.4. Стационарные состояния

Рассмотрим более подробно состояния, в которых энергия имеет определенное значение, т.е. волновая функция является собственной функцией оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi_n(\xi, t) = E_n\psi_n(\xi, t). \quad (2.13)$$

Уравнение Шредингера, определяющее эволюцию во времени, приобретает вид

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi_n(\xi, t) = E_n\psi_n(\xi, t).$$

Его легко проинтегрировать, т.к. переменные разделяются:

$$\psi_n(\xi, t) = \psi_n(\xi)e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.14)$$

Таким образом, зависимость от времени однозначно определяется собственным значением энергии. Такие состояния с сохранением энергии называются *стационарными*. Стационарное состояние с наименьшей возможной энергией называют *основным состоянием*, остальные являются *возбужденными состояниями*.

В силу линейности уравнения Шредингера, его общее решение может быть представлено в виде суперпозиции стационарных состояний

$$\Psi(\xi, t) = \sum_n c_n \psi_n(\xi) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.15)$$

Свойства стационарных состояний:

а) Плотность вероятности не зависит от времени

$$|\Psi_n(\xi, t)|^2 = |\Psi_n(\xi)|^2 = \text{const.}$$

б) Среднее значение любой физической величины (оператор которой не зависит от времени) в стационарном состоянии сохраняется:

$$\langle \psi_n | \hat{F} | \psi_n \rangle = \int d\xi \psi_n^*(\xi, t) \hat{F} \psi_n(\xi, t) dt = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{F} \psi_n(\xi) = \text{const.}$$

§ 2.5. Интегралы движения как следствие свойств симметрии квантовой системы

По определению интегралом движения называют физическую величину, квантовое среднее значение которой не меняется со временем. Это утверждение, согласно уравнениям (2.11) и (2.12), эквивалентно равенству нулю оператора производной по времени для этой физической величины. В этом случае из (2.12) имеем:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{F}, \hat{H}] = 0. \quad (2.16)$$

Мы видим, что это равенство выполняется, если оператор \hat{F} не содержит явно времени и коммутирует с гамильтонианом. Покажем, что последнее связано со свойствами симметрии квантовой системы, выражающейся в инвариантности гамильтониана относительно преобразований координат, отражающих симметрию системы.

а) **Однородность пространства.** Рассмотрим свободную частицу, т.е. потенциальная энергия $U(x, y, z) = 0$. Поскольку все ее положения в пространстве эквивалентны, то ее гамильтониан не должен меняться при параллельном переносе системы на произвольное расстояние. Очевидно, достаточно потребовать инвариантности гамильтониана для произвольного бесконечно малого переноса, тогда инвариантность будет выполняться и для всякого конечного смещения. Смещение частицы на $\delta \mathbf{r}$ означает, что радиус-вектор частицы получает приращение $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta \mathbf{r}$. Произвольная функция состояния

$$\Psi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{r} \nabla \Psi(\mathbf{r}) = (1 + \delta \mathbf{r} \nabla) \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Оператор $\hat{T}_{\delta \mathbf{r}} = (1 + \delta \mathbf{r} \nabla)$ можно рассматривать как оператор переноса, переводящий функцию $\Psi(\mathbf{r})$ в $\Psi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r})$:

$$\Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = (1 + \delta\mathbf{r}\nabla)\Psi(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Инвариантность гамильтониана относительно преобразований координат для системы, инвариантной относительно трансляций означает выполнение равенства $\hat{H}(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$. Подействуем оператором трансляций на функцию $\hat{H}\Psi(\mathbf{r})$:

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\Psi(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Во втором равенстве использовано определение оператора трансляций. Сравнивая левую и правую части уравнения (2.19), получаем

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}\hat{H} = \hat{H}\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}, \text{ или } \nabla\hat{H} = \hat{H}\nabla. \quad (2.20)$$

Но это условие сохранения физической величины, соответствующей оператору \hat{T} (или ∇). Поскольку оператор градиента ∇ отличается от оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ только множителем $(-i\hbar)$, то условие (2.20) можно записать в виде

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{H} = \hat{H}\hat{\mathbf{p}}. \quad (2.21)$$

Отсюда можно заключить, что из однородности пространства следует закон сохранения импульса.

Оператор смещения на конечный вектор \mathbf{a} можно получить путем последовательного применения $\hat{T}_{\delta\mathbf{r}}$:

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = (\hat{T}_{\delta\mathbf{r}})^N\Psi(\mathbf{r}) = (1 + \delta\mathbf{r}\nabla)^N\Psi(\mathbf{r})$$

при $\delta\mathbf{r}N = \mathbf{a}$, $N \rightarrow \infty$ имеем

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\Psi(\mathbf{r}) = \left(1 + \frac{\mathbf{a}\nabla}{N}\right)^N\Psi(\mathbf{r}) = e^{\mathbf{a}\nabla} = e^{i\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}/\hbar}. \quad (2.22)$$

б) Изотропность пространства. Изотропность пространства проявляется в инвариантности свойств системы при произвольных поворотах вокруг некоторой оси. Это имеет место для центрально-симметричных полей, если поворот осуществляется вокруг оси, проходящей через центр симметрии.

Определим оператор бесконечно малого поворота. Пусть система повернута на угол $\delta\varphi$ вокруг некоторой оси, проходящей через центр

симметрии. Изменение координаты системы тогда определяется выражением

$$\mathbf{r} + \delta\mathbf{r} = \mathbf{r} + [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r}],$$

где $\delta\boldsymbol{\varphi}$ - вектор, направленный вдоль оси вращения против часовой стрелки. Изменение волновой функции принимает вид

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) &= \Psi(\mathbf{r}) + [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r}] \nabla \Psi(\mathbf{r}) = (1 + [\delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r}] \nabla) \Psi(\mathbf{r}) = \\ &= (1 + \delta\boldsymbol{\varphi} [\mathbf{r} \times \nabla]) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} \Psi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Во второй строке мы использовали свойства смешанного произведения трех векторов и ввели обозначение оператора поворота. Вследствие центральной симметрии системы гамильтониан не меняется под действием оператора поворота вокруг оси, проходящей через центр симметрии: $\hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} \hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$. Подействуем оператором поворота на функцию $\hat{H}\Psi(\mathbf{r})$ подобно (2.19):

$$\hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} \hat{H}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) (1 + \delta\boldsymbol{\varphi} [\mathbf{r} \times \nabla]) \Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r}) \hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Таким образом, оператор поворота коммутирует с гамильтонианом. Какой физической величине можно сопоставить оператор поворота? Нетрудно убедиться, что его можно выразить через оператор импульса:

$$\hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} = 1 + \delta\boldsymbol{\varphi} [\mathbf{r} \times \nabla] = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\boldsymbol{\varphi} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (2.25)$$

Последнее векторное произведение в (2.25) определяет в классической механике момент импульса. На основе принципа соответствия введем оператор момента $\hat{\mathbf{L}}$ и выразим через него оператор поворота:

$$\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar [\mathbf{r} \times \nabla], \quad \hat{R}_{\delta\boldsymbol{\varphi}} = 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\boldsymbol{\varphi} \hat{\mathbf{L}} \quad (2.26)$$

Поскольку вектор $\delta\boldsymbol{\varphi}$ является константой, из уравнений (2.24) и (2.26) следует коммутативность компонент момента импульса с гамильтонианом

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \hat{\mathbf{L}} \hat{H} &= \hat{H} \mathbf{n} \hat{\mathbf{L}}, \quad \hat{L}_\alpha \hat{H} = \hat{H} \hat{L}_\alpha; \\ \hat{L}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z \hat{p}_x - x \hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Здесь орт \mathbf{n} направлен вдоль вектора $\delta\boldsymbol{\phi}$. Таким образом, в свободном пространстве или в центрально-симметричном поле интегралом движения является проекция момента на произвольное направление. Если внешнее поле имеет аксиальную симметрию, то гамильтониан инвариантен лишь по отношению к вращению вокруг аксиальной оси симметрии и сохраняется только проекция углового момента на это направление. Оператор поворота на конечный угол φ можно получить подобно (2.22)

$$\hat{R}_{\boldsymbol{\phi}} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\phi}\hat{\mathbf{L}}\right\}. \quad (2.28)$$

в) **Симметрия левого и правого.** При замене $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ правая система координат переходит в левую. Инвариантность гамильтониана по отношению к этому преобразованию выражает симметрию системы по отношению к зеркальным отражениям. Введем оператор инверсии \hat{P} , действие которого на функцию выражается в изменении знака координат:

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r}), \quad \hat{P}^2\Psi(\mathbf{r}) = \hat{P}\Psi(-\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Очевидно, что двойное применение оператора оставляет функцию неизменной. Если гамильтониан инвариантен относительно смены левого и правого, т.е. $\hat{H}(\nabla, \mathbf{r}) = \hat{H}(-\nabla, -\mathbf{r})$, тогда

$$\hat{P}\hat{H}(\nabla, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\nabla, -\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\nabla, \mathbf{r})\hat{P}\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

т.е. оператор инверсии коммутирует с гамильтонианом. Какой закон сохранения отсюда следует?

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора инверсии в стандартном виде

$$\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = p\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

и применим к нему оператор инверсии еще раз

$$\hat{P}^2\Psi(\mathbf{r}) = p\hat{P}\Psi(\mathbf{r}) = p^2\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}).$$

Последнее равенство следует из (2.29). Отсюда получаем $p^2 = 1$, $p = \pm 1$. Следовательно, согласно уравнению (2.31) все волновые функции можно разделить на четные и нечетные:

$$\begin{aligned}\hat{P}\Psi_{чет}(\mathbf{r}) &= \Psi_{чет}(\mathbf{r}), \\ \hat{P}\Psi_{нечет}(\mathbf{r}) &= -\Psi_{нечет}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (2.32)$$

Из коммутативности оператора с гамильтонианом следует, что если волновая функция имела некоторую четность в заданный момент времени, то она будет сохранять четность и в дальнейшем. Это закон сохранения четности.

Он выполнялся с большой точностью во всех явлениях, которые определяются ядерными и электромагнитными силами. До 1956 года его считали всеобщим законом природы (как закон сохранения импульса и момента импульса). Однако, Ли, Янг и Ву установили, что при β -распаде атомных ядер обнаруживается асимметрия левого и правого. В слабых взаимодействиях нарушается закон сохранения четности. Тем не менее СРТ инвариантность (замена: частица \rightarrow античастица, левое \rightarrow правое, $t \rightarrow -t$) до настоящего времени остается законом природы.

г) **Однородность времени.** Вследствие однородности времени оператор Гамильтона любой замкнутой системы, находящейся под действием постоянных сил, не зависит явно от времени. Изменение волновой функции во времени можно выразить через соответствующий оператор трансляций.

$$\Psi(t + \delta t) = \Psi(t) + \frac{\partial}{\partial t}\Psi(t)\delta t = \left(1 + \delta t \frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(t) = \hat{T}_{\delta t}\Psi(t). \quad (2.33)$$

Используя волновое уравнение Шредингера (2.4), оператор трансляций во времени можно выразить через гамильтониан:

$$\hat{T}_{\delta t} = \left(1 + \frac{\delta t}{i\hbar}\hat{H}\right). \quad (2.24)$$

Но т.к. $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, то $[\hat{T}_{\delta t}, \hat{H}] = 0$ и среднее $\langle H \rangle$ не меняется во времени. Таким образом закон сохранения энергии является следствием однородности времени.

д) **Симметрия и вырожденные уровни энергии.** Заметим, что наличие различных элементов симметрии системы указывает на наличие вырожденных уровней энергии. В частности, если две некоммутирующие между собой физические величины \hat{A} и \hat{B}

являются интегралами движения (т.е. $[\hat{A}, \hat{H}] = [\hat{B}, \hat{H}] = 0$), то уровни энергии вырождены. Заметим прежде всего, что любая волновая функция стационарного состояния ψ_n является собственной функцией обоих операторов, т.к. они коммутируют с гамильтонианом. Однако, можно утверждать, что, например, $\hat{B}\psi_n$ не совпадает с ψ_n , ибо \hat{A} и \hat{B} не имеют общих собственных функций (не коммутируют между собой). С другой стороны, $\hat{B}\psi_n$ является собственной функцией оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{H}\psi_n = E_n\hat{B}\psi_n. \quad (2.25)$$

$\hat{B}\psi_n$ является собственной функцией гамильтониана, принадлежащей тому же собственному значению энергии E_n , что и ψ_n , иными словами этот уровень энергии вырожден.

§ 2.6. Общие свойства решений уравнения Шредингера

Эволюция во времени между измерениями происходит согласно уравнению Шредингера (2.4):

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

Общее решение уравнения можно разложить по собственным функциям стационарных состояний, т.е. по собственным функциям оператора Гамильтона \hat{H} :

$$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z).$$

Это уравнение линейное, в частных производных. Физический смысл имеют только те решения, которые не противоречат смыслу функции Ψ как амплитуды вероятности. Т.е. она должна быть *ограничена* во всем пространстве, *непрерывной* (а также ее первые производные). Требование непрерывности сохраняется и в случае, когда $U(x, y, z)$ имеет поверхности разрыва. Имеется, однако, особый случай, когда за некоторой поверхностью потенциальная энергия U обращается в бесконечность. В эту область пространства частица вообще проникнуть не может и там $\Psi = 0$. Непрерывность требует,

чтобы на границе, где $U = \infty$, Ψ обращалась в нуль. Производные же в этом случае имеют скачок.

В случае дискретного спектра энергии движение системы финитно, т.е. заключено в некоторой конечной области пространства. В самом деле, в случае дискретного спектра функции ортонормированны

$$\int \psi_n^* \psi_m d^3 \mathbf{r} = \delta_{mn},$$

т.е. интеграл $\int |\psi_n|^2$, взятый по всему пространству, конечен; это означает что $|\psi_n|^2$ достаточно быстро убывает, обращаясь в нуль при $\mathbf{r} \rightarrow \infty$, $\psi_n \rightarrow 0$. Т.е. вероятность встретить частицу на бесконечности равна нулю, система совершает финитное движение, находится в *связанном* состоянии.

В случае же непрерывного спектра энергии волновая функция $\Psi(\mathbf{r})$ нормирована на δ -функцию, т.е. интеграл расходится ($|\Psi|^2$ не определяет здесь непосредственно вероятность координаты, а лишь пропорциональна ей). Расходимость $\int |\Psi|^2 d^3 r$ всегда связана с тем, что $|\Psi|^2$ не обращается на бесконечности в нуль. Это означает, что в рассматриваемом состоянии система (или ее часть) имеет конечную вероятность находиться на бесконечности. Таким образом стационарные состояния непрерывного спектра соответствуют *инфинитному* движению системы.

Рассмотрим поведение системы в случае, когда $U(x, y, z)$ нигде не обращается в бесконечность. Гамильтониан состоит из двух частей - кинетической энергии и потенциальной: $\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}$. Но все собственные значения \hat{K} положительны (совпадают с энергией свободной частицы), поэтому среднее $\langle \hat{K} \rangle \geq 0$. Очевидно, что $\langle U \rangle > U_{\min}$, т.е.

$$E_{\text{сред.}} = \langle H \rangle > U_{\min}.$$

Поскольку это неравенство справедливо для любого состояния, то ясно, что оно справедливо и для всех собственных значений энергии:

$$E_n > U_{\min} .$$

Пусть $U \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Тогда можно утверждать, что связанным состояниям (с дискретным спектром) соответствуют отрицательные значения энергии. В самом деле, при инфинитном движении частица находится на бесконечности, где $U = 0$, т.е. движение свободное, а при свободном движении $E > 0$.

Заметим, что в квантовой механике при финитном движении частица может находиться и в тех областях пространства, где $E < U$; вероятность $|\Psi|^2$, конечно, стремится к нулю вглубь этой области, но она отлична от нуля на конечных расстояниях. В этом отношении имеется принципиальное отличие от классической механики, в которой частица вообще не может проникнуть в области, где $E < U$. Это связано с тем, что при $E < U$ кинетическая энергия была бы меньше нуля, а скорость мнимой. В квантовой механике собственное значение \hat{K} тоже больше нуля, однако, противоречия нет, т.к. если при измерении частица локализуется в некоторой точке пространства (например, в “запретной” области), то самим измерением состояние нарушается так, что частица перестает обладать какой-либо определенной кинетической энергией.

3. ТЕОРИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

§ 3.1. Различные представления волновой функции

В этом разделе мы будем рассматривать квантовые состояния в заданный момент времени, поэтому аргумент времени волновой функции опустим. В §1.7 мы видели, что произвольная волновая функция $\Psi(\xi)$ может быть разложена по полной системе собственных функций некоторого самосопряженного оператора \hat{F} :

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n^f \psi_n(\xi), \quad c_n^f = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \Psi(\xi) \equiv \langle \psi_n | \Psi \rangle. \quad (3.1)$$

Коэффициенты разложения $c_n^f(\xi)$ являются скалярным произведением волновой функции $\Psi(\xi)$ на соответствующую собственную функцию $\psi_n(\xi)$. С точки зрения геометрической интерпретации эти коэффициенты являются проекцией функции $\Psi(\xi)$ на базисную собственную функцию $\psi_n(\xi)$. Мы можем выбрать другой базис, образованный полной системой собственных функций другого самосопряженного оператора \hat{G} . Разложение той же функции $\Psi(\xi)$ будет иметь подобный (3.1) вид:

$$\Psi(\xi) = \sum_m c_m^g \varphi_m(\xi), \quad c_m^g = \int d\xi \varphi_m^*(\xi) \Psi(\xi) \equiv \langle \varphi_m | \Psi \rangle. \quad (3.2)$$

Разложение одной и той же функции по разным базисам аналогично разложению обычного вектора в трехмерном пространстве по ортам разных систем координат. Возникает вопрос, как связаны между собой коэффициенты разложения разных базисов?

Рассмотрим два базиса, образованные полными наборами собственных функций двух самосопряженных операторов:

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi_n(\xi) &= f_n\psi_n(\xi); \\ \hat{G}\varphi_m(\xi) &= g_m\varphi_m(\xi). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Разложим по общим правилам (см., например, 3.1 и 3.2) функции одного базиса по функциям другого:

$$\begin{aligned}\varphi_m(\xi) &= \sum_n U_{nm} \psi_n(\xi); & U_{nm} &= \int d\xi \psi_n^*(\xi) \varphi_m(\xi) = \langle \psi_n | \varphi_m \rangle; \\ \psi_n(\xi) &= \sum_m W_{mn} \varphi_m(\xi); & W_{mn} &= \int d\xi \varphi_m^*(\xi) \psi_n(\xi) = \langle \varphi_m | \psi_n \rangle.\end{aligned}\quad (3.4)$$

Сравнивая коэффициенты разложения, мы видим, что они связаны между собой следующими соотношениями:

$$W_{mn} = U_{nm}^* = \tilde{U}_{mn}^* = U_{mn}^+. \quad (3.5)$$

Как и следовало ожидать, эти коэффициенты могут быть выражены друг через друга. Чтобы выяснить их свойства, подставим разложение второй строки (3.4) в первую

$$\varphi_m(\xi) = \sum_n U_{nm} \sum_{m'} W_{m'n} \varphi_{m'}(\xi) = \sum_{nm'} U_{nm} U_{m'n}^+ \varphi_{m'}(\xi). \quad (3.6)$$

Условием совместности этих уравнений является соотношение

$$\sum_n U_{m'n}^+ U_{nm} = \delta_{m'm}. \quad (3.7)$$

Очевидно, что совокупность коэффициентов U_{nm} образует матрицу, которую обозначим через \hat{U} . Матрицы, удовлетворяющие условию (3.7), называются *унитарными*. Условие (3.7) можно записать в операторном виде:

$$\hat{U}^+ \hat{U} = 1. \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.8) следует, что обратная к \hat{U} матрица равна $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^+$. Следует отметить, что эти матрицы будут квадратными только в том случае, когда число собственных функций операторов \hat{F} и \hat{G} совпадает.

Вернемся к вопросу о соотношении между коэффициентами разных разложений (3.1) и (3.2). Подставим в (3.2) разложение базисных функций $\varphi_m(\xi)$ по собственным функциям оператора \hat{F} :

$$\Psi(\xi) = \sum_m c_m^g \varphi_m(\xi) = \sum_m c_m^g \sum_n U_{nm} \psi_n(\xi). \quad (3.9)$$

Отсюда получаем следующее выражение для коэффициентов c_n^f :

$$c_n^f = \sum_m U_{nm} c_m^g. \quad (3.10)$$

Обратное преобразование можно получить, воспользовавшись унитарностью матрицы \hat{U} . Для этого умножим уравнение (3.10) на $U_{m'n}^+$ и просуммируем по индексу n :

$$\begin{aligned} \sum_n U_{m'n}^+ c_n^f &= \sum_m \sum_n U_{m'n}^+ U_{nm} c_m^g = \sum_m \delta_{m'm} c_m^g = c_m^g; \\ c_m^g &= \sum_n U_{mn}^+ c_n^f. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Разумеется, этот же результат получится способом, аналогичным выводу (3.10).

§ 3.2. Вектор состояния

Как говорилось выше, коэффициент разложения $c_n^f = \langle \psi_n | \Psi \rangle$ произвольной волновой функции $\Psi(\xi)$ по полному набору собственных функций самосопряженного оператора \hat{F} является проекцией этой функции на одну из функций базиса, подобно проекции вектора в обычном трехмерном пространстве на одну из координатных осей. Введем понятие *вектора состояния* $|\Psi\rangle$ в f -представлении как совокупность коэффициентов (проекций) c_n^f , расположенных в виде столбца:

$$|\Psi^f\rangle = \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ c_n^f \\ \dots \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \Psi \rangle \\ \langle \psi_2 | \Psi \rangle \\ \dots \\ \langle \psi_n | \Psi \rangle \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

По терминологии Дирака это *кэт-вектор* (вторая половина английского слова bracket – скобка). Выполнив операцию эрмитова сопряжения кэт-вектора, получим *бра-вектор* (первая половина слова

bracket):

$$|\Psi^f\rangle^+ = \langle\Psi^f| = (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots). \quad (3.13)$$

Напомним, что комплексно-сопряженные коэффициенты можно записать в виде

$$c_n^{f*} = \langle\psi_n|\Psi\rangle^* = \langle\Psi|\psi_n\rangle.$$

Нормировка вектора состояния определяется обычным правилом перемножения матриц

$$\langle\Psi^f|\Psi^f\rangle = (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots) \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ c_n^f \\ \dots \end{pmatrix} = \sum_n |c_n^f|^2 = 1. \quad (3.14)$$

Следует особо подчеркнуть, что порядок умножения кэт- и бра-векторов очень важен. В самом деле:

$$\begin{aligned} |\Psi^f\rangle\langle\Psi^f| &= \begin{pmatrix} c_1^f \\ c_2^f \\ \dots \\ c_k^f \\ \dots \end{pmatrix} (c_1^{f*} \ c_2^{f*} \ \dots c_n^{f*} \ \dots) = \\ &= \begin{pmatrix} c_1^f c_1^{f*} & c_1^f c_2^{f*} & \dots & c_1^f c_n^{f*} & \dots \\ c_2^f c_1^{f*} & c_2^f c_2^{f*} & \dots & c_2^f c_n^{f*} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_k^f c_1^{f*} & c_k^f c_2^{f*} & \dots & c_k^f c_n^{f*} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

т. е. получилась квадратная матрица, а не число, как в случае (3.14).

Представление вектора состояния $|\Psi\rangle$ в другом базисе идентично процедуре, изложенной выше. В частности, разложению (3.2) соответствует вектор состояния

$$|\Psi^g\rangle = \begin{pmatrix} c_1^g \\ c_2^g \\ \dots \\ c_m^g \\ \dots \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle \varphi_1 | \Psi \rangle \\ \langle \varphi_2 | \Psi \rangle \\ \dots \\ \langle \varphi_m | \Psi \rangle \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Связь между этими двумя представлениями определяется преобразованиями коэффициентов разложения (3.10) и (3.11). Нетрудно убедиться, что эти соотношения являются соответственно n -й и m -й строками нижеследующих матричных уравнений

$$\begin{cases} |\Psi^f\rangle = \hat{U} |\Psi^g\rangle \\ |\Psi^g\rangle = \hat{U}^+ |\Psi^f\rangle. \end{cases} \quad (3.16)$$

§ 3.3. Матричное представление операторов физических величин

До сих пор мы рассматривали операторы физических величин, которые действуют на координаты волновых функций. Действие оператора на функцию приводит к преобразованию ее в некоторую новую функцию от тех же координат. Рассмотрим сказанное на примере действия некоторого самосопряженного оператора \hat{A} на собственные функции оператора \hat{F} , использованные выше. Пусть имеем $\hat{A}\psi_n(\xi) = \Psi(\xi)$. Разложим новую функцию по полной ортонормированной системе тех же собственных функций:

$$\begin{aligned} \Psi(\xi) &= \hat{A}\psi_n(\xi) = \sum_{n'} c_{n'}^f \psi_{n'}(\xi); \\ c_{n'}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \Psi(\xi) = \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \hat{A}\psi_n(\xi) = A_{n'n}^f. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Очевидно, что введенная матрица коэффициентов $A_{n'n}^f$ полностью характеризует действие оператора на функции этого базиса:

$$\hat{A}\psi_n(\xi) = \sum_{n'} A_{n'n}^f \psi_{n'}(\xi). \quad (3.18)$$

Таким образом каждому такому оператору можно сопоставить

квадратную матрицу, матричные элементы которой вычисляются в определенном базисе. Матричное представление физических величин было введено Гайзенбергом.

Рассмотрим свойства введенных матриц. Из определения матричных элементов (3.17) имеем

$$\begin{aligned} A_{n'n}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^*(\xi) \hat{A} \psi_n(\xi) = \int d\xi \psi_n(\xi) \tilde{\hat{A}} \psi_{n'}^*(\xi); \\ A_{n'n}^{f*} &= \int d\xi \psi_n^*(\xi) \tilde{\hat{A}}^* \psi_{n'}(\xi) = \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_{n'}(\xi) = A_{nn'}^f. \end{aligned} \quad (3.19)$$

В первой строке мы использовали правило транспонирования, а во второй учли самосопряженность оператора \hat{A} . В обозначениях Дирака свойства матричных элементов самосопряженного оператора имеют вид:

$$A_{nn'}^f = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_{n'} \rangle = \langle \psi_{n'} | \hat{A} | \psi_n \rangle^*. \quad (3.19a)$$

Из этих соотношений видно, в частности, что диагональные матричные элементы самосопряженного оператора вещественны.

Обратимся к действию оператора \hat{A} на произвольную функцию $\Phi(\xi)$:

$$\hat{A}(\xi)\Phi(\xi) = \sum_{n'} b_{n'}^f \hat{A}(\xi) \psi_{n'}(\xi), \quad b_{n'}^f = \langle \psi_{n'} | \Phi \rangle. \quad (3.20)$$

Здесь мы разложили $\Phi(\xi)$ опять по собственным функциям оператора \hat{F} . Умножим (3.23) слева на $\psi_n^*(\xi)$ и проинтегрируем:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \hat{A} \Phi \rangle &= \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \Phi(\xi) = \\ &= \sum_{n'} \int d\xi \psi_n^*(\xi) \hat{A} \psi_{n'}(\xi) b_{n'}^f = \sum_n A_{nn'}^f \langle \psi_{n'} | \hat{A} \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Для вектора состояния в некотором представлении это соотношение можно представить в виде

$$| \hat{A} \Phi \rangle = \hat{A} | \Phi \rangle. \quad (3.21a)$$

Сумму всех диагональных матричных элементов матрицы называют ее *следом* и обозначают знаком Sp (от немецкого слова Spur) или Tr (от английского Trace):

$$\text{Sp } \hat{A} = \sum_n A_{nn}. \quad (3.22)$$

Напомним, что известное правило перемножения двух матриц «строка на столбец» выражается формулой:

$$(AB)_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}, \quad (3.23)$$

т.е. суммирование выполняется по внутреннему индексу матриц. Значение следа от произведения матриц не меняется при их циклической перестановке:

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{A} \hat{B} \hat{C} &= \sum_n (ABC)_{nn} = \sum_{nkm} A_{nk} B_{km} C_{mn} = \\ &= \sum_{kmn} B_{km} C_{mn} A_{nk} = \sum_k (BCA)_{kk} = \text{Sp} \hat{B} \hat{C} \hat{A}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

§ 3.4. Переход между представлениями для операторов

Возникает вопрос, как связаны между собой матрицы одного и того же оператора, но вычисленные в разных базисах. Рассмотрим преобразование матриц оператора \hat{A} при переходе между базисами собственных функций (3.3) операторов \hat{F} и \hat{G} . Матричные элементы оператора \hat{A} в базисе собственных функций оператора \hat{G} имеют вид:

$$A_{mm'}^g = \int d\xi \varphi_m^*(\xi) \hat{A} \varphi(\xi)_{m'}$$

Переход между представлениями можно получить, подставив в матричные элементы (3.21) разложение функций $\psi_n(\xi)$ по $\varphi_m(\xi)$ (3.4):

$$\begin{aligned} \psi_n(\xi) &= \sum_m U_{mn}^+ \varphi_m(\xi); \\ A_{n'n}^f &= \int d\xi \psi_{n'}^* \hat{A} \psi_n = \int d\xi \sum_m U_{mn'}^{+*} \varphi_m^* A \sum_{m'} U_{m'n}^+ \varphi_{m'} = \sum_{mm'} U_{n'm} A_{mm'}^g U_{m'n}^+. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Обратное преобразование матриц можно получить, умножив вторую строку в (3.25) на произведение $U_{l'n}^+ U_{nl}$ и просуммировав по индексам n, n' :

$$\begin{aligned} \sum_{nm'} U_{l'n'}^+ A_{n'n}^f U_{nl} &= \\ &= \sum_{nn'} \sum_{mm'} U_{l'n'}^+ U_{n'm} A_{mm'}^g U_{m'n}^+ U_{nl} = \sum_{nn'} \sum_{mm'} \delta_{l'm} A_{mm'}^g \delta_{m'l} = A_{l'l}^g. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Здесь мы воспользовались свойствами унитарного оператора \hat{U} . Преобразования (3.25) и (3.26) можно записать в краткой форме

$$\hat{A}^f = \hat{U} \hat{A}^g \hat{U}^+; \quad \hat{A}^g = \hat{U}^+ \hat{A}^f \hat{U}. \quad (3.27)$$

Нетрудно убедиться, что след матрицы не зависит от представления:

$$\text{Sp} \hat{A}^f = \text{Sp} \hat{U} \hat{A}^g \hat{U}^+ = \text{Sp} \hat{A}^g \hat{U}^+ \hat{U} = \text{Sp} \hat{A}^g.$$

Здесь мы использовали свойство следа произведения матриц (3.24) и унитарность матрицы \hat{U} .

§ 3.5. Базис собственных функций операторов с непрерывным спектром

Понятия вектора состояния и матрицы были введены выше на основе базиса собственных функций операторов с дискретным спектром. Эти понятия могут быть обобщены также на базисы собственных функций операторов с непрерывным спектром. В этом случае число компонент векторов состояния и размерность матриц становятся бесконечными. Все формулы для перехода между разными представлениями сохраняются, но суммы по дискретным индексам заменяются соответствующими интегралами.

Важным примером являются операторы координаты и импульса. Для простоты выкладок будем рассматривать одномерное пространство. Приведем снова правила действия этих операторов на координатную волновую функцию:

$$\begin{aligned} \hat{x} \psi(x) &= x \psi(x) \\ \hat{p}_x \psi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Рассмотрим применение формул предыдущих разделов этой главы при замене операторов $\hat{F} \rightarrow \hat{x}$, $\hat{G} \rightarrow \hat{p}_x$. Уравнения на собственные функции и собственные значения этих операторов имеют вид

$$\begin{aligned}\hat{x}\psi_{x_0}(x) &= x_0\psi_{x_0}(x) \\ \hat{p}_x\varphi_p(x) &= p\varphi_p(x).\end{aligned}\tag{3.29}$$

Решение первого уравнения можно получить на основе следующих соотношений:

$$\begin{aligned}(x - x_0)\psi_{x_0}(x) &= 0, & (x - x_0)\delta(x - x_0) &= 0; \\ \psi_{x_0}(x) &= \delta(x - x_0).\end{aligned}\tag{3.30}$$

Первое из них есть разность соответствующих строк (3.28) и (3.29), второе является одним из свойств δ -функции; вторая строка является искомым решением. Собственная функция оператора импульса, нормированная на δ -функцию, известна (§1.9):

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right).\tag{3.31}$$

Рассмотрим последовательно координатное и импульсное представления для вектора состояния и матрицы оператора.

а) **Координатное представление.** Разложение произвольной функции по собственным функциям оператора координаты согласно (3.1) имеет вид:

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= \int dx_0 c_{x_0}^x \psi_{x_0}(x), \\ c_{x_0}^x &= \int dx \psi_{x_0}^*(x) \Psi(x) = \int dx \delta(x - x_0) \Psi(x) = \Psi(x_0) \equiv \langle \psi_{x_0} | \Psi \rangle.\end{aligned}\tag{3.32}$$

Как и ожидалось, компонентами вектора состояния в координатном представлении является сама волновая функция $\langle x | \Psi \rangle \equiv \Psi(x)$.

Матрица оператора $\hat{A}(x)$ в координатном представлении записывается как

$$A_{x_0 x'_0} = \langle \psi_{x_0} | \hat{A} | \psi_{x'_0} \rangle = \int dx \delta(x - x_0) \hat{A}(x) \delta(x - x'_0) = \hat{A}(x_0) \delta(x_0 - x'_0).\tag{3.33}$$

Следовательно, матрица оператора координаты равна

$$(\hat{x})_{x_0 x'_0} = x_0 \delta(x_0 - x'_0).\tag{3.34}$$

Аналогично получаем для матрицы импульса:

$$(\hat{p}_x)_{x_0 x'_0} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} \delta(x_0 - x'_0). \quad (3.35)$$

б) **Импульсное представление.** Подобно вектору состояния в координатном представлении, компоненты вектора состояния в импульсном представлении равны $\langle p | \Psi \rangle \equiv \Psi(p)$

Матрица произвольного оператора $\hat{A}(x)$ в импульсном представлении есть

$$A_{pp'} = \int dx \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-ipx/\hbar} \hat{A}(x) e^{+ip'x/\hbar}. \quad (3.36)$$

1. Рассмотрим случай $\hat{A}(x) = \hat{x}$.

$$\begin{aligned} \langle p | \hat{x} | p' \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} x e^{+ip'x/\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p'} e^{+ip'x/\hbar} = \\ &= \frac{-i}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p'} \int dx e^{ix(p'-p)/\hbar} = \frac{-i}{2\pi} \frac{\partial}{\partial p'} \cdot 2\pi \delta\left(\frac{p'-p}{\hbar}\right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p'-p). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Подействовав оператором координаты на произвольную функцию $\langle p | \Psi \rangle$ и интегрируя результат по частям с учетом (3.37), получаем:

$$\begin{aligned} \hat{x}^p \Psi(p) &= \langle p | x \Psi \rangle = \int dp' \langle p | \hat{x} | p' \rangle \langle p' | \Psi \rangle = \\ &= -i\hbar \int dp' \langle p' | \Psi \rangle \frac{\partial}{\partial p'} \delta(p'-p) = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \langle p | \Psi \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \Psi(p); \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\hat{x}^p = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}.$$

2. Рассмотрим теперь $\hat{A}(x) = \hat{p}(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

$$\begin{aligned} \langle p | \hat{p}_x | p' \rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) e^{+ip'x/\hbar} = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-i(p'-p)x/\hbar} p' = \frac{1}{2\pi\hbar} 2\pi p' \delta\left(\frac{p'-p}{\hbar}\right) = p' \delta(p'-p). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Действуя далее подобно (3.38), получаем:

$$\begin{aligned}\hat{p}_x^p \Psi(p) &= \int dp' \langle p | \hat{p}_x | p' \rangle \langle p' | \Psi \rangle = \\ &= \int dp' p' \delta(p' - p) \langle p' | \Psi \rangle = p \Psi(p).\end{aligned}\quad (3.40)$$

Таким образом, действие оператора импульса на волновую функцию в импульсном представлении заключается в умножении на ее аргумент.

§ 3.6. Матрица плотности

а) **Чистые состояния.** Состояние квантовой системы, описываемое произвольной волновой функцией (3.1) называют *чистым состоянием*, в отличие от смешанного состояния, которое будет рассмотрено позже. Для описания единым способом обоих типов состояний удобно ввести *матрицу плотности* $\hat{\rho}$. Для удобства приведем разложение произвольной функции по некоторому базису (3.1) снова, опустив для краткости указание на конкретный базис:

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n \psi_n(\xi) .$$

Матричные элементы $\hat{\rho}$ определим следующим равенством:

$$\rho_{nk} = c_k^* c_n . \quad (3.41)$$

Среднее значение оператора \hat{A} можно выразить через введенную матрицу плотности:

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle &= \int d\xi \Psi^*(\xi) \hat{A} \Psi(\xi) = \sum_{kn} \int d\xi c_k^* \psi_k^*(\xi) \hat{A} c_n \psi_n(\xi) = \\ &= \sum_{kn} \rho_{nk} A_{kn} = \sum_n (\hat{\rho} \hat{A})_{nn} = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}.\end{aligned}\quad (3.42)$$

Очевидно, что матрица плотности имеет нормировку:

$$\text{Sp} \hat{\rho} = \sum_n c_n^* c_n = 1. \quad (3.43)$$

Рассмотрим матричный элемент квадрата матрицы плотности.

$$\begin{aligned}(\hat{\rho}^2)_{nk} &= \sum_m \rho_{nm} \rho_{mk} = \sum_m c_m^* c_n c_k^* c_m = c_k^* c_n \sum_m |c_m|^2 = c_k^* c_n = \rho_{nk}; \\ \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho}.\end{aligned}\quad (3.44)$$

Таким образом, квадрат матрицы плотности оказался равным самой

матрице плотности. Это является признаком *чистого состояния*.

б) **Смешанные состояния.** Пусть имеется статистический ансамбль из N подсистем, каждая из которых с вероятностью W_k находится в квантовом состоянии ψ_k ($\sum_k W_k = 1$). В этом случае среднее от некоторой физической величины равно

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_k W_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \sum_k W_k \text{Sp} \hat{\rho}^{(k)} \hat{A} = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}; \\ \hat{\rho} &= \sum_k W_k \hat{\rho}^{(k)}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Здесь $\hat{\rho}^{(k)}$ означает матрицу плотности подсистемы в квантовом состоянии ψ_k и соответствует чистому состоянию. Матрица плотности $\hat{\rho}$ относится ко всему ансамблю и описывает *смешанное состояние*. Нетрудно убедиться, что она не удовлетворяет критерию (3.44). Покажем это на примере $N = 2$.

Пусть

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \hat{\rho}_1 W_1 + \hat{\rho}_2 W_2; \\ W_1 + W_2 &= 1, \quad \hat{\rho}_1^2 = \hat{\rho}_1, \quad \hat{\rho}_2^2 = \hat{\rho}_2. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho}_1^2 W_1^2 + \hat{\rho}_2^2 W_2^2 + W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_2 \hat{\rho}_1) = \\ &= \hat{\rho}_1 W_1^2 + \hat{\rho}_2 W_2^2 + W_1 W_2 [\rho_1 + \rho_2 - (\rho_1 - \rho_2)^2] = \\ &= \hat{\rho}_1 W_1 (W_1 + W_2) + \hat{\rho}_2 W_2 (W_2 + W_1) - W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)^2 = \\ &= \hat{\rho} - W_1 W_2 (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)^2 \neq \hat{\rho}. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Рассмотрим важный случай, когда каждая подсистема находится в состоянии с определенной энергией, т.е. $\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k$. В термодинамическом равновесии при температуре T вероятности W_k будут определяться энергией E_k :

$$W_k = \frac{1}{Z} e^{-E_k/kT}; \quad Z = \sum_k e^{-E_k/kT}. \quad (3.48)$$

Тогда для среднего значения физической величины \hat{A} будем иметь:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_k e^{-E_k/k_B T} \text{Sp} \hat{\rho}^{(k)} \hat{A} = \frac{1}{Z} \sum_k e^{-E_k/k_B T} \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle = \\
&= \frac{1}{Z} \sum_k \langle \psi_k | e^{-\hat{H}/k_B T} \hat{A} | \psi_k \rangle = \text{Sp} \hat{\rho} \hat{A}; \quad \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/k_B T}.
\end{aligned} \tag{3.49}$$

в) Зависимость матрицы плотности от времени. Согласно (3.45) элементы матрицы плотности с учетом зависимости от времени в общем случае определяются уравнением

$$\rho_{nn'}(t) = \sum_k W_k \rho_{nn'}^{(k)}(t) = \sum_k W_k c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t). \tag{3.50}$$

Продифференцировав это уравнение по времени, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nn'}(t) = \sum_k W_k \left\{ \frac{\partial c_n^{(k)}(t)}{\partial t} c_{n'}^{*(k)}(t) + c_n^{(k)}(t) \frac{\partial c_{n'}^{*(k)}(t)}{\partial t} \right\}. \tag{3.51}$$

Если матрица плотности определена коэффициентами разложения волновой функции по стационарным состояниям, то зависимость этих коэффициентов от времени известна. Согласно (2.15) имеем:

$$c_n^{(k)}(t) = c_n^{(k)} e^{-iE_n t/\hbar}$$

Подставив эту зависимость от времени в (3.51), получаем:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nn'}(t) &= \sum_k W_k \left\{ E_n c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t) - c_n^{(k)}(t) c_{n'}^{*(k)}(t) E_{n'} \right\} = \\
&= \sum_k W_k \left\{ \langle n | \hat{H} \hat{\rho}^{(k)}(t) | n' \rangle - \langle n | \hat{\rho}^{(k)}(t) \hat{H} | n' \rangle \right\} = \\
&= \langle n | \hat{H} \hat{\rho}(t) | n' \rangle - \langle n | \hat{\rho}(t) \hat{H} | n' \rangle.
\end{aligned} \tag{3.52}$$

В операторном виде это уравнение можно записать как

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} &= \{ \hat{H} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{H} \} = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]; \\
\hat{\rho}(t) &= e^{-i\hat{H}t/\hbar} \hat{\rho}(0) e^{i\hat{H}t/\hbar}.
\end{aligned} \tag{3.53}$$

§ 3.7. Представление Гайзенберга

До сих пор мы считали, что эволюция во времени измеряемых физических величин определяется изменением волновой функции в

соответствии с волновым уравнением Шредингера (если, конечно, гамильтониан явно не зависит от времени).

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t).$$

Однако, можно развить другой подход. Попробуем найти волновую функцию $\Psi(\mathbf{r}, t)$ по ее значению в некоторый момент времени t_0 с помощью некоторого оператора $\hat{U}(t, t_0)$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{r}, t_0). \quad (3.54)$$

Подставим в уравнение Шредингера:

$$\begin{aligned} i\hbar \left\{ \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t_0) \right\} &= \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{r}, t_0); \\ \left\{ i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} - \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t_0) &= 0. \end{aligned} \quad (3.55)$$

При произвольном $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$ получаем уравнение для $U(t, t_0)$ (в дальнейшем положим $t_0 = 0$)

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}(t). \quad (3.56)$$

Формальное решение этого уравнения имеет вид

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right). \quad (3.57)$$

Таким образом зависимость волновой функции в представлении Шредингера определяется полностью введенным оператором $\hat{U}(t)$

$$\Psi_{II}(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \Psi_I(\mathbf{r}, 0). \quad (3.58)$$

Здесь введена волновая функция в гайзенберговском представлении $\Psi_I(\mathbf{r}, 0)$, которая от времени не зависит. Очевидно, что $\hat{U}(t)$ является унитарным оператором (учитываем самосопряженность гамильтониана)

$$U^+ = e^{i\hat{H}t/\hbar}; \quad \hat{U}^+ \hat{U} = 1. \quad (3.59)$$

Любой оператор в гайзенберговском представлении записывается согласно общей теории:

$$\begin{aligned}\hat{A}_\Gamma(t) &= U^+(t)\hat{A}_{\text{Шр}}\hat{U}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}_{\text{Шр}}e^{-i\hat{H}t/\hbar}; \\ i\hbar\frac{\partial\hat{A}_\Gamma(t)}{\partial t} &= -\hat{H}e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}_{\text{Шр}}e^{-i\hat{H}t/\hbar} + \\ &+ e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}_{\text{Шр}}e^{-i\hat{H}t/\hbar}\hat{H} = [\hat{A}_\Gamma(t), \hat{H}].\end{aligned}\tag{3.60}$$

Отсюда следует, что операторы в гайзенберговском представлении зависят от времени в отличие от оператора производной по времени в представлении Шредингера: там этот оператор от времени не зависит. Таким образом волновые функции в гайзенберговском представлении от времени не зависят, эта зависимость переносится на операторы (аналогично описанию временной эволюции состояния объекта в движущейся системе координат).

4. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 4.1 Разделение переменных

Если потенциальная энергия частицы, движущейся в трехмерном пространстве, зависит только от одной координаты (например, x), то уравнение Шредингера сводится к одномерному движению.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial z^2} \right] + [U(x) - E] \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.1)$$

В этом случае возможно разделение переменных:

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x)\varphi(y, z). \quad (4.2)$$

Уравнение (4.1) тогда можно привести к виду

$$\begin{aligned} \psi''_{xx}(x)\varphi(y, z) + \psi(x) [\varphi''_{yy}(y, z) + \varphi''_{zz}(y, z)] + \\ + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x)\varphi(y, z) = 0. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Поделим это уравнение на $\psi(x)\varphi(y, z)$ и перенесем в правую часть уравнения выражение, не зависящее от координаты x .

$$\frac{\psi''_{xx}(x)}{\psi(x)} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] = -\frac{\varphi''_{yy}(y, z) + \varphi''_{zz}(y, z)}{\varphi(y, z)} = \text{const}. \quad (4.4)$$

В результате оказалось, что левая часть уравнения зависит только от x , а правая – только от y, z . Равенство возможно только в случае, если обе части являются константой. Приравняв поочередно обе части уравнения этой константе, получаем два уравнения:

$$-\varphi''_{yy}(y, z) - \varphi''_{zz}(y, z) = \text{const} \cdot \varphi(y, z), \quad (4.5)$$

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E_1 - U(x)] \psi(x) = 0. \quad (4.6)$$

Первое уравнение описывает свободное движение, а второе - одномерное движение в поле с потенциальной энергией $U(x)$.

К таким же одномерным движениям сводится задача о частице с потенциальной энергией $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$.

§ 4.2 Частица в одномерной потенциальной яме

Рассмотрим движение частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме. Потенциальная энергия такова:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ \infty, & x \leq 0, x \geq a \end{cases} \quad (4.7)$$

Поскольку частица заключена между бесконечно высокими стенками, то $\psi(x) = 0$ при $x \leq 0$ и $x \geq a$. В области $0 < x < a$ она движется свободно

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0. \quad (4.8)$$

Обозначив $k^2 = 2mE / \hbar^2$, получаем

$$\psi'' + k^2 \psi = 0.$$

С математической точки зрения мы имеем дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами. Общее решение имеет вид:

$$\Psi(x) = A e^{r_1 x} + B e^{r_2 x}. \quad (4.9)$$

где r_1 и r_2 - корни характеристического уравнения $k^2 + r^2 = 0$: $r_1 = +ik$, $r_2 = -ik$. Коэффициенты A и B находим из граничных условий.

Граничные условия слева: $A + B = 0$, справа: $A e^{ika} + B e^{-ika} = 0$. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} A = -B, \quad A(e^{ika} - e^{-ika}) &= A 2i \sin ka = 0; \\ k_n = \pi n / a, \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad \Psi_n(x) &= 2iA \sin k_n x. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь $n \neq 0$, т.к. это означало бы отсутствие частицы ($\Psi(x) \equiv 0$). Энергетический спектр оказался дискретным, что характерно для финитного движения.

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2. \quad (4.11)$$

Обсудим, насколько важна дискретность? Для этого заметим

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{2n + 1}{n^2} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (4.12)$$

Таким образом, дискретность несущественна при больших квантовых числах $n \rightarrow \infty$. Нормировка функции определяет неизвестную пока константу A .

$$\int |\psi_n(x)|^2 dx = 4|A|^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{\pi n}{a} x = 2|A|^2 a = 1; \quad |A| = \sqrt{\frac{1}{2a}}. \quad (4.13)$$

Плотность вероятности найти частицу в точке x равна

$$|\psi_n(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{\pi n}{a} x. \quad (4.14)$$

Выводы:

- а) Возникло квантование энергии E_n ;
- б) Даже в основном состоянии с $n = 0$ нет покоя;
- в) Дискретность особо важна при малых n и a ;
- г) При $n \rightarrow \infty$ квантование несущественно.

§ 4.3 Линейный гармонический осциллятор

Потенциальная энергия многих физических систем обладает минимумом в некоторой точке пространства. Разлагая ее в ряд вблизи этой точки (для одномерного движения) получаем:

$$U = U(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots$$

Здесь x – отклонение от положения равновесия (линейный член

отсутствует вследствие условия $\partial U / \partial x|_0 = 0$). Из классической механики известно, что при малых отклонениях от равновесия частица совершает гармонические колебания вблизи положения равновесия. Решим эту задачу на основе квантовой механики, сохранив в разложении только первых два члена. Будем отсчитывать энергию от значения $U(0)$, тогда потенциальную энергию можно привести к виду

$$U(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x^2 = \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

Уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2. \quad (4.15)$$

Перейдем к безразмерным величинам

$$\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}; \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (4.16)$$

Тогда для (4.15) получаем

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon \right) \Psi(\xi) = 0. \quad (4.17)$$

Исследуем сначала $\Psi(\xi)$ при $\xi \rightarrow \infty$. Опуская ε по сравнению с ξ^2 , имеем

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 \right) \Psi_\infty(\xi) = 0. \quad (4.18)$$

Решением этого уравнения является функция $\Psi_\infty(\xi) = \exp(\pm \xi^2 / 2)$.

Проверка:

$$\Psi'_\infty = \pm \xi \exp\left(\pm \frac{\xi^2}{2}\right); \quad \Psi''_\infty \approx \xi^2 \exp\left(\pm \frac{\xi^2}{2}\right), \quad \xi \rightarrow \infty.$$

Очевидно, что уравнение (4.18) удовлетворяется. Поскольку $\Psi_\infty(\xi)$ должна быть конечной, то физический смысл имеет только функция,

убывающая при $\xi \rightarrow \infty$: $\exp(-\xi^2/2)$. Таким образом решение можно искать в виде

$$\Psi(\xi) = \varphi(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right). \quad (4.19)$$

Подставим в уравнение:

$$\begin{aligned} \Psi' &= (\varphi' - \varphi \xi) \exp(\dots), \\ \Psi'' &= (\varphi'' - 2\xi \varphi' - \varphi + \varphi \xi^2) \exp(\dots); \\ \varphi'' - 2\xi \varphi' + (\varepsilon - 1)\varphi &= 0. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Ищем решение уравнения (4.20) в виде полинома, который должен быть конечным для обеспечения правильного поведения функции (4.19) при $\xi \rightarrow \infty$:

$$\varphi(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k. \quad (4.21)$$

Подстановка (4.21) в уравнение (4.20) дает

$$\sum_k^n \left\{ k(k-1)\xi^{k-2} - 2k\xi^k + (\varepsilon - 1)\xi^k \right\} a_k = 0.$$

Приравняв нулю общий коэффициент при степени ξ^k , получаем:

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + (\varepsilon - 1)a_k = 0;$$

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

Конечность полинома требует $a_{n+2} = 0$ при $a_n \neq 0$. Отсюда получаем $\varepsilon_n = (2n+1)$ или

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\varepsilon_n \hbar \omega}{2} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad n \geq 0; \\ \Psi_n(\xi) &= C_n e^{-\xi^2/2} \varphi_n(\xi), \end{aligned} \quad (4.22)$$

где $\varphi_n(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + 2n \right\} \varphi_n(\xi) = 0. \quad (4.23)$$

Конечные при конечных ξ решения (4.23) существуют только при целых n и являются полиномами Эрмита, которые определяются формулой

$$\varphi_n(\xi) = H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (4.24)$$

Нормированная собственная функция равна

$$\Psi_n(\xi) = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad C_n = \left(\sqrt{\pi n!} 2^n \right)^{-1/2}. \quad (4.25)$$

Таким образом, имеем дискретный энергетический спектр, движение финитно.

Основное состояние: ($n = 0$)

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\hbar\omega}{2}; \quad H_0 = 1, \quad C_0 = (\pi)^{-1/4}; \\ \Psi_0(\xi) &= \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}, \quad \Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-x^2 m\omega/2\hbar}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Функции, относящиеся к разным n - ортогональны

$$\int d\xi \Psi_m(\xi) \Psi_n(\xi) = \delta_{mn}. \quad (4.27)$$

Матричные элементы координаты осциллятора равны

$$\xi_{mn} = \langle m | \xi | n \rangle = \int d\xi \Psi_m(\xi) \xi \Psi_n(\xi). \quad (4.28)$$

Вычисление интеграла в (4.28) облегчается существованием рекуррентных соотношений между собственными функциями $\Psi_n(\xi)$.

Согласно (4.24) для полиномов Эрмита имеем:

$$\begin{aligned} H'_n &= (-1)^n 2\xi e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} + (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}} e^{-\xi^2} = 2\xi H_n - H_{n+1}; \\ H''_n &= 2H_n + 2\xi H'_n - H'_{n+1}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Подставив эти соотношения в уравнение (4.23) и используя (4.29), получаем:

$$\begin{aligned}
H'_{n+1} &= 2(n+1)H_n, & H'_n &= 2nH_{n-1}; \\
\xi H_n &= nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1}.
\end{aligned}
\tag{4.30}$$

Учитывая второе из этих равенств, запишем соотношение для нормированной волновой функции осциллятора:

$$\begin{aligned}
\xi \Psi_n &= c_n e^{-\xi^2/2} \xi H_n = \left(\sqrt{\pi} 2^n n! \right)^{-1/2} \left(nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1} \right) e^{-\xi^2/2} = \\
&= \left\{ \sqrt{\frac{n}{2}} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)!}} H_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)!}} H_{n+1} \right\} e^{-\xi^2/2} = \\
&= \sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1}.
\end{aligned}
\tag{4.31}$$

Используя это выражение и ортонормировку собственных функций, получаем немедленно из определения матричного элемента (4.28):

$$\begin{aligned}
\langle n+1 | \xi | n \rangle &= \int d\xi \Psi_{n+1} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1} \right) = \sqrt{\frac{n+1}{2}}; \\
\langle n-1 | \xi | n \rangle &= \int d\xi \Psi_{n-1} \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \Psi_{n+1} \right) = \sqrt{\frac{n}{2}}.
\end{aligned}
\tag{4.32}$$

Вернувшись к координатам с обычной размерностью, имеем:

$$\langle n | \hat{x} | n+1 \rangle = \langle n+1 | \hat{x} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{2m\omega}}.
\tag{4.33}$$

§ 4.4 Движение частицы в поле потенциального барьера

Рассмотрим случай барьера конечной высоты:

$$\begin{aligned}
U(x) &= 0 & \text{для } x < 0 & \quad (1), \\
U(x) &= U_0 & \text{для } x \geq 0 & \quad (2).
\end{aligned}
\tag{4.34}$$

Стационарные уравнения Шредингера для первой и второй областей аналогичны:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\psi_1(x)}{dx^2} + k_1^2\psi_1(x) &= 0, & k_1^2 &= \frac{2mE}{\hbar^2}; \\ \frac{d^2\psi_2(x)}{dx^2} + k_2^2\psi_2(x) &= 0, & k_2^2 &= \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}.\end{aligned}\tag{4.35}$$

Общий вид решений дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами следующий:

$$\begin{aligned}\psi_1(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}; \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}.\end{aligned}\tag{4.36}$$

Здесь k_1 и k_2 являются волновыми векторами соответствующих волн в первой и второй областях. Слагаемые с коэффициентами A описывают движение частиц слева направо, а с коэффициентами B - справа налево. Зададим поток частиц слева:

$$J_0 = \frac{i\hbar}{2m} (\psi_1 \nabla \psi_1^* - \psi_1^* \nabla \psi_1) = \frac{\hbar k_1}{m} |A_1|^2.\tag{4.37}$$

Пусть J_0 будет таково, что $A_1 = 1$. Остальные постоянные получаем из условия непрерывности волновой функции и ее производной на границе областей при $x = 0$:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0).\tag{4.38}$$

Из физических соображений можно положить $B_2 = 0$, т.к. в области 2 нет отраженной волны. Подставляя (4.36) в (4.38), получаем

$$\begin{aligned}1 + B_1 &= A_2, \\ k_1(1 - B_1) &= k_2 A_2; \\ B_1 &= \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \quad A_2 = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.\end{aligned}\tag{4.39}$$

а) Если $E > U_0$, то k_1 и k_2 - вещественны. Так как $B_1 \neq 0$, то имеется отраженная волна в отличие от классической механики. Потоки прошедших барьер и отраженных частиц соответственно равны:

$$J_D = \frac{\hbar k_2}{m} |A_2|^2, \quad J_R = \frac{\hbar k_1}{m} |B_1|^2.\tag{4.40}$$

Введем коэффициенты прохождения потоков частиц D и их отражения R соответственно:

$$D = \frac{J_D}{J_0} = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}, \quad R = \frac{J_R}{J_0} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2. \quad (4.41)$$

Очевидно, что $R + D = 1$. Это выражает закон сохранения числа частиц.

б) Пусть теперь $E < U_0$. Очевидно, что в этом случае волновой вектор k_2 оказывается чисто мнимым. Обозначим его через $k_2 = i\kappa$, где κ вещественно. Из уравнений (4.39) получаем:

$$B_1 = \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa}; \quad R = \left| \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa} \right|^2 = 1. \quad (4.42)$$

Таким образом, поток частиц полностью отражается. Очевидно, что $D = 1 - R = 0$. Отраженная волна имеет вид:

$$\psi_R(x) = \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa} e^{-ik_1x} = e^{-i(k_1x - \delta)}; \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{2k_1\kappa}{k_1^2 - \kappa^2} \quad (4.43)$$

В отраженной волне произошел лишь сдвиг фазы. Хотя отражение полное, тем не менее, частицы проникают отчасти в «запретную» область перед своим отражением. Амплитуда вероятности нахождения частицы в этой области является затухающей функцией расстояния от границы «запретной» области:

$$\psi_2(x) = \frac{2k_1}{k_2 + i\kappa} e^{-\kappa x}. \quad (4.44)$$

Этот результат говорит о том, что если бы барьер был конечной ширины, то часть частиц проникла бы за барьер - туннельный эффект.

§ 4.4. Туннельный эффект

Рассмотрим проникновение частиц сквозь барьер на примере движения частицы в поле δ -образного потенциала: $U(x) = U_{eff}\delta(x)$.

Константа U_{eff} имеет размерность произведения энергии на длину и

характеризует эффективность барьера. Стационарное уравнение Шредингера принимает вид

$$-\psi'' + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} \delta(x)\psi(x) = k^2\psi(x); \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (4.45)$$

Общее решение запишем аналогично (4.36):

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_2(x) &= A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Поток частиц падает на барьер снова слева, для простоты положим $A_1 = 1$. Коэффициент $B_2 = 0$, поскольку справа от барьера нет потока отраженных частиц. Непрерывность волновой функции в точке $x = 0$ дает:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); \quad 1 + B_1 = A_2. \quad (4.47)$$

Проинтегрируем уравнение (4.45) в пределах $(-\varepsilon \leq x \leq \varepsilon)$, $\varepsilon \rightarrow +0$:

$$\psi_1'(-0) - \psi_2'(+0) + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} \psi(0) = 0. \quad (4.48)$$

Интеграл от правой части обратился в нуль после предельного перехода $\varepsilon \rightarrow +0$. После подстановки сюда выражений (4.46) получаем:

$$ik - B_1 ik - ikA_2 + \frac{2mU_{eff}}{\hbar^2} A_2 = 0. \quad (4.49)$$

Это уравнение совместно с (4.47) дают

$$A_2 = \frac{-ik\hbar^2}{-ik\hbar^2 + mU_{eff}}; \quad B_1 = \frac{-mU_{eff}}{-ik\hbar^2 + mU_{eff}}. \quad (4.50)$$

Отсюда для коэффициентов прохождения и отражения получаем:

$$\begin{aligned}
 D &= |A_2|^2 = \frac{(k\hbar^2)^2}{(k\hbar^2)^2 + (mU_{eff})^2}; \\
 R &= |B_1|^2 = \frac{(mU_{eff})^2}{(k\hbar^2)^2 + (mU_{eff})^2}.
 \end{aligned}
 \tag{4.51}$$

Как и следовало ожидать, закон сохранения частиц выполняется: $D + R = 1$. Очевидно, что туннелирование частиц сквозь барьер является чисто квантовым эффектом (коэффициент прохождения сквозь барьер D обращается в нуль при равенстве нулю постоянной Планка). Согласно формуле (4.51) коэффициент прохождения существенно уменьшается при увеличении массы частицы. Например, при сравнительно малых скоростях, когда выполняется условие $k\hbar^2 \ll mU_{eff}$, замена электрона на протон при тех же остальных параметрах приводит к уменьшению прозрачности барьера более, чем в $3 \cdot 10^6$ раз.

5. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПОЛЕ ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИЛ

§ 5.1. Разделение переменных

Развитый выше аппарат квантовой механики позволяет приступить к изучению свойств реальных систем. Важным случаем является движение в поле сил, обладающих центральной симметрией. К таким системам относится, например, атом водорода. Один электрон движется в электрическом поле положительно заряженного ядра, потенциальная энергия имеет вид $U(\mathbf{r}) = -e^2/r$ и обладает шаровой симметрией. В более общем случае мы имеем дело с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r), \quad (5.1)$$

где $U(\mathbf{r})$ зависит только от модуля радиуса вектора: $U(\mathbf{r}) = U(r)$, т.е. гамильтониан инвариантен относительно поворотов на любой угол вокруг любой оси, проходящей через начало координат. Это означает, что кроме энергии интегралами движения являются момент количества движения и его квадрат, что выражается коммутаторами

$$\hat{H}\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}}\hat{H} = 0 \quad \text{и} \quad \hat{H}\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2\hat{H} = 0. \quad (5.2)$$

Мы будем искать решения стационарного уравнения Шредингера, соответствующее состояниям с заданными значениями этих трех величин. Это уравнение запишем в следующем виде:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E - U(r) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (5.3)$$

При сферической симметрии удобно записать оператор Лапласа в сферической системе координат $x, y, z \rightarrow r, \theta, \varphi$. Вводя обычные соотношения

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

получим, вычислив соответствующие производные:

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}. \quad (5.4)$$

Здесь введен оператор $\Delta_{\theta, \varphi}$, зависящий только от угловых переменных

$$\Delta_{\theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (5.5)$$

Таким образом стационарное уравнение Шредингера можно записать как

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (5.6)$$

Это уравнение допускает разделение переменных, решение можно искать в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (5.7)$$

Подставим это в уравнение (5.6) и перенесем в правую часть выражение с оператором $\Delta_{\theta, \varphi}$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} RY = -\Delta_{\theta, \varphi} RY. \quad (5.8)$$

Поделив на RY , замечаем, что слева исчезла функция Y , а справа – R :

$$\frac{1}{R(r)} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} R(r) = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi). \quad (5.9)$$

Левая часть уравнения зависит только от r , а правая – только угловых переменных θ, φ . Это значит, что каждая из них является величиной постоянной, которую обозначим через λ . В результате мы получаем два уравнения

$$\begin{aligned} -\Delta_{\varphi, \theta} Y(\theta, \varphi) &= \lambda Y(\theta, \varphi); \\ \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} R(r) &= \lambda R(r). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Займемся вначале решением уравнения для угловых переменных. Очевидно, что оно одинаково для любой зависимости $U(r)$.

§ 5.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента и его квадрата

Оператор момента в квантовой теории имеет тот же вид, что и в классической механике, если координату и импульс заменить на соответствующие операторы:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}} &= [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}], \quad \hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2; \\ \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Введем безразмерный оператор момента $\hat{\mathbf{I}}$: $\hat{\mathbf{L}} = \hbar\hat{\mathbf{I}}$. Простое вычисление дает следующие коммутационные соотношения для операторов момента $\hat{\mathbf{I}}$.

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hat{l}_y; \\ [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_x] &= [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_y] = [\hat{\mathbf{I}}^2, \hat{l}_z] = 0. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Для дальнейшего будет полезно привести коммутационные соотношения для линейных комбинаций момента $\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_-, \hat{l}_z] &= \hat{l}_-, \quad [\hat{l}_+, \hat{l}_z] = -\hat{l}_+, \quad [\hat{l}_+, \hat{l}_-] = 2\hat{l}_z; \\ \hat{\mathbf{I}}^2 &= \hat{l}_+ \hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z = \hat{l}_- \hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Коммутативность квадрата полного момента со всеми операторами компонент момента означает, что он может иметь общую систему собственных функций с любой из компонент. В сферической системе координат выражения, соответствующие (5.11) приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y &= \hat{l}_{\pm} = e^{\pm i\varphi} i \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_z &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi}; \\ \hat{\mathbf{I}}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Отсюда видно, что угловая часть оператора Лапласа (5.5) совпадает с оператором квадрата момента импульса.

Перейдем к непосредственному вычислению собственных функций и собственных значений оператора момента и его квадрата. Итак, согласно (5.10) имеем уравнение:

$$\begin{aligned} \hat{I}^2 Y(\theta, \varphi) &= -\Delta_{\theta, \varphi} Y(\theta, \varphi) = \\ &= -\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (5.15)$$

Очевидно, что оно также допускает разделение переменных:

$$Y(\theta, \varphi) = X(\theta)Z(\varphi). \quad (5.16)$$

Выполним действия, подобные разделению переменных в (5.8):

$$-\frac{1}{Z(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Z(\varphi) = \frac{1}{X(\theta)} \left\{ \lambda \sin^2 \theta + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} X(\theta). \quad (5.17)$$

Снова левая и правая части уравнения должны быть равны константе (которую обозначим через m^2), поскольку они являются функциями разных переменных θ и φ . Левая часть уравнения дает

$$-\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Z(\varphi) = \hat{l}_z^2 Z(\varphi) = m^2 Z(\varphi). \quad (5.18)$$

Это означает, что нужно найти решение уравнения на собственные функции и собственные значения оператора \hat{l}_z .

$$\hat{l}_z Z(\varphi) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} Z(\varphi) = m Z(\varphi). \quad (5.19)$$

Решение этого уравнения очевидно: $Z(\varphi) = C \exp(im\varphi)$. Поскольку φ - циклическая переменная, условие однозначности решения имеет вид $Z(\varphi + 2\pi) = Z(\varphi)$. Отсюда следует:

$$e^{il_z(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}, \quad e^{i2\pi m} = 1; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2... \quad (5.20)$$

Константу C получаем из условия нормировки функции $Z(\varphi)$.

$$\int_0^{2\pi} d\varphi |Z(\varphi)|^2 = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 1, \quad |C| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}; \quad (5.21)$$

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

Нетрудно убедиться, что эти функции ортонормированы

$$\int_0^{2\pi} Z_m^*(\varphi) Z_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'}. \quad (5.22)$$

Перейдем к оставшемуся уравнению для $X(\theta)$:

$$\frac{1}{X(\theta)} \left\{ \lambda \sin^2 \theta + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} X(\theta) = m^2. \quad (5.23)$$

Учитывая, что константа m^2 стала теперь известной, перепишем (5.23) в следующем виде:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \lambda \right\} X(\theta) = 0. \quad (5.24)$$

Это уравнение известно в теории шаровых функций. Оно имеет решения, удовлетворяющие условиям конечности и однозначности при $\lambda = l(l+1)$, где l - целое число и $l \geq |m|$. Решениями являются присоединенные полиномы Лежандра $X(\theta) = \text{const} \cdot P_l^m(\cos \theta)$, определяемые выражением:

$$P_l^m(u) = \sqrt{(1-u^2)^m} \frac{d^m}{du^m} P_l(u); \quad (-1 \leq u \leq 1),$$

где $P_l(u)$ - обычные полиномы Лежандра.

В результате решениями уравнения Шредингера для угловых переменных являются с точностью до множителя произведения $P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$, называемые *сферическими функциями*. С учетом нормировки имеем для $m \geq 0$:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (m \geq 0). \quad (5.25a)$$

Сферические функции для $m < 0$ определяются соотношением:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^{-m}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (m < 0). \quad (5.256)$$

Эти функции ортонормированны

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (5.26)$$

Таким образом, собственные функции оператора момента импульса и его квадрата оказываются с математической точки зрения сферическими функциями.

§ 5.3 Матричные элементы оператора момента

Согласно общим правилам, матричный элемент оператора компоненты момента, вычисленный в базисе волновых функций (5.25) с заданным значением l равен:

$$\langle m | \hat{l}_x | m' \rangle = \int d\varphi \sin \theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \hat{l}_x Y_{lm'}(\theta, \varphi). \quad (5.27)$$

Вычисления этого интеграла можно избежать, используя матричный метод и коммутационные соотношения операторов $\hat{l}_-, \hat{l}_+, \hat{l}_z$. Упростим обозначения, опустив индекс l : $Y_{lm} = \psi_m$ ($-l \leq m \leq l$). Очевидно, что

$$\hat{l}_z \psi_m = m \psi_m. \quad (5.28)$$

Сначала выясним, какие матричные элементы отличны от нуля. Подействуем оператором \hat{l}_z на функцию $\hat{l}_+ \psi_m$

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \hat{l}_+ \psi_m &= (\hat{l}_+ + \hat{l}_+ \hat{l}_z) \psi_m = \hat{l}_+ \psi_m + \hat{l}_+ m \psi_m = (m+1) \hat{l}_+ \psi_m; \\ \hat{l}_z \hat{l}_+ \psi_m &= (m+1) \hat{l}_+ \psi_m. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Это значит, что с точностью до произвольной константы волновые функции $\hat{l}_+ \psi_m = \text{const} \cdot \psi_{m+1}$. Отсюда легко определить неравные нулю матричные элементы:

$$\langle m' | \hat{l}_+ | \psi_m \rangle = \text{const} \langle \varphi_{m'} | \varphi_{m+1} \rangle = \text{const} \delta_{m', m+1}. \quad (5.30)$$

Таким образом, единственный матричный элемент оператора \hat{l}_+ , отличный от нуля, соответствует повышению квантового числа m на единицу. Очевидно, что подействовав этим оператором на волновую функцию с максимальным значением проекцией момента $m = l$, получим нуль:

$$\hat{l}_+ \psi_l = 0, \quad (5.31)$$

поскольку таких функций не существует.

Аналогично уравнениям (5.29), (5.30) получаем:

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \hat{l}_- \psi_m &= (-\hat{l}_- + \hat{l}_- \hat{l}_z) \psi_m = (m-1) \hat{l}_- \psi_m; \\ \langle m' | \hat{l}_- | \psi_m \rangle &= \text{const} \cdot \langle \psi_{m'} | \psi_{m-1} \rangle = \text{const} \cdot \delta_{m', m-1}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Единственный матричный элемент оператора \hat{l}_- , отличный от нуля, соответствует уменьшению квантового числа m на единицу. Очевидно, что произведение операторов \hat{l}_- и \hat{l}_+ в любом порядке имеет только диагональный матричный элемент.

Рассмотрим матричные элементы от $\hat{\mathbf{I}}^2$. Подействовав оператором $\hat{l}_- \hat{l}_+$ на ψ_l , получаем нуль по причине (5.31).

$$\hat{l}_- \hat{l}_+ \psi_l = (\hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z) \psi_l = \hat{\mathbf{I}}^2 \psi_l - l(l+1) \psi_l = 0. \quad (5.33)$$

Отсюда видно, что уравнение на собственные функции дает следующий результат для собственного значения \mathbf{I}^2 :

$$\hat{\mathbf{I}}^2 \psi_l = \mathbf{I}^2 \psi_l = l(l+1) \psi_l; \quad \mathbf{I}^2 = l(l+1). \quad (5.34)$$

Приступим теперь к вычислению матричных элементов компонент момента. Рассмотрим диагональный матричный элемент

$$\langle m | \hat{l}_- \hat{l}_+ | m \rangle = \langle m | \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z | m \rangle = l(l+1) - m(m+1). \quad (5.35)$$

По правилу перемножения матриц имеем

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{l}_- \hat{l}_+ | m \rangle &= \langle m | \hat{l}_- | m+1 \rangle \langle m+1 | \hat{l}_+ | m \rangle; \\ \langle m+1 | \hat{l}_+ | m \rangle &= \langle m | \hat{l}_- | m+1 \rangle^*, \\ \langle m | \hat{l}_- | m+1 \rangle &= \langle m+1 | \hat{l}_+ | m \rangle^*. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Равенства во второй строке возникают вследствие эрмитовости

операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y . Сравнивая (5.35) и (5.36), получаем

$$\begin{aligned} |\langle m | \hat{l}_- | m+1 \rangle|^2 &= |\langle m+1 | \hat{l}_+ | m \rangle|^2 = l(l+1) - m(m+1); \\ \langle m | \hat{l}_- | m+1 \rangle &= \langle m+1 | \hat{l}_+ | m \rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Выбор знака во второй строке согласован с фазой собственных функций момента. Матричные элементы операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y получаем, используя соотношения

$$\hat{l}_x = (\hat{l}_+ + \hat{l}_-) / 2, \quad \hat{l}_y = (\hat{l}_+ - \hat{l}_-) / 2i. \quad (5.38)$$

Согласно (5.37), отличные от нуля матричные элементы равны:

$$\begin{aligned} \langle m | l_x | m+1 \rangle &= \langle m+1 | l_x | m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}; \\ \langle m | l_y | m+1 \rangle &= -\langle m+1 | l_y | m \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

§ 5.4. Атом водорода

Сейчас мы достаточно подготовлены, чтобы найти собственные функции и собственные значения энергии электрона в атоме водорода. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с положительно заряженным ядром определяется законом Кулона $U(r) = -e^2 / r$. Учитывая значение константы $\lambda = l(l+1)$ в уравнении для радиальной функции стационарного уравнения Шредингера (5.10), имеем

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \right\} R(r) = l(l+1)R(r). \quad (5.40)$$

Уравнение несколько упрощается, если ввести новую функцию $f(r) = rR(r)$. Вычислим производные:

$$\begin{aligned} R' &= \frac{f'}{r} - \frac{f}{r^2}; & r^2 R' &= rf' - f; \\ (r^2 R')' &= f' + rf'' - f' = rf''. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Подставляя (5.41) в (5.40), получаем

$$rf'' + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \frac{f}{r} = l(l+1) \frac{f}{r}.$$

Введем безразмерные энергию ε и радиальную переменную ρ в единицах радиуса Бора a_0 :

$$E = \frac{\varepsilon e^2}{a_0}, \quad r = \rho a_0, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (5.42)$$

В результате уравнение приобретает вид:

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

Нас интересует связанное движение электрона, для которого энергия должна быть отрицательной. Обозначив $2\varepsilon = -\alpha^2$, получаем

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \alpha^2 + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right\} f(\rho) = 0. \quad (5.43)$$

Исследуем решения для $\rho \rightarrow \infty$. В этом случае последними двумя слагаемыми в (5.43) можно пренебречь.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \alpha^2 \right) f_\infty(\rho) = 0; \quad f_\infty(\rho) = \text{const} \cdot e^{\pm\alpha\rho}. \quad (5.44)$$

Очевидно, что условие конечности амплитуды вероятности требует выбора убывающей функции.

Будем искать решение полного уравнения в виде

$$f(\rho) = e^{-\alpha\rho} F(\rho), \quad = \sum_{k=0}^N \alpha_k \rho^{k+y}, \quad (5.45)$$

где $F(\rho)$ является конечным полиномом. Константа γ введена, чтобы избежать расходимости функции вблизи нуля. Для ее определения рассмотрим решения при $\rho \rightarrow 0$. Подставим (5.45) в уравнение (5.43) и сохраним наименьшие степени ρ ($e^{-\rho\alpha} \approx 1$):

$$a_0 \{ \gamma(\gamma+1) - l(l+1) \} \rho^{\gamma-2} = 0; \quad \gamma(\gamma+1) - l(l+1). \quad (5.46)$$

Решение квадратного уравнения дает

$$\gamma_1 = l + 1, \quad \gamma_2 = -l.$$

Чтобы функция $F(\rho)$ была конечной при $\rho \rightarrow 0$, мы должны выбрать $\gamma = l + 1$. Таким образом, искомая функция имеет теперь такой вид:

$$f(\rho) = e^{-\alpha\rho} F(\rho); \quad F(\rho) = \sum_{k=0}^n a_k \rho^{k+l+1}. \quad (5.47)$$

Вычисляем производные:

$$f' = -\alpha e^{-\alpha\rho} F + e^{-\alpha\rho} F'; \quad f'' = (\alpha^2 F - 2\alpha F' + F'') e^{-\alpha\rho}.$$

Подставляем в уравнение (5.44):

$$\sum_k a_k e^{-\alpha\rho} [-\alpha(k+l+1) + 1] 2\rho^{k+l} + \\ + \sum_k a_k e^{-\alpha\rho} [(k+l+1)(k+l) - l(l+1)] \rho^{k+l-1} = 0.$$

Приравниваем нулю общий коэффициент при степени ρ^{k+l} :

$$2a_k \{-\alpha(k+l+1) + 1\} + a_{k+1} \{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)\} = 0.$$

Отсюда получаем соотношение между коэффициентами:

$$a_{k+1} = 2 \frac{\alpha(k+l+1) - 1}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} a_k. \quad (5.48)$$

Последний отличный от нуля член конечного полинома имеет индекс N . Тогда мы должны положить

$$a_N \neq 0, \quad a_{N+1} = 0. \quad (5.49)$$

Отсюда получаем дискретные значения α :

$$\alpha_N = \frac{1}{N+l+1}.$$

Введем обозначение $N+l+1 = n$, которое назовем *главным квантовым числом*. Собственные значения энергии становятся квантованными и определяются только главным квантовым числом:

$$\varepsilon_n = -\frac{\alpha_N^2}{2} = -\frac{1}{2n^2}; \quad E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}. \quad (5.50)$$

Состояния с определенной энергией и определенным моментом nl принято обозначать латинскими буквами. При $n = 1$ имеется только

одно состояние $1s$; при $n = 2$ имеются состояния $2s$ и $2p$, причем к последнему относятся три волновые функции со значениями проекции момента $m = 1, 0, -1$; при $n = 3$ имеем $3s, 3p, 3d$ и т.д. Каждому значению l соответствует $2l + 1$ волновых функций со значениями $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Каждому n -му уровню энергии соответствует n различных значений $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$. Общая кратность вырождения стационарного состояния с главным квантовым числом n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (5.51)$$

Рекуррентное соотношение (5.48) позволяет вычислить все коэффициенты полинома $F(\rho)$ (5.45). Оказывается, что радиальная волновая функция выражается через гипергеометрическую функцию:

$$R_{nl}(\rho) = \frac{f_{nl}}{\rho} = C_{nl} \left(\frac{2\rho}{n} \right)^l e^{-\rho/n} F \left(-n + l + 1, 2l + 2, \frac{2\rho}{n} \right); \quad (5.52)$$

$$C_{nl} = \frac{1}{(2l + 1)!} \sqrt{\frac{(n + l)!}{2n(n - l - 1)!}} \cdot \left(\frac{2}{n} \right)^{3/2}.$$

Для двух нижних уровней энергии это дает

$$R_{1s} = 2e^{-\rho}; \quad R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}; \quad R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}. \quad (5.53)$$

Приведем значение основного уровня энергии

$$E_1 = -\frac{e^2}{2a_0} = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2} = -13,5 \text{ эВ}. \quad (5.54)$$

Итак, состояние электрона в кулоновском поле характеризуется тремя целыми квантовыми числами n, l, m . Угловое распределение амплитуды вероятности обнаружить электрон в атоме водорода определяется сферической функцией

$$Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

где m принимает значения в пределах $-l \leq m \leq l$. Заметим, что в случае s -состояний максимум сферически симметричного распределения вероятностей находится в центре атома, а при $l > 0$ амплитуда в центре обращается в нуль.

6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 6.1. Возмущения, не зависящие от времени; невырожденный уровень энергии

В большинстве случаев решение уравнения Шредингера представляет собой сложную математическую задачу. Очень мало реальных квантовых систем допускают ее точное решение (атом водорода, осциллятор). Поэтому в квантовой механике разработан ряд методов приближенного решения уравнения Шредингера. Успех решения задачи в значительной степени зависит от выбора подходящего метода, исходя из свойств изучаемой системы. В этом разделе мы рассмотрим метод, основанный на том, что если пренебречь в гамильтониане некоторой частью, являющейся малой, то уравнение Шредингера упрощается настолько, что делается возможным его точное решение. Тогда решение задачи происходит путем последовательных шагов:

Первый шаг: точное решение упрощенной задачи - отыскиваются невозмущенные уровни энергии и волновые функции.

Последующие шаги: вычисление поправок, обусловленные членами, отброшенными в упрощенной задаче.

Вначале рассмотрим случай, когда гамильтониан не зависит явно от времени. Допустим, что гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (6.1)$$

где **Ошибка! Закладка не определена.** \hat{V} можно рассматривать как малую часть по сравнению с \hat{H}_0 . Пусть решение стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H}_0 известно

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0. \quad (6.2)$$

Для простоты будем рассматривать случай, когда \hat{H}_0 имеет дискретный спектр. Требуется найти приближенное решение

уравнения

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = E\Psi. \quad (6.3)$$

Совокупность всех собственных функций ψ_n^0 эрмитова оператора \hat{H}_0 образуют полную ортонормированную систему функций, т.е. любая функция от тех же переменных и удовлетворяющая тем же граничным условиям может быть представлена в виде линейной комбинации функций набора ψ_n^0 :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}). \quad (6.4)$$

Нашей задачей является приближенное вычисление коэффициента c_k и поправок к уровням энергии E_n^0 . Подставим $\Psi(\mathbf{r})$ в стационарное уравнение Шредингера (6.3), умножим слева на $\psi_m^{0*}(\mathbf{r})$ и проинтегрируем по \mathbf{r} :

$$\int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r})(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}) = E \int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r})\sum_k c_k \psi_k^0(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

Результат этой процедуры:

$$(E - E_m^0)c_m = \sum_k V_{mk}c_k, \quad (6.6)$$

$$V_{mk} = \int d^3r \psi_m^{0*}(\mathbf{r})\hat{V}(\mathbf{r})\psi_k^0(\mathbf{r}) \equiv \langle m | \hat{V} | k \rangle.$$

Это уравнение точное, оно эквивалентно исходному уравнению Шредингера.

Будем искать поправки к уровням энергии и коэффициентам разложения в (6.4) в виде рядов по степеням малого возмущения. Сначала найдем поправку к уровню энергии E_n^0 , который невырожден.

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \\ c_m &= c_m^0 + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \quad (c_k = c_k^0 + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots). \end{aligned} \quad (6.7)$$

В нулевом приближении $\Psi(\mathbf{r})$ совпадает с ψ_n^0 , т.е. $c_k^{(0)} = \delta_{kn}$. Подставим разложения:

$$\begin{aligned}
& (E_n^0 - E_m^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots)(\delta_{mn} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots) = \\
& = \sum_k V_{mk} (\delta_{kn} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots).
\end{aligned} \tag{6.8}$$

В этом уравнении следует приравнять члены одного порядка малости.

Первый порядок:

$$(E_n^0 - E_m^0)c_m^{(1)} + E_n^{(1)}\delta_{mn} = V_{mn}. \tag{6.9}$$

а) Положим вначале $m = n$:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int d^3r \psi_n^{0*}(\mathbf{r})V\psi_n^0(\mathbf{r}), \tag{6.10}$$

т.е. поправка первого порядка к уровню энергии равна среднему значению энергии возмущения в невозмущенном состоянии $\psi_n^0(\mathbf{r})$.

б) Затем рассмотрим случай $m \neq n$:

$$c_m^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}, \tag{6.11}$$

получаем поправку для волновой функции. Очевидно, что коэффициент $c_n^{(1)}$ остается неизвестным и должен быть найден из условия нормировки. С точностью до первого порядка имеем:

$$\sum_k \left| \delta_{kn} + c_k^{(1)} \right|^2 = 1, \quad c_n^{(1)} + c_n^{(1)*} = 0. \tag{6.12}$$

Отсюда видно, что в первом порядке вещественная часть равна нулю, а мнимая произвольна. Это отражает то обстоятельство, что волновая функция определена с точностью до фазового множителя $e^{i\alpha}$. Выберем его так, что $c_n^{(1)} = 0$. Таким образом, в первом порядке имеем:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}, \quad \psi_n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{k \neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0(\mathbf{r}). \tag{6.13}$$

Условие применимости этой формулы

$$\left| V_{kn} \right| \ll \left| E_k^0 - E_n^0 \right|. \tag{6.14}$$

Перейдем к поправке *второго порядка*:

$$(E_n^0 - E_m^0)c_m^{(2)} + E_n^{(1)}c_m^{(1)} + E_n^{(2)}\delta_{mn} = \sum_k V_{mk}c_k^{(1)}. \quad (6.15)$$

а) Положим опять $m = n$:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} V_{nk}c_k^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk}V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0} = \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0}. \quad (6.16)$$

Заметим, что поправка к основному уровню энергии отрицательна.

б) Теперь рассмотрим случай $m \neq n$:

$$(E_n^0 - E_m^0)c_m^{(2)} + E_n^{(1)}c_m^{(1)} = \sum_k V_{mk}c_k^{(1)}. \quad (6.17)$$

Отсюда получаем

$$c_m^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{V_{mk}V_{kn}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{V_{nn}V_{mn}}{(E_n^0 - E_m^0)^2}. \quad (6.18)$$

Коэффициент $c_n^{(2)}$ ищем снова из условия нормировки, во втором порядке имеем

$$c_n^{(2)} + c_n^{(2)*} + \sum_k |c_k^{(1)}|^2 = 0. \quad (6.19)$$

Полагая опять мнимую часть равной нулю, получаем

$$c_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_k^0 - E_n^0)^2}. \quad (6.20)$$

Таким образом, во втором порядке теории возмущений имеем:

$$\begin{aligned} \psi_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \left\{ \sum_{k \neq n} \frac{V_{mk}V_{kn}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{V_{nn}V_{mn}}{(E_n^0 - E_m^0)^2} \right\} \psi_m^0 - \\ - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \psi_n^0. \end{aligned} \quad (6.21)$$

§ 6.2. Теория возмущений при наличии вырождения

Пусть теперь уровень E_n^0 s -кратно вырожден, ему соответствуют s функций $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{ns}^0$. Снова будем исходить из уравнения

$$(E - E_m^0)c_m = \sum_k V_{mk}c_k \rightarrow (E - E_m^0)c_{m\alpha} = \sum_{k_\beta} V_{m_\alpha k_\beta} c_{k_\beta}. \quad (6.22)$$

Рассмотрим первый порядок по возмущению V , положив $E = E_n^0 + E_n^{(1)}$. В нулевом приближении в (6.22) любая линейная комбинация из $\psi_{n\alpha}^0$ является также решением, относящимся к невозмущенному уровню энергии E_n^0 , т.е. при $m = n$:

$$\psi_n^0 = \sum_{\beta} c_{n\beta}^0 \psi_{n\beta}^0. \quad (6.23)$$

Пока нет возмущения, $c_{n\beta}^0$ - произвольны. Однако, при наличии возмущения они должны быть найдены из уравнения Шредингера. При $m = n$ имеем:

$$E_n^{(1)}c_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta} V_{n_\alpha n_\beta} c_{n\beta}^0 \rightarrow E_n^{(1)}c_{n\alpha}^0 = \sum_{\beta} V_{\alpha\beta} c_{n\beta}^0 \quad (6.24)$$

Перепишем это уравнение в более удобной для дальнейшего форме:

$$\sum_{\beta=1}^s (V_{\alpha\beta} - E_n^{(1)}\delta_{\alpha\beta})c_{n\beta}^0 = 0. \quad (6.25)$$

Получилась система однородных уравнений для $c_{n\beta}^0$. Условием нетривиальности решения этой системы является равенство нулю определителя:

$$\left| V_{\alpha\beta} - E_n^{(1)}\delta_{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (6.26)$$

Это уравнение дает, вообще говоря, s корней для $E_n^{(1)}$. Это и есть поправки первого порядка к уровню энергии E_n^0 . Это уравнение называют *секулярным*. Подставляя поочередно корни в уравнения для $c_{n\alpha}^0$, получаем волновую функцию нулевого приближения для каждого

уровня. Уровень E_n^0 перестает быть вырожденным, вырождение снимается. Это снятие может быть как полным, так и частичным. Причина снятия вырождения - понижение симметрии V по сравнению с исходным гамильтонианом.

Пример: частный случай двукратного вырождения. Система уравнений для коэффициентов нулевого приближения имеет вид:

$$\begin{aligned} (V_{11} - E^{(1)})c_1^0 + V_{12}c_2^0 &= 0; \\ V_{21}c_1^0 + (V_{22} - E^{(1)})c_2^0 &= 0. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Равенство нулю определителя системы дает уравнение

$$\begin{aligned} E^2 - E(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 &= \\ = E^2 - E(V_{11} + V_{22}) + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 &= 0. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Корни этого уравнения равны:

$$\begin{aligned} E_{1,2}^{(1)} &= \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(V_{11} + V_{22})^2 - V_{11}V_{22} + |V_{12}|^2} = \\ &= \frac{1}{2}(V_{11} + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Теперь подставим поочередно корни $E_{1,2}$ в систему уравнений для c_α^0 и получим две волновые функции для каждого значения корня.

$$\begin{aligned} \psi_{n1}^0 &= c_1'^0\psi_1^0 + c_2'^0\psi_2^0 = c_{1(1)}^0\psi_1^0 + c_{2(1)}^0\psi_2^0, \\ \psi_{n2}^0 &= c_1''^0\psi_1^0 + c_2''^0\psi_2^0 = c_{1(2)}^0\psi_1^0 + c_{2(2)}^0\psi_2^0. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Неопределенность вследствие однородности уравнений устраняется нормировкой

$$|c_{1(1)}^0|^2 + |c_{2(1)}^0|^2 = 1 \quad \text{и} \quad |c_{1(2)}^0|^2 + |c_{2(2)}^0|^2 = 1. \quad (6.31)$$

§ 6.3. Эффект Штарка для атома водорода

Изменение энергии стационарных состояний атома под влиянием внешнего электрического поля называется эффектом Штарка. При

включении внешнего однородного электрического поля в операторе Гамильтона появляется дополнительное слагаемое

$$V = -\mathbf{E}\mathbf{d} = -Eer. \quad (6.32)$$

Здесь \mathbf{E} - напряженность электрического поля, \mathbf{d} - электрический дипольный момент. Очевидным следствием включения поля является понижение симметрии системы с центрально-симметричной до аксиальной. В связи с этим полный момент количества движения перестает быть интегралом движения; сохраняется лишь проекция полного момента \mathbf{L} на направление поля.

К чему это приводит? При центральной симметрии при произвольном $U(r)$ уровни энергии имели $2l + 1$ - кратное вырождение. При наличии возмущения симметрия понизилась, и вырождение снимается. Но не полностью, т.к. остается симметрия относительно отражения в плоскости перпендикулярной оси симметрии, т.е. направлению внешнего поля. При этом отражении азимутальный угол меняет знак $\varphi \rightarrow -\varphi$, то же происходит с квантовым числом $m \rightarrow -m$, т.е. волновая функция Y_l^m и Y_l^{-m} относятся к одному уровню энергии. Если внешнее электрическое поле мало, то его влияние можно учесть по теории возмущений.

Рассмотрим вначале первый порядок теории возмущений. В случае вырождения мы должны составить матрицу оператора возмущений на волновых функциях, относящихся к данному уровню энергии. В случае произвольного $U(r)$ к уровню энергии E_{nl} относятся все состояния с данным орбитальным квантовым числом $Y_l^m R_{nl} \rightarrow E_{nl}$. Диагональный матричный элемент:

$$\langle nlm | V | nlm \rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega R_{nl}^2(r) |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 (-Eer \cos \theta) = 0. \quad (6.33)$$

При интегрировании по углам получаем нуль, т.к. возмущение V нечетно при $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, а квадрат сферической функции $|Y|^2$ - четен. Недиagonальные матричные элементы, относящиеся к тому же уровню энергии, тоже равны нулю

$$\langle nlm | V | nlm' \rangle = 0, \quad (6.34)$$

т.к. V от угла φ не зависит, а Y_l^m и $Y_l^{m'}$ являются ортогональными вследствие интегрирования по этому углу. Таким образом при произвольном $U(r)$ линейный эффект Штарка отсутствует.

Однако, особое положение занимает атом водорода и ему подобные, когда $U(r) = -e^2/r$. В этом случае имеется дополнительное вырождение (не $2l + 1$, а n^2). В частности, к первому возбужденному уровню с главным квантовым числом $n = 2$ относятся волновые функции $2s$ и $2p$ состояний - т.е. $R_{20}Y_0^0$, $R_{21}Y_1^0$, $R_{21}Y_1^1$, $R_{21}Y_1^{-1}$ - четыре штуки. Обозначим их ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 .

Согласно теории возмущений для вырожденного случая уровни энергии должны находиться из секулярного уравнения

$$\left| V_{\alpha\beta} - E^{(1)}\delta_{\alpha\beta} \right| = 0.$$

Как уже говорилось, все матричные элементы типа $\langle 21m | V | 21m' \rangle = 0$ равны нулю как диагональные, так и недиагональные. Однако, матричный элемент $\langle 200 | V | 210 \rangle \neq 0$. Рассмотрим его подробнее. В переменных $\rho = r/a_0$ имеем:

$$V_{12} = \int_0^\infty \rho^2 d\rho \int \sin\theta d\theta d\varphi R_{20}(\rho)R_{21}(\rho)Y_{00}^*(\theta, \varphi)Y_{10}(\theta, \varphi)(-eEa_0\rho \cos\theta).$$

Для вычисления угловой части интеграла используем известные функции (5.25а):

$$2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \cdot \cos^2\theta \cdot \frac{\sqrt{3}}{4\pi} = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_{-1}^1 z^2 dz = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (6.35)$$

Радиальная часть:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho^2 d\rho R_{20}(\rho)R_{21}(\rho) \cdot \rho &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(\rho^4 - \frac{1}{2}\rho^5 \right) e^{-\rho} d\rho = \\ &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(4! - \frac{1}{2}5! \right) = \frac{1}{4\sqrt{3}} 4! \left(1 - \frac{5}{2} \right) = -3\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (6.36)$$

В результате (6.35) и (6.36) дают

$$V_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (-3\sqrt{3}) \cdot (-eEa_0) = 3a_0eE. \quad (6.37)$$

Выпишем определитель системы уравнений в явном виде:

$$\begin{vmatrix} -E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & -E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = E^2(E^2 - 9a_0^2e^2E^2) = 0. \quad (6.38)$$

Отсюда получаются следующие поправки к уровню энергии:

$$E_{1,2}^{(1)} = \pm 3a_0eE \quad \text{и} \quad E_{3,4}^{(1)} = 0.$$

Итак, четырехкратно вырожденный уровень при включении внешнего однородного электрического поля расщепляется на три. Один из них остается двукратно-вырожденным (состояния с $m = \pm 1$), что находится в согласии с выводами, следующими из симметрии задачи.

Как уже говорилось, линейный эффект Штарка может наблюдаться только в системе с кулоновской потенциальной энергией e^2/r (атом водорода), где имеется вырождение по орбитальному квантовому числу l . Во всех других атомах поле, действующее на электрон, отличается от кулоновского, поэтому уровни энергии электрона, относящиеся к разным l имеют разную энергию. В этом случае влияние внешнего однородного электрического поля будет сказываться лишь во втором порядке теории возмущений:

$$E_{nlm} = E_{nl}^0 + e^2E^2 \sum_{n'l'} \frac{\langle nlm | z | n'l'm' \rangle \langle n'l'm' | z | nlm \rangle}{E_{nl}^0 - E_{n'l'}^0}; \quad (6.39)$$

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \alpha_{zz}^{(n)} E^2.$$

Здесь во второй строке введена z -компонента тензора поляризуемости атома в электрическом поле.

§ 6.4. Возмущения, зависящие от времени

Говорить о поправках к среднему значению энергии в этом случае нет смысла, т.к. при зависящем от времени t гамильтониане

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (6.40)$$

энергия вообще не сохраняется, так что стационарных состояний не существует. Задача здесь заключается в приближенном вычислении зависимости от времени волновой функции.

Пусть известно решение уравнения Шредингера с невозмущенным гамильтонианом \hat{H}_0 , т.е. известны волновые функции стационарных состояний с учетом их зависимости от времени:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n^{(0)}(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi_n^{(0)}(\xi, t); \quad \psi_n^{(0)}(\xi, t) = \psi_n^0(\xi) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (6.41)$$

Требуется найти решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\xi, t)}{\partial t} = \{ \hat{H}_0 + V(t) \} \Psi(\xi, t). \quad (6.42)$$

Разложим $\Psi(\xi, t)$ в данный момент t по стационарным состояниям:

$$\Psi(\xi, t) = \sum_k C_k(t) \psi_k^0(\xi, t), \quad (6.43)$$

т.к. совокупность $\psi_k^0(\xi, t)$ образует полный набор функций. Подставим это разложение в уравнение Шредингера. Левая часть уравнения дает:

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_k \left[\frac{\partial C_k(t)}{\partial t} \psi_k^{(0)}(\xi, t) + C_k(t) \frac{\partial \psi_k^{(0)}(\xi, t)}{\partial t} \right] = \\ & = i\hbar \sum_k \left[\frac{\partial C_k}{\partial t} \psi_k^{(0)}(\xi) + C_k(t) \left(-\frac{i}{\hbar} E_k \right) \psi_k^0(\xi) \right] e^{-iE_k t/\hbar}. \end{aligned}$$

В правой части имеем:

$$\sum_k C_k(t) [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \psi_k^{(0)}(\xi) e^{-iE_k t/\hbar} = \sum_k C_k(t) [E_k^0 + \hat{V}(t)] \psi_k^{(0)}(\xi) e^{-iE_k t/\hbar}$$

В результате получаем уравнение на искомые коэффициенты:

$$i\hbar \sum_k \frac{\partial C_k}{\partial t} \psi_k^{(0)}(\xi) = \sum_k C_k(t) \hat{V}(t) \psi_k^{(0)}(\xi) \quad (6.44)$$

Умножим его слева на $\psi_m^{(0)*}(\xi)$ и проинтегрируем по ξ . В силу ортонормированности волновых функций получаем:

$$i\hbar \frac{\partial C_m(t)}{\partial t} = \sum_k C_k(t) V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t}. \quad (6.45)$$

Здесь

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_k), \quad V_{mk}(t) = \int d\xi \psi_m^{(0)*}(\xi) \hat{V}(t, \xi) \psi_k^{(0)}(\xi). \quad (6.46)$$

Эта система уравнений является точной и эквивалентна исходному уравнению. Ясно, что ее решение не является более простой задачей. Поэтому решаем ее приближенно, используя малость V_{mk} .

Допустим, что при $t \leq 0$ система находилась в стационарном состоянии $\psi_n^{(0)}$, тогда при $t \leq 0$

$$C_k(0) = \delta_{kn}. \quad (6.47)$$

Начиная с $t = 0$ система эволюционирует под действием $\hat{H}_0 + \hat{V}(t)$. Вследствие малости V будем полагать, что волновая функция мало меняется по сравнению с начальным состоянием, т.е. искомые коэффициенты можно записать в виде

$$C_k(t) = \delta_{kn} + C_k^{(1)}(t) + C_k^{(2)}(t) + \dots \quad (6.48)$$

Подставим это разложение в уравнение (6.45) и соберем члены одинакового порядка:

1) Первый порядок:

$$i\hbar \frac{\partial C_m^{(1)}}{\partial t} = V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t}, \quad C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'}. \quad (6.49)$$

2) Второй порядок:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial C_m^{(2)}}{\partial t} &= \sum_k V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} C_k^{(1)}(t) = \sum_k V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'}; \\
C_m^{(2)}(t) &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \sum_k V_{mk}(t') V_{kn}(t'') e^{i\omega_{mk}t'} e^{i\omega_{kn}t''}.
\end{aligned} \tag{6.50}$$

Аналогично можно получить формулы для любого порядка по степеням возмущения.

§ 6.5. Переход системы в новые состояния под влиянием возмущения

Итак, спустя некоторое время t , система, находившаяся в состоянии $\psi_n^{(0)}$, оказывается в новом состоянии. Вероятность найти ее в некотором другом стационарном состоянии $\psi_m^{(0)}$, равна $|c_m|^2$. Возмущение оказывается причиной, вызывающей переход системы из одного квантового состояния в другое. Переход этот совершается не скачком, а разыгрывается во времени.

Рассмотрим важный случай периодического во времени возмущения:

$$\hat{V}(\xi, t) = 2\hat{V}(\xi) \cos \omega t = \hat{V}(\xi)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \tag{6.51}$$

В первом порядке по возмущению имеем:

$$\begin{aligned}
C_{mn}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \int_0^t dt' e^{i\omega_{mn}t'} (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) = \\
&= \frac{1}{i\hbar} V_{mn} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} \right\}.
\end{aligned} \tag{6.52}$$

Особый интерес представляет случай, когда уровень энергии E_m (или E_n , или оба) принадлежит непрерывному спектру. Для определенности пусть $E_m > E_n$. Тогда наибольшее значение $C_{mn}^{(1)}(t)$ будет для тех состояний, что вблизи $\omega_{mn} \sim \omega$. Основной вклад даст второе (резонансное) слагаемое:

$$\begin{aligned}
|C_{mn}^{(1)}|^2 &= \frac{1}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 \frac{(e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1)}{(\omega_{mn} - \omega)^2} = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 4 \sin^2 \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \right) \frac{1}{(\omega_{mn} - \omega)^2}.
\end{aligned} \tag{6.53}$$

Это есть ни что иное, как вероятность перехода системы из стационарного состояния $\psi_n^{(0)}$ в $\psi_m^{(0)}$. Для малых моментов времени имеем $|C_{mn}^{(1)}|^2 \sim t^2$. Однако, на практике обычно представляет интерес значение $|C_{mn}^{(1)}|^2$ для больших t . Для исследования этого случая рассмотрим одно из представлений δ -функции (см 44.в)

$$\delta(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi x^2 t}. \tag{6.54}$$

Видно, что при $x \neq 0$ предел равен нулю, а при $x = 0$ предел стремится к бесконечности. Кроме того, заметим

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int \frac{\sin^2(xt)}{\pi x^2 t} dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 1.$$

Очевидно, (6.54) действительно обладает свойствами $\delta(x)$. Поэтому (6.53) в пределе $t \rightarrow \infty$ можно записать как

$$|c_m^{(1)}|^2 = \frac{\pi}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 t \delta \left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} \right) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{mn}|^2 t \delta(\omega_{mn} - \omega). \tag{6.55}$$

Введем вероятность перехода в единицу времени W_{fi} из начального состояния i в конечное f :

$$W_{fi} = |c_{fi}^{(1)}|^2 / t; \quad W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \tag{6.56}$$

Эту формулу часто называют «золотым правилом Ферми». Таким образом, система переходит лишь в состояния с энергией $E_f = E_i + \hbar\omega$, что выражает закон сохранения энергии.

Нередко важно вычислить вероятность перехода не в одно состояние с энергией E_f , а полную вероятность в любое из тех, что

имеются с энергией вблизи E_f в интервале dE_f (эти уровни могут быть вырождены). Полная вероятность равна

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |V_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f,$$

где $\rho(E)$ - плотность состояний на интервал энергии. При медленной зависимости $|V_{if}|$ от E_f имеем

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \rho(E_i + \hbar\omega). \quad (6.57)$$

Эти формулы годятся и для того случая, когда возмущение слабо зависит от времени, будучи практически константой, тогда $\omega = 0$.

§ 6.6. Переходы под влиянием адиабатического и внезапного включения возмущения

В случае периодического возмущения мы видели, что переходы в другие состояния возможны, если $E_f = E_i + \hbar\omega$. Для постоянного возмущения переходы возможны только между вырожденными состояниями. Можно высказать определенные заключения о характере переходов не только для периодических возмущений, но и в предельных случаях быстрого включения $V(t)$ и медленного.

Рассмотрим поправку к волновой функции первого порядка (6.49) и возьмем интеграл по частям:

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt' = - \frac{V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}} \Big|_{-\infty}^t + \int_{-\infty}^t dt' \frac{\partial V_{kn}(t')}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}}. \quad (6.58)$$

Первое слагаемое в (6.58) дает ту же поправку к волновой функции, которая была получена ранее для постоянного возмущения (см 6.11). Дополнительный множитель в виде экспоненты появился вследствие того, что в (6.11) он был опущен при рассмотрении стационарных состояний (сравни 2.14). Таким образом первое слагаемое не имеет отношения к переходам системы в другие

состояния. Вероятность этих переходов полностью определяется вторым интегралом в (6.58).

а) Рассмотрим сначала случай, когда $V(t)$ включилось при $t \rightarrow -\infty$ очень медленно и остается постоянным при $t \rightarrow \infty$. Пусть $V(t)$ изменяется настолько медленно, что практически не меняется на периоде $1/\omega_{kn}$, т.е.

$$\left| \frac{\partial V_{kn}(t)}{\partial t} \right| \omega_{kn}^{-1} \ll |V_{kn}(t)| \quad (6.59)$$

Тогда значение рассматриваемого интеграла стремится к нулю вследствие осциллирующей подынтегральной функции. В пределе сколь угодно медленного изменения возмущения вероятность перехода с изменением энергии стремится к нулю. Таким образом, при "адиабатическом" включении возмущения, система, находившаяся в некотором невырожденном состоянии, будет оставаться в том же состоянии.

б) В обратном предельном случае "внезапного" включения возмущения (пусть в момент времени t_0)

$$\left| \frac{\partial V_{kn}(t_0)}{\partial t} \right| \omega_{kn}^{-1} \gg |V_{kn}(\infty)|. \quad (6.60)$$

В этом случае производная по времени обращается в бесконечность вблизи t_0 , а осциллирующая экспонента не успевает существенно измениться, и ее можно вынести за знак интеграла. Очевидно, что все переходы под влиянием возмущения произойдут именно во время включения $V(t)$, т.е.

$$c_{kn}^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{kn}(t')}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{kn}t'}}{\hbar\omega_{kn}} dt' = \frac{e^{i\omega_{kn}t_0}}{\hbar\omega_{kn}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V(t')}{\partial t'} dt' = \frac{e^{i\omega_{kn}t_0}}{\hbar\omega_{kn}} V_{kn}(\infty).$$

В результате вероятность перехода в новое состояние равна

$$\left| c_{kn}^{(1)} \right|^2 = \frac{|V_{kn}|^2}{(\hbar\omega_{kn})^2}. \quad (6.61)$$

Случай внезапного включения возмущения позволяет рассмотреть вопрос не только по теории возмущений. Пусть система находится в

состоянии ψ_n^0 исходного гамильтониана \hat{H}_0 . Если изменение гамильтониана происходит "внезапно", т.е. за время $\ll 1/\omega_{kn}$, то волновая функция системы не успевает измениться, и остается пока той же, что и до включения возмущения. Однако она теперь уже не является собственной функцией гамильтониана $\hat{H}_0 + V$, т.е. состояние ψ_n^0 не будет стационарным. Пусть новые стационарные состояния гамильтониана $H_0 + V$ суть ψ_k . Разложим ψ_n^0 по полному набору ψ_k

$$\psi_n^0 = \sum_k c_k \psi_k,$$

где коэффициенты разложения определяются стандартно:

$$c_k = \int d\xi \psi_k^*(\xi) \psi_n^0(\xi).$$

Вероятность найти систему в каком-либо из состояний равна ψ_k равна $|c_k|^2$. Посмотрим, как отсюда получается формула теории возмущений.

Имеем

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^{(0)} \psi_n^0, \quad (\hat{H}_0 + V)^* \psi_k^* = E_k \psi_k^*.$$

Умножим эти уравнения слева соответственно на ψ_k^* и ψ_n^0 , затем проинтегрируем и вычтем из первого второе:

$$\int (\psi_k^* H_0 \psi_n^0 - \psi_n^0 H_0^* \psi_k^*) d\xi = (E_n^0 - E_k) \int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi + \int \psi_n^0 V^* \psi_k^* d\xi.$$

Используем эрмитовость \hat{H}_0 и V , тогда слева получается нуль, и мы приходим к равенству:

$$(E_k - E_n^0) \int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi = \int \psi_k^* V \psi_n^0 d\xi.$$

Если V мало, то в первом порядке E_k можно заменить близким к нему E_k^0 , ψ_k^* справа стремится к ψ_k^{0*} , тогда имеем

$$\int \psi_k^* \psi_n^0 d\xi = c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_k^0 - E_n^0} = \frac{V_{kn}}{\hbar \omega_{kn}}$$

и соответственно для вероятности обнаружить систему в ψ_k^0 получаем

$$|c_k|^2 = \frac{|V_{kn}|^2}{(\hbar\omega_{kn})^2},$$

что совпадает с результатом (6.61).

§ 6.7. Упругое рассеяние частицы в центральном поле

В качестве примера рассмотрим рассеяние частицы на неподвижной мишени, создающей потенциальное поле $V(r)$. Вместо описания эволюции во времени состояния частиц удобно рассматривать эквивалентную стационарную задачу. Предположим, что имеется непрерывный поток частиц, летящих из бесконечности с начальным импульсом \mathbf{p}_i ; волновая функция этих частиц имеет вид

$$\psi_i(\mathbf{r}) = C_i e^{i\mathbf{p}_i \mathbf{r} / \hbar}.$$

Нормируем волновую функцию падающих на мишень частиц на заданный поток:

$$I_0 = \left| \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \right| = \frac{p_i}{m} |C_i|^2; \quad |C_i|^2 = \frac{I_0 m}{|p_i|}. \quad (6.62)$$

Вследствие взаимодействия с полем мишени этот поток превращается в поток разлетающихся частиц. После рассеяния движение частицы на большом расстоянии от мишени снова описывается волновой функцией свободной частицы, нормированной на трехмерную δ -функцию:

$$\psi_f(\mathbf{r}) \sim C_f e^{i\mathbf{p}_f \mathbf{r} / \hbar}; \quad |C_f|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.63)$$

Нашей задачей является вычисление вероятности рассеяния частицы силовым полем как функции заданного потока падающих частиц.

Будем действовать по теории возмущений, используя формулу (6.56). Поскольку потенциал от времени не зависит, можем положить частоту равной нулю $\omega = 0$ (упругое рассеяние).

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_f | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (6.64)$$

Нас интересует суммарная вероятность упругого рассеяния в сферический угол $d\Omega$ вблизи \mathbf{p}_f . Сложим вероятности (проинтегрируем по конечным состояниям):

$$\begin{aligned} dW(\Omega) &= \int W_{fi} p_f^2 dp_f d\Omega_f = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle \mathbf{p}_f | V(r) | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta\left(\frac{p_f^2 - p_i^2}{2m}\right) p_f^2 dp_f d\Omega. \end{aligned} \quad (6.65)$$

Матричный элемент можно выразить через Фурье-образ потенциала

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}_f | V(r) | \mathbf{p}_i \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{\frac{mI_0}{p_i}} \int d^3r e^{-i(\mathbf{p}_f \mathbf{r} - \mathbf{p}_i \mathbf{r})/\hbar} V(r) = \sqrt{\frac{mI_0}{p_i}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} V_{\mathbf{q}}; \\ V_{\mathbf{q}} &= \int d^3r e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(r), \quad \mathbf{q} = (\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i) / \hbar. \end{aligned}$$

В результате (6.65) приобретает вид (используем свойства дельта-функции)

$$dW(\Omega) = \frac{4\pi m}{\hbar} \int p_f^2 dp_f d\Omega \cdot \delta(p_f^2 - p_i^2) \cdot \frac{mI_0}{p_i} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |V_{\mathbf{q}}|^2.$$

Интеграл по модулю p_f тривиально берется с учетом свойств δ -функции:

$$dW(\Omega_f) = \frac{m^2 I_0}{4\pi^2 \hbar^4} |V_{\mathbf{q}}|^2 d\Omega_f. \quad (6.66)$$

Введем дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma / d\Omega$, тогда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dW(\Omega)}{I_0 d\Omega} = \frac{m^2 |V_{\mathbf{q}}|^2}{4\pi^2 \hbar^4}. \quad (6.67)$$

Это формула Борна в первом порядке теории возмущений.

а) Рассмотрим частный случай *кулоновского потенциала*:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r}, \quad V_{\mathbf{q}} = Ze^2 \frac{4\pi}{q^2}; \quad (6.68)$$

$$q^2 = \left| \frac{\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i}{\hbar} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} (p_f^2 + p_i^2 - 2p_f p_i \cos \theta) = \frac{1}{\hbar^2} 4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

В результате для сечения рассеяния получаем

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} \left(\frac{4\pi Ze^2 \hbar^2}{4p^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \quad (6.69)$$

Это *формула Резерфорда*, где введена скорость частицы v . В этом случае видим резкую анизотропию рассеяния (главное рассеяние вперед). Этот результат совпал с классическим рассмотрением (формула не содержит постоянной Планка).

б) *Экранированный кулоновский потенциал*. В этом случае имеем:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad V_{\mathbf{q}} = Ze^2 \frac{4\pi}{q^2 + (1/r_0)^2}.$$

Рассмотрим случай коротко-действующего потенциала и медленных частиц, когда выполняется неравенство $pr_0 \ll \hbar$. Тогда результат получается совсем иной:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2Ze^2 m r_0^2}{\hbar^2} \right)^2. \quad (6.70)$$

Сечение рассеяния становится изотропным и не зависит от скорости падающих частиц. Здесь квантовый характер рассеяния проявился в полной мере.

§ 6.8. Соотношение неопределенности для энергии и времени

Мы видели, что под влиянием возмущения происходят переходы системы между состояниями с разной энергией. В частности, для

периодического возмущения вероятность перехода из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m в первом порядке согласно (6.53) равна:

$$|c_m^{(1)}(t)|^2 = |V_{mn}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2}.$$

Отсюда видно, что наиболее вероятное значение реализуется при

$$\frac{\omega_{mn} - \omega}{2} t \approx \frac{\pi}{2}, \text{ т.е. при } \omega = 0 \text{ имеем}$$

$$(E_m - E_n)t \approx \hbar. \quad (6.71)$$

Если мы будем производить измерения энергии через большие промежутки времени $t \rightarrow \infty$, то при постоянном возмущении (или очень медленно меняющемся) мы обнаружим систему в состоянии с той же энергией. Иное дело, если мы будем измерять энергию через малые интервалы времени, тогда система может быть обнаружена с другой энергией. Причем, чем меньше Δt , тем большее изменение энергии может быть обнаружено. При этом величина изменения энергии $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ не зависит от величины возмущения, вызывающего переход. Это чисто квантовый эффект. Закон сохранения энергии может быть проверен с помощью двух последовательных измерений только с точностью $\hbar/\Delta t$. Подчеркнем, что здесь речь идет о точных значениях энергии в *разные моменты времени* в отличие от соотношения неопределенностей для импульса и координаты $\Delta p_x \cdot \Delta x \approx \hbar$, где Δp_x и Δx - неопределенности p_x и x в один и тот же момент времени.

Рассмотрим следствия этого соотношения неопределенностей энергии и времени. Пусть некоторая система, состоящая из двух слабо взаимодействующих частей, способна к самопроизвольному распаду. Если вначале ее энергия была $E_1 = E_a + E_b$, то через промежуток времени Δt после распада энергии отдельных частей стали E'_a и E'_b . Казалось бы, по сумме $E_2 = E'_a + E'_b$ можно судить о квазистационарной энергии E_1 . Однако, согласно соотношению

неопределенности $(E_1 - E_2)\Delta t \approx \hbar$ о ней можно судить только с точностью $\hbar/\Delta t$. Эту величину называют естественной шириной квазистационарного уровня энергии $\Gamma \approx \hbar/\Delta t$ где Δt – время распада системы. В частности, радиоактивные ядра не обладают определенными значениями энергии, они характеризуются неопределенностью $\Gamma \approx \hbar/\tau$, где τ - время жизни радиоактивного ядра.

7. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

§ 7.1. Вариационный принцип

Вариационный метод основан на следующей теореме: *собственные функции Ψ гамильтониана \hat{H} реализуют экстремум средней энергии*

$$E(\Psi) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\xi \Psi^*(\xi) \hat{H} \Psi(\xi) \quad (7.1)$$

при дополнительном условии

$$\int d\xi \Psi^*(\xi) \Psi(\xi) = 1. \quad (7.2)$$

Докажем это. Пусть $\delta\Psi$ – вариация функции Ψ . Запишем условие экстремума функционала $E(\Psi)$, используя эрмитовость гамильтониана:

$$\begin{aligned} \delta E(\Psi) &= \int d\xi \delta\Psi^* \hat{H} \Psi + \int d\xi \Psi^* \hat{H} \delta\Psi = \\ &= \int d\xi \delta\Psi^* \hat{H} \Psi + \int d\xi \delta\Psi \hat{H}^* \Psi^* = 0. \end{aligned}$$

С учетом нормировки волновой функции это уравнение должно выполняться при всех вариациях $\delta\Psi$ и $\delta\Psi^*$, удовлетворяющих условию

$$\int d\xi \delta\Psi^* \Psi + \int d\xi \Psi^* \delta\Psi = 0.$$

Согласно методу неопределенных множителей Лагранжа эти уравнения можно записать в виде одного равенства:

$$\int d\xi \left\{ \delta\Psi^* \hat{H} \Psi + \delta\Psi \hat{H}^* \Psi^* - \lambda \left(\delta\Psi^* \Psi + \delta\Psi \Psi^* \right) \right\} = 0, \quad (7.3)$$

где λ – неопределенный множитель Лагранжа. Комплексно сопряженные функции Ψ и Ψ^* , строго говоря, не являются независимыми. Выделим в этих функциях амплитуду и фазу:

$$\begin{aligned}\Psi &= |\Psi| e^{i\theta}, \quad \Psi^* = |\Psi| e^{-i\theta}; \\ \delta \Psi &= e^{i\theta} (\delta |\Psi| + i\delta\theta |\Psi|), \quad \delta \Psi^* = e^{-i\theta} (\delta |\Psi| - i\delta\theta |\Psi|).\end{aligned}\quad (7.4)$$

Подставляя (7.4) в (7.3), получаем:

$$\begin{aligned}\int d\xi \delta |\Psi| \left\{ e^{-i\theta} \hat{H} |\Psi| e^{i\theta} + e^{i\theta} \hat{H}^* |\Psi| e^{-i\theta} - 2\lambda |\Psi| \right\} + \\ + i \int d\xi \delta\theta \left\{ -|\Psi| e^{-i\theta} \hat{H} |\Psi| e^{i\theta} + |\Psi| e^{i\theta} \hat{H}^* |\Psi| e^{-i\theta} \right\} = 0.\end{aligned}\quad (7.5)$$

Используя произвольность функции Ψ и независимость вариаций амплитуды и фазы, получим, приравняв нулю второй интеграл в (7.5):

$$e^{i\theta} \hat{H}^* |\Psi| e^{-i\theta} = e^{-i\theta} \hat{H} |\Psi| e^{i\theta}.\quad (7.6)$$

Подставив (7.6) в первый интеграл (7.5), получаем

$$\hat{H} \Psi(\xi) = \lambda \Psi(\xi).\quad (7.7)$$

Это есть уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона – стационарное уравнение Шредингера, где множитель Лагранжа является собственным значением энергии $\lambda = E$.

Заметим, что этот же результат получится, если вариации $\delta \Psi$ и $\delta \Psi^*$ считать формально независимыми, поскольку каждая из них является линейной комбинацией независимых действительной и мнимой частей комплексной функции.

§ 7.2. Прямой вариационный метод Ритца

Рассмотренный выше вариационный принцип можно использовать для отыскания низших собственных значений энергии и соответствующих собственных функций гамильтониана. Сначала покажем, что энергия основного состояния E_0 удовлетворяет неравенству:

$$E_0 \leq E(\Psi) = \int d\xi \Psi^*(\xi) \hat{H} \Psi(\xi),\quad (7.8a)$$

где $\Psi(\xi)$ – произвольная функция, удовлетворяющая условию нормировки

$$\int |\Psi(\xi)|^2 d\xi = 1. \quad (7.86)$$

Разложим произвольную функцию $\Psi(\xi)$ по полному набору собственных функций гамильтониана \hat{H} :

$$\Psi(\xi) = \sum_n c_n \psi_n(\xi), \quad \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Тогда получим

$$\int d\xi \Psi^* \hat{H} \Psi = \sum_{n,n'} c_n c_{n'} E_{n'} \int d\xi \psi_n^* \psi_{n'} = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0. \quad (7.9)$$

Таким образом, вычисление E_0 означает отыскание минимума функционала $E(\Psi)$ при варьировании $\Psi(\xi)$ с сохранением нормировки. Практически это делается путем выбора пробной нормированной функции, содержащей некоторое число неизвестных параметров α, β, \dots . После вычисления интеграла

$$E(\alpha, \beta, \dots) = \int d\xi \Psi^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \Psi(\xi; \alpha, \beta, \dots) \quad (7.10)$$

получают значение E , зависящее от этих параметров. Затем приближенный результат для нижнего уровня энергии E_0 сводится к отысканию $\min E(\alpha, \beta, \dots) = E(\alpha_0, \beta_0, \dots)$ на основе системы уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{\partial E}{\partial \beta} = \dots = 0. \quad (7.11)$$

При удачном выборе пробной функции $\min E$ будет близок к E_0 . Приближенная волновая функция основного состояния будет равна $\Psi(\xi; \alpha_0, \beta_0, \dots)$. Такой метод отыскания основного состояния носит название *прямого вариационного метода Рунца*.

Выбор пробных функций базируется на качественном анализе задачи с учетом симметрии. В случае удачи достаточно одного параметра. Вычисление каждого последующего возбужденного состояния все более усложняется вследствие дополнительных условий

ортогональности и нормировки. В частности, первый возбужденный уровень энергии определяется приближенно из системы уравнений:

$$E_1 = \min \int d\xi \Psi_1^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \Psi_1(\xi; \alpha, \beta, \dots) \quad (7.12)$$

при дополнительных условиях нормировки и ортогональности функций

$$\begin{aligned} \int d\xi \Psi_1^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \Psi_1(\xi; \alpha, \beta, \dots) &= 1; \\ \int d\xi \Psi_1^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \Psi_0(\xi; \alpha, \beta, \dots) &= 0. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Очевидно, что число дополнительных условий быстро растет при вычислении следующих возбужденных уровней энергии.

§ 7.3. Пример: линейный гармонический осциллятор

В этом случае гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

При выборе пробной волновой функции нужно учесть, чтобы $\Psi(x; \alpha) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \pm\infty$, поскольку состояние частицы ожидается локализованным. Выберем гауссову функцию $\Psi(x, \alpha) = A e^{-\alpha x^2/2}$. Условие нормировки дает зависимость $A(\alpha)$:

$$A^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = A^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1; \quad A^2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Необходимые вычисления для кинетической и потенциальной энергий дают:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \Psi &= A(-\alpha + \alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2/2}; \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi \frac{d^2}{dx^2} \Psi &= A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx (-\alpha + \alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2} = -\frac{\alpha}{2}; \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \Psi^2 &= A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Записываем функционал энергии и ищем его минимум:

$$\begin{aligned} J(\alpha) &= \frac{\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{m\omega^2}{4\alpha}; \\ \frac{\partial J}{\partial \alpha} &= \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\alpha^2} = 0; \quad \alpha_0^2 = \frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

В результате получаем для основного уровня энергии и соответствующей волновой функции следующий результат:

$$\begin{aligned} E_0 &= J(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2}; \\ \Psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha_0}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha_0 x^2/2} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Удачный выбор пробной функции привел к результату, совпадающему с точным решением (4.26).

§ 7.4. Метод линейных комбинаций

Иногда для оценки собственных значений системы с гамильтонианом, состоящим из кинетической энергии и суммы потенциальных энергий

$$\hat{H} = \hat{K} + \sum_{i=1}^N U_i, \quad (7.17)$$

пробную функцию удобно выбрать в виде линейных комбинаций собственных функций частей полного гамильтониана. Например, если известно решение для части гамильтониана

$$\left(\hat{K} + U_i\right)\varphi_i = E_i\varphi_i, \quad (7.18)$$

то в качестве пробной функции можно выбрать линейную комбинацию нормированных на единицу волновых функций φ_i

$$\Psi(\xi) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(\xi). \quad (7.19)$$

Здесь коэффициенты разложения рассматриваются как вариационные параметры. Тогда функционал энергии приобретает вид (учитываем, что волновая функция Ψ не нормирована):

$$E(\Psi) = \frac{\int d\xi \Psi^*(\xi) \hat{H} \Psi(\xi)}{\int d\xi |\Psi(\xi)|^2} = \frac{\sum_{ik} c_i^* c_k H_{ik}}{\sum_{ik} c_i^* c_k S_{ik}}, \quad (7.20)$$

где

$$H_{ik} = \int d\xi \varphi_i^*(\xi) \hat{H} \varphi_k(\xi); \quad S_{ik} = \int d\xi \varphi_i^*(\xi) \varphi_k(\xi). \quad (7.21)$$

Интеграл S_{ik} не сводится к символу Кронекера δ_{ik} , его часто называют интегралом перекрытия. Согласно духу вариационного метода ищем минимум функционала:

$$\frac{\partial E}{\partial c_j^*} = \frac{\sum_k c_k H_{jk}}{\sum_{ik} c_i^* c_k S_{ik}} - \frac{\sum_{ik} c_i^* c_k H_{ik} \sum_{k'} c_{k'} S_{jk'}}{\left(\sum_{ik} c_i^* c_k S_{ik}\right)^2} = 0. \quad (7.22)$$

С учетом равенства (7.20), получаем на основе (7.22) следующую систему однородных линейных уравнений на коэффициенты c_k :

$$\sum_k (H_{ik} - ES_{ik}) c_k = 0. \quad (7.23)$$

Условием нетривиальности решения этой системы уравнений является равенство нулю ее определителя

$$\|H_{ik} - ES_{ik}\| = 0. \quad (7.24)$$

Это уравнение N -ой степени дает, вообще говоря, N действительных корней – приближенных значений энергии E_n ($1 \leq n \leq N$).

Коэффициенты разложения (7.19) $c_{n1}, c_{n2} \dots c_{nN}$ для каждого значения энергии E_n находятся из системы уравнений (7.23) после подстановки соответствующего значения энергии. Этот метод широко используется при расчете электронной структуры молекул в квантовой химии.

8. КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

§ 8.1. Предельный переход от квантовой механики к классической

Указанный переход удобно исследовать, подставив в волновое уравнение Шредингера (2.4) волновую функцию в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r}, t)\right\}. \quad (8.1)$$

Опустив аргументы, выполняем дифференцирование:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= i\hbar \cdot \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} e^{iS/\hbar} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \left(\frac{i}{\hbar} \nabla S e^{iS/\hbar} \right) + U e^{iS/\hbar} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{i}{\hbar} \nabla^2 S + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 (\nabla S)^2 \right\} e^{iS/\hbar} + U e^{iS/\hbar}. \end{aligned}$$

В результате получаем следующее уравнение для функции $S(\mathbf{r}, t)$:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S. \quad (8.2)$$

Если отбросить в (8.2) последнее слагаемое, то получаем уравнение, совпадающее с классическим уравнением Гамильтона-Якоби для функции действия $S_0(\mathbf{r}, t)$:

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S_0)^2 + U. \quad (8.3)$$

В классической механике функция действия определяется интегралом по времени от лагранжиана

$$S_0(\mathbf{r}, t) = \int_{t_0}^t L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t') dt'. \quad (8.4)$$

Импульс в классической механике выражается через градиент

функции действия $\mathbf{p} = \nabla S_0$; это означает, что траектория частицы нормальна к поверхности равных значений действия. Таким образом, из (8.2) следует, что переход к классической механике реализуется при стремлении постоянной Планка к нулю $\hbar \rightarrow 0$, когда последним слагаемым в (8.2) можно пренебречь.

Рассмотрим стационарные состояния с заданной энергией E , зависимость волновой функции от времени в этом случае известна (2.14):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right). \quad (8.5)$$

Сделаем подстановку в духе (8.1):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp\left(i\frac{\sigma(\mathbf{r})}{\hbar}\right). \quad (8.6)$$

Очевидно, что в этом случае в $S(\mathbf{r}, t)$ можно явно выделить зависимость от времени

$$S(\mathbf{r}, t) = -Et + \sigma(\mathbf{r}). \quad (8.7)$$

Тогда согласно (8.2) получаем:

$$E = \frac{1}{2m}(\nabla\sigma)^2 + U - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\sigma. \quad (8.8)$$

При $\hbar \rightarrow 0$ получаем выражение для энергии в виде суммы классических выражений для кинетической и потенциальной энергий:

$$E_0 = \frac{1}{2m}(\nabla\sigma_0)^2 + U = \frac{p^2}{2m} + U. \quad (8.9)$$

Таким образом, волновое уравнение Шредингера сводится к классическому уравнению, если

$$\hbar \left| \nabla^2 \sigma \right| \ll \left| \nabla \sigma \right|^2 \text{ или } \hbar \left| \nabla \mathbf{p} \right| \ll p^2. \quad (8.10)$$

В случае одномерного движения имеем

$$p^2 \gg \hbar \left| \frac{dp}{dx} \right|. \quad (8.11)$$

Учитывая, что импульсу можно сопоставить длину волны λ (по де

Бройлю) $p = \hbar k = 2\pi\hbar / \lambda$, то

$$\frac{dp}{dx} = 2\pi\hbar \left(-\frac{1}{\lambda^2} \frac{d\lambda}{dx} \right).$$

Тогда условие (8.11) можно записать так:

$$\left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right)^2 \gg \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right)^2 \frac{d\lambda}{dx}, \quad 2\pi \gg \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \quad (8.12)$$

Неравенство (8.12) означает, что изменение длины волны при движении частицы должно быть очень медленным. Если характерные размеры системы порядка L , то $d\lambda / dx \approx \lambda / L$ и условие квазиклассичности сводится к неравенству $\lambda \ll L$ – условию справедливости геометрической оптики.

Условие применимости классической механики можно представить и в другом виде, если учесть, что в классической механике $p = \sqrt{2m(E - U)}$, т.е.

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{m}{\sqrt{2m(E - U)}} \frac{dU}{dx} = -\frac{m}{p} \frac{dU}{dx}. \quad (8.13)$$

В этом случае условие (8.11) можно записать в виде

$$|p|^3 \gg \hbar m \left| \frac{dU}{dx} \right|, \quad (8.14)$$

т.е. классика оправдывается в случае движения частицы с большим импульсом в потенциальном поле с малым градиентом (внешние силы, следовательно, малы).

Ясно, что классическое приближение заведомо неприменимо при $E = U$, т.е. вблизи “точек поворота”. В точках поворота, согласно классической механике, частица останавливается, после чего начинает двигаться обратно. При $p = \sqrt{2m(E - U)} \rightarrow 0$ де-бройлеровская длина волны $\lambda = 2\pi\hbar / p \rightarrow \infty$, и условие геометрической оптики не выполняется.

§ 8.2. Метод ВКБ (Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна)

Запишем уравнение (8.8) в виде

$$\frac{1}{2m}(\nabla\sigma)^2 - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\sigma = E - U \quad (8.15)$$

и будем искать его решение в виде разложения по степеням постоянной Планка \hbar :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\sigma_2 + \dots \quad (8.16)$$

Обратимся к одномерному случаю

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \dots\right)'\right]^2 - \frac{i\hbar}{2m}\left(\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \dots\right)'' = E - U. \quad (8.17)$$

В нулевом приближении имеем

$$\frac{1}{2m}(\sigma_0')^2 = E - U(x). \quad (8.18)$$

Отсюда находим $\sigma_0(x)$ с точностью до произвольной константы интегрирования

$$\sigma_0(x) = \pm \int_0^x dx' \sqrt{2m[E - U(x')]} = \pm \int_0^x dx' p(x'). \quad (8.19)$$

Под интегралом фигурирует классическое выражение для импульса. Следующий член разложения:

$$\begin{aligned} \sigma_0'\sigma_1' + \frac{1}{2}\sigma_0'' &= p\sigma_1' + \frac{1}{2}p' = 0; \\ \sigma_1' &= -\frac{1}{2}\frac{p'}{p}. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Интегрируя, получаем:

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2}\ln p = -\ln\sqrt{p}. \quad (8.21)$$

Следовательно, частное решение для волновой функций имеет вид

$$\Psi(x) = e^{i\sigma/\hbar} \approx e^{i\sigma_0/\hbar + \sigma_1} = e^{-\ln\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'\right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'\right). \quad (8.22)$$

Общее решение в квазиклассическом приближении можно записать как

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left\{ C_1 \exp \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' + C_2 \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx' \right] \right\}; \quad (8.23)$$

$$p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]}.$$

Здесь C_1 и C_2 являются произвольными константами интегрирования, которые могут быть найдены из граничных условий. Смысл общего множителя $[p(x)]^{-1/2}$ легко установить на основе следующих соображений. Поскольку $|\Psi|^2 dx$ есть вероятность найти частицу в интервале расстояний $x, x + dx$, то для квазиклассической частицы она пропорциональна времени нахождения в dx , т.е. $dx(m/p)$. Разумеется, в классической механике импульс p вещественен. Здесь же это обозначение $p = \sqrt{2m(E - U)}$, которое относится и к случаю $E < U$.

§ 8.3. Граничные условия для частицы в потенциальной яме

Рассмотрим движение частицы в потенциальной яме произвольной формы $U(x)$. Выделим области движения частицы, где ее энергия $E > U$ (между «точками поворота» a и b – область II) и $E < U$ ($x < a$ – область I, $x > b$ – область III). Волновые функции, соответствующие этим областям, обозначим через $\Psi_I(x)$, $\Psi_{II}(x)$, $\Psi_{III}(x)$, их общий вид определяется уравнением (8.23). Коэффициенты перед экспонентами для соответствующих областей будут разными, соотношения между ними установим из граничных условий в точках a и b , в которых $U(a) = U(b) = E$.

1) *Граничные условия в точке a .* В области I импульс $p = \sqrt{2m(E - U)}$ оказывается мнимым, и экспоненты волновой функции (8.23) становятся вещественными, причем одна из них убывает вглубь этой области, а другая экспоненциально растет до бесконечности. Очевидно, что растущая до бесконечности часть волновой функции противоречит как ее вероятностному истолкованию, так и физическому смыслу; поэтому коэффициент перед соответствующей экспонентой должен быть положен равным нулю. На основе этих соображений волновая функция, убывающая вглубь «запретной» области I ($x < a$), может быть записана согласно (8.23) в следующем виде:

$$\Psi_I(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p(x')| dx'\right) \quad (8.24)$$

В области II волновая функция имеет стандартный вид:

$$\Psi_{II}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left\{ C_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) + C_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) \right\} \quad (8.25)$$

Однако, граничным условием для приведенных функций воспользоваться непосредственно нельзя, так как в точке поворота $x = a$ импульс $p(a) = \sqrt{2m[E - U(a)]} = 0$, и квазиклассическое приближение непригодно (см. 8.11 и 8.14). Однако, можно воспользоваться обходным путем, распространив x на комплексную плоскость, и тем самым проследить трансформацию функции $\Psi(x > a)$ в $\Psi(x < a)$, обойдя точку $x = a$ в комплексной плоскости $x = x' + ix''$ на достаточном расстоянии, на котором квазиклассическое приближение формально применимо.

Чтобы проследить трансформацию волновой функции $\Psi(x)$ при переходе из области I в область II, можно воспользоваться медленностью изменения потенциала $U(x)$, что является условием квазиклассичности задачи (см. 8.14). Это позволяет получить упрощенное выражение для $U(x)$ путем разложения этой функции в ряд Тэйлора вблизи точки a :

$$U(x) \approx E + U'_a(x - a) + \dots, \quad (8.26)$$

ограничившись линейным членом. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} p(x) &= \sqrt{2m(E - U)} = \sqrt{2m(a - x)U'_a} = \gamma\sqrt{x - a}, \\ \gamma &= \sqrt{-2mU'_a} > 0. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Здесь неравенство во второй строчке обеспечивается отрицательным значением производной U'_a в точке a . Рассмотрим вначале функцию $\Psi_{II}(x)$ (8.25) в этом приближении. Для интеграла от импульса имеем:

$$\int_a^x dx' p(x') = \gamma \int_a^x dx' \sqrt{x' - a} = \gamma \frac{2}{3} (x - a)^{3/2}. \quad (8.28a)$$

В комплексной плоскости аргумент функции можно представить в виде $(x - a) = \rho e^{i\varphi}$, следовательно

$$\int_a^x dx' p(x') = \frac{2}{3} \gamma \rho^{3/2} e^{3i\varphi/2} = \frac{2}{3} \gamma \rho^{3/2} \left(\cos \frac{3\varphi}{2} + i \sin \frac{3\varphi}{2} \right). \quad (8.28b)$$

На вещественной оси $\varphi = 0$, тогда для волновой функции (8.25) имеем вблизи точки a :

$$\Psi_{II}(\rho, \varphi = 0) = \frac{1}{\sqrt{\gamma \rho^{1/2}}} \left\{ C_1 \exp \left(i \frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2} \right) + C_2 \left(-i \frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2} \right) \right\}. \quad (8.29)$$

Рассмотрим теперь функцию $\Psi_I(x)$ (8.24) в приближении (8.26). В этой области $x < a$, согласно (8.27) на вещественной оси можно записать:

$$\begin{aligned} |p(x)| &= \gamma \sqrt{a - x} = \gamma (a - x)^{1/2}; \\ \int_x^a dx' |p(x')| &= \int_x^a dx' \gamma \sqrt{a - x'} = \frac{2\gamma}{3} (a - x)^{3/2}. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Переходя в комплексную плоскость, имеем согласно (8.30):

$$\begin{aligned} a - x &= \rho e^{i(\varphi - \pi)}, \quad |p(x)| = \gamma \rho^{1/2} e^{i(\varphi - \pi)/2}; \\ \int_x^a dx' |p(x')| &= \frac{2}{3} \gamma \rho^{3/2} e^{i3(\varphi - \pi)/2}. \end{aligned} \quad (8.31)$$

В результате для функции (8.24) в комплексной плоскости получаем:

$$\Psi_I(\rho, \varphi) = \frac{C}{\sqrt{\gamma \rho^{1/2} \exp[i(\varphi - \pi) / 2]}} \exp\left[-\frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2} e^{i3(\varphi - \pi)/2}\right]. \quad (8.32)$$

Очевидно, что при $\varphi = \pi$ мы попадаем на вещественную ось в области I ($x < a$):

$$\Psi_I(\rho, \varphi = \pi) = \frac{C}{\sqrt{\gamma \rho^{1/2}}} \exp\left[-\frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2}\right]. \quad (8.33)$$

Эта функция, как и следовало ожидать, экспоненциально затухает в «запретной» области. Для «сшивания» (8.32) с приближенной функцией в области II (8.29) мы должны обойти точку поворота ($x = a$) либо в верхней комплексной полуплоскости, либо в нижней. В первом случае нужно положить $\varphi = 0$:

$$\Psi_I(\rho, \varphi = 0) = \frac{C \exp(i\pi / 4)}{\sqrt{\gamma \rho^{1/2}}} \exp\left[-i \frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2}\right]. \quad (8.34)$$

Отсюда видно, что (8.34) совпадает со вторым слагаемым в (8.29), если положить

$$C_2 = C \exp(i\pi / 4). \quad (8.35)$$

При $\varphi = 2\pi$ (обход точки $x = a$ снизу) получаем

$$\Psi_I(\rho, \varphi = 2\pi) = \frac{C \exp(-i\pi / 4)}{\sqrt{\gamma \rho^{1/2}}} \exp\left[i \frac{2}{3\hbar} \gamma \rho^{3/2}\right], \quad (8.36)$$

что совпадает с первым слагаемым в (8.29), если положить

$$C_1 = C \exp(-i\pi / 4). \quad (8.37)$$

В результате искомая функция в области II (8.25) приобретает вид:

$$\Psi_{II}(x) = \frac{2C}{\sqrt{p(x)}} \cos\left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right]. \quad (8.38)$$

2) *Граничные условия в точке b.* Волновые функции в «запретной» области ($x > b$) и слева от точки поворота запишем в виде

$$\Psi_{\text{III}}(x) = \frac{C'}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_b^x dx' |p(x')|\right];$$

$$\Psi_{\text{II}}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left\{ C'_1 \exp\frac{i}{\hbar} \int_x^b dx' p(x') + C'_2 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_x^b dx' p(x')\right] \right\}. \quad (8.39)$$

Для сшивания этих функций снова используем приближенное выражение для потенциальной энергии и импульса

$$U = E + U'_b(x - b) + \dots;$$

$$p(x) = \beta\sqrt{(b - x)}, \quad \beta = \sqrt{2mU'_b}; \quad (8.40)$$

$$\int_x^b dx' p(x') = \frac{2}{3} \beta(b - x)^{3/2}.$$

Запишем сначала приближенное выражение для волновой функции слева от точки поворота ($x < b$). После перехода в комплексную плоскость, используя (8.40), получим:

$$x - b = \rho e^{i\varphi}, \quad p(x) = \beta\rho^{1/2} e^{i(\varphi - \pi)/2};$$

$$\int_x^b dx' p(x') = \beta\rho^{3/2} e^{i3(\varphi - \pi)/2};$$

$$\Psi_{\text{II}}(\rho, \varphi = \pi) = \frac{1}{\sqrt{\beta\rho^{1/2}}} \left\{ C'_1 \exp\left(i \frac{2}{3\hbar} \beta\rho^{3/2}\right) + C'_2 \exp\left(-i \frac{2}{3\hbar} \beta\rho^{3/2}\right) \right\}. \quad (8.41)$$

Рассмотрим теперь приближенную волновую функцию справа от точки поворота ($x > b$).

$$x - b = \rho e^{i\varphi}, \quad \int_b^x |p| dx = \frac{2}{3} \beta(x - b)^{3/2} = \frac{2}{3} \beta\rho^{3/2} e^{i3\varphi/2};$$

$$\Psi_{\text{III}}(\rho, \varphi) = \frac{C'}{\sqrt{\beta\rho^{1/2} \exp(i\varphi/2)}} \exp\left[-\frac{2}{3\hbar} \beta\rho^{3/2} \left(\cos \frac{3\varphi}{2} + i \sin \frac{3\varphi}{2}\right)\right]. \quad (8.42)$$

Положив в (8.42) $\varphi = \pm\pi$, переведем волновую функцию на вещественную ось в область $x < b$ (обходя точку поворота на расстоянии ρ) через верхнюю или нижнюю комплексную

полуплоскость соответственно:

$$\Psi_{\text{III}}(\rho, \varphi = \pm\pi) = \frac{C'}{\sqrt{\beta\rho^{1/2} \exp(\pm i\pi / 2)}} \exp\left(\pm i \frac{2}{3\hbar} \beta\rho^{3/2}\right). \quad (8.43)$$

Очевидно, что для каждого знака $\varphi = \pm\pi$ мы получаем либо первое, либо второе слагаемое в волновой функции (8.41), если положим

$$C'_1 = C' \exp(-i\pi / 4), \quad C'_2 = C' \exp(i\pi / 4). \quad (8.44)$$

Отсюда следует, что волновая функция во всей области II может быть записана как

$$\Psi_{\text{II}}(x) = \frac{2C'}{\sqrt{p(x)}} \cos\left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b dx' p(x') - \frac{\pi}{4}\right]. \quad (8.45)$$

Изложенный метод отыскания констант интегрирования не является единственным. Другой возможный путь состоит в том, чтобы найти точное решение уравнения Шредингера для волновых функций вблизи точек поворота, используя по-прежнему упрощенный потенциал (8.26) и (8.40). Затем это решение, которое выражается через функцию Эйри, нужно сшить с квазиклассическими вблизи точек поворота. Этот путь нам представляется более громоздким.

§ 8.4. Квантование Бора-Зоммерфельда

Квазиклассическое решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме оказалось различным для граничных условий в разных точках поворота. Требование совпадения этих решений приводит к дополнительному условию квантования. Итак, приравняв (8.45) и (8.38) получаем:

$$C' \cos\left\{\frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx - \frac{\pi}{4}\right\} = C \cos\left\{\frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx - \frac{\pi}{4}\right\}. \quad (8.46)$$

Правую часть уравнения преобразуем так, чтобы выделить в ней функцию, совпадающую с левой частью.

$$\begin{aligned}
& \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx - \frac{\pi}{4} \right\} = \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx - \frac{\pi}{4} \right\} = \\
& = \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2} \right\} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx - \frac{\pi}{4} \right\} + \\
& + \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2} \right\} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_x^b p dx - \frac{\pi}{4} \right\}.
\end{aligned} \tag{8.47}$$

Нетрудно видеть, что совпадение функций в уравнении (8.46) достигается при равенстве нулю последней строки в (8.47). Это требование приводит к условиям

$$\begin{aligned}
& \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2} \right\} = 0, \quad \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2} \right\} = \pi n; \\
& C' = C \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx - \frac{\pi}{2} \right\} = C \cos \pi n = C(-1)^n.
\end{aligned} \tag{8.48}$$

Здесь квантовое число n принимает целочисленные значения $n = 0, 1, 2, \dots$. Первое из этих условий можно представить в виде интеграла по полному периоду классического движения частицы:

$$2 \int_a^b dx p(x) = \oint dx p(x) = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \tag{8.49}$$

Это условие определяет в квазиклассическом случае стационарные состояния частицы и называется *правилом квантования Бора-Зоммерфельда*.

Заметим, что квантовое число n определяет число узлов квазиклассической волновой функции частицы в потенциальной яме. Эти узлы относятся к классически доступной области ($a < x < b$), поскольку в запретной области вне этого интервала функция затухает монотонно, не имея нулей на конечных расстояниях. Обратившись к волновой функции (8.38)

$$\Psi_{\text{II}}(x) = \frac{2C}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right],$$

мы видим, согласно (8.48), что фаза этой функции растёт от значения $-\pi/4$ в точке $x = a$ до значения $\pi(n + 1/4)$ во второй точке поворота b . В этом интервале косинус обращается в нуль n раз.

Нетрудно убедиться, что условие квазиклассичности движения (8.11) соответствует большим квантовым числам n . В самом деле, с учетом разложений (8.26) или (8.40) это условие можно представить в виде

$$p^2 \gg \hbar \left| \frac{dp}{dx} \right| = \frac{\hbar m}{p} \left| \frac{dU}{dx} \right| \approx \frac{\hbar m}{p} \left| \frac{E - U(x)}{\Delta x} \right|_{a,b} = \frac{\hbar m}{p} \frac{p^2}{2m|\Delta x|}; \quad (8.50)$$

$$|\Delta x|_{a,b} \gg \frac{\hbar}{2p} = \frac{\lambda}{4\pi}.$$

Здесь Δx означает расстояние до точки поворота. Согласно неравенству во второй строке (8.50) квазиклассическое приближение справедливо лишь на расстоянии, по крайней мере, нескольких длин волн от каждой из точек поворота. Поэтому решения (8.38) и (8.45) являются хорошим приближением лишь в случае, когда между точками поворота укладывается достаточно много длин волн: $\lambda \ll b - a$, что соответствует большим значениям квантового числа n .

§ 8.5. Нормировка квазиклассических функций. Принцип соответствия.

Существенный вклад в нормировочный интеграл для волновой функции частицы в потенциальной яме внесет лишь область II ($a < x < b$), так как вне этой области волновая функция экспоненциально затухает. Таким образом, для стационарного состояния с квантовым числом n имеем:

$$\int dx |\Psi_n(x)|^2 = 1 \approx \int_a^b dx |\Psi_{II}(x)|^2 = 4C^2 \int_a^b \frac{dx}{p(x)} \cos^2 \Phi; \quad (8.51)$$

$$\Phi(x) = \int_a^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4}.$$

Если квантовое число n велико, то фаза Φ является большим числом,

и квадрат косинуса под интегралом можно заменить его средним значением $\langle \cos^2 \Phi \rangle = 1/2$. Это следует из того, что второе слагаемое в $\cos^2 \Phi = (1 + \cos 2\Phi)/2$ много раз меняет знак под интегралом и поэтому внесет исчезающе малый вклад. Далее заметим, что в классической механике частица в потенциальной яме совершала бы периодическое движение от точки a до точки b и обратно с периодом T :

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 2 \int_a^b \frac{dx}{v(x)} = 2m \int_a^b \frac{dx}{p(x)}. \quad (8.52)$$

Здесь через $v(x)$ обозначена скорость частицы и $p(x) = mv(x)$. Следовательно, (8.51) дает

$$4C^2 \int_a^b \frac{dx}{p(x)} \cos^2 \Phi \approx 2C^2 \int_a^b \frac{dx}{p(x)} = C^2 \frac{T}{m} = C^2 \frac{2\pi}{m\omega} = 1; \quad (8.53)$$

$$\Psi_{II}(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x dx' p(x') - \frac{\pi}{4} \right].$$

Расстояние между уровнями энергии при больших n соответствует классической частоте колебаний $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$. Чтобы показать это, заметим, что правило квантования в форме (8.49) можно истолковать как квантование площади, охватываемой траекторией в фазовом пространстве координата-импульс. Рассмотрим разность площадей фазового пространства, охватываемых траекториями для соседних квантовых чисел, которым соответствуют энергии E_n и $E_{n+1} = E_n + \Delta E$:

$$\oint_{E_n + \Delta E} dxp(x) - \oint_{E_n} dxp(x) = \Delta E \oint \frac{dp(x)}{dE_n} dx \quad (8.54)$$

Поскольку $dE/dp = p/m$, из (8.54) получаем:

$$\Delta E \oint \frac{dp(x)}{dE_n} dx = \Delta E \oint \frac{m dx}{p(x)} = \Delta E T = 2\pi\hbar; \quad (8.55)$$

$$\Delta E = \frac{2\pi\hbar}{T} = \hbar\omega.$$

Этот же результат можно получить, продифференцировав правило квантования (8.49) по n :

$$\pi = \frac{1}{\hbar} \int_a^b dx \frac{dp(x)}{dE_n} \frac{dE_n}{dn} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n}{dn} \int_a^b dx \frac{m}{p(x)} = \frac{dE_n}{dn} \frac{\pi}{\hbar\omega}; \quad (8.56)$$

$$\frac{dE_n}{dn} = \hbar\omega.$$

Таким образом, при больших квантовых числах разность соседних уровней энергии равна классической частоте движения, умноженной на постоянную Планка (принцип соответствия).

§ 8.6. Квазиклассическое приближение для линейного гармонического осциллятора.

Зависимость потенциальной энергии от координаты и точки поворота в этом случае определяются уравнениями

$$U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}; \quad (8.57)$$

$$E = \frac{m\omega^2 a^2}{2}, \quad x_{1,2} = \pm a.$$

Зависимость импульса от координаты приобретает вид:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - U(x)]} = \sqrt{2m \frac{m\omega^2}{2} (a^2 - x^2)} = m\omega \sqrt{a^2 - x^2}. \quad (8.58)$$

Правило квантования Бора-Зоммерфельда (8.48) дает

$$\begin{aligned}
\int_{-a}^a dx p(x) &= 2m\omega \int_0^a dx \sqrt{(a^2 - x^2)} = \\
&= m\omega \left[x\sqrt{a^2 - x^2} + a^2 \arcsin \frac{x}{a} \right]_0^a = \frac{\pi m\omega a^2}{2} = \quad (8.59) \\
&= \frac{\pi E}{\omega} = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right).
\end{aligned}$$

Результат квазиклассического приближения совпал в этом случае с точным решением.

9. СПИН. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ

§ 9.1. Спин

В главе 2 было показано, что как и в классической механике, закон сохранения момента импульса замкнутой системы является следствием изотропности пространства. В квантовой механике эта связь становится еще более глубокой, поскольку классическое определение момента $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ теряет свой непосредственный смысл, так как координата \mathbf{r} и импульс \mathbf{p} одновременно не могут иметь определенных значений (их операторы не коммутируют). Поэтому связь момента со свойствами симметрии по отношению к вращениям становится в квантовой механике основным содержанием понятия о моменте. При анализе движения частицы в поле центральных сил мы видели, что задание квантовых чисел орбитального момента l и его проекции на z -ось m определяет угловую зависимость волновой функции $Y_l^m(\theta, \varphi)$ и тем самым ее свойства симметрии по отношению к вращениям. В частности, $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ остается неизменной при поворотах вокруг оси z (см. 5.25). Всякий же поворот, меняющий направление z , приводит к тому, что проекция момента на эту ось уже не будет иметь определенного значения. Это значит, что в новых осях волновая функция превратится в суперпозицию $2l + 1$ функций с разными значениями m при заданном l . Иными словами, при поворотах системы координат $2l + 1$ функций $Y_l^m(\theta, \varphi)$ преобразуется друг через друга. Закон этого преобразования, т.е. коэффициенты суперпозиций (как функции углов поворота координатных осей), полностью определяется заданием числа l . Таким образом, момент l приобретает смысл квантового числа, классифицирующего состояния системы по их трансформационным свойствам по отношению к вращениям системы координат. Этот аспект особенно существенен в квантовой механике в связи с тем, что он не связан непосредственно с

явной зависимостью волновой функции от углов, закон преобразования может быть сформулирован сам по себе, без ссылки на эту зависимость.

В § 5.4 мы видели, что внутреннее состояние покоящегося атома водорода характеризуется его главным квантовым числом n (определяющим его энергию) и определенным значением орбитального момента l , связанным с движением электрона внутри атома. Этот момент может еще иметь $2l + 1$ ориентаций в пространстве, определяемых квантовым числом m . Иными словами, характеризуя состояние покоящегося атома водорода, нужно указать помимо энергии его внутренний момент и его проекцию на некоторое направление. При таком понимании смысла момента становится несущественным вопрос о его происхождении, и мы приходим к представлению о «собственном» моменте частицы вне зависимости от того, является ли она «сложной» или «элементарной». Отсюда следует, что в квантовой механике любой частице следует приписывать некоторый «собственный» момент s , не связанный с ее движением в пространстве. Этот момент называется *спином*. Существование спина элементарных частиц является специфически квантовым свойством и не допускает классической интерпретации.

Таким образом, волновая функция частицы должна зависеть как от координаты \mathbf{r} , так и от спиновой переменной (дискретной), указывающей значение проекции спина: $\Psi(x, y, z, \sigma)$. Вероятность встретить частицу в элементе объема d^3r с произвольным значением проекции спина дается суммой по всем проекциям спина

$$d^3r \sum_{\sigma} |\Psi(x, y, z; \sigma)|^2.$$

Соответственно вероятность иметь определенное значение проекции спина σ дается интегралом по всему пространству

$$\int d^3r |\Psi(x, y, z, \sigma)|^2.$$

Операторы проекций спина $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ имеют те же коммутационные соотношения, что и операторы проекций орбитального момента $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ (5.12). Однако, мы не можем считать, что значения спина s и его проекций являются целыми числами,

подобно орбитальному моменту l , так как в случае орбитального момента мы опирались на конкретный вид оператора \hat{l} : $\hat{l}_z = -i(x\partial / \partial y - y\partial / \partial x)$ и т.д. Можно утверждать лишь, что значения проекции спина на какую-либо ось (например, s_z) изменяется в пределах $-s \leq s_z \leq s$ с шагом, равным единице. Ясно, однако, что значение $2s$ должно быть целым числом, отсюда следует возможность существования полуцелых значений спина s .

Матрицы оператора спина совпадают с матрицами оператора орбитального момента (5.39):

$$\begin{aligned} \langle \sigma | s_x | \sigma + 1 \rangle &= \langle \sigma + 1 | s_x | \sigma \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{s(s+1) - \sigma(\sigma+1)}; \\ \langle \sigma | s_y | \sigma + 1 \rangle &= -\langle \sigma + 1 | s_y | \sigma \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{s(s+1) - \sigma(\sigma+1)}. \end{aligned} \quad (9.1)$$

§ 9.2. Свойства операторов спина в случае $s = 1/2$

В важном случае спина $s = 1/2$ соотношения (9.1) можно выразить через *матрицы Паули* $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$:

$$\hat{s} = \frac{1}{2} \hat{\sigma}, \quad (9.2)$$

где

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.3)$$

Прямым перемножением этих матриц можно убедиться, что они удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x^2 &= \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \hat{1}; \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y &= i \hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i \hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i \hat{\sigma}_y; \\ \hat{\sigma}_\alpha \hat{\sigma}_\beta + \hat{\sigma}_\beta \hat{\sigma}_\alpha &= 2\delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Последняя строка в (9.4) указывает на антикоммутируемость матриц Паули. С помощью этих соотношений можно получить следующую

полезную формулу:

$$\begin{aligned}
 (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{a})(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{b}) &= (\hat{\sigma}_x a_x + \hat{\sigma}_y a_y + \hat{\sigma}_z a_z)(\hat{\sigma}_x b_x + \hat{\sigma}_y b_y + \hat{\sigma}_z b_z) = \\
 &= \hat{\sigma}_x^2 a_x b_x + \hat{\sigma}_y^2 a_y b_y + \hat{\sigma}_z^2 a_z b_z + \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y a_x b_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x a_y b_x + \dots = \\
 &= a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z + i\hat{\sigma}_z (a_x b_y - a_y b_x) + \dots = (\mathbf{a} \mathbf{b}) + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} [\mathbf{a} \times \mathbf{b}].
 \end{aligned} \tag{9.5}$$

Любая скалярная функция от матриц Паули с помощью этой формулы может быть сведена к линейному по этим матрицам выражению.

В частности, общая формула (2.28) для оператора поворота системы на конечный угол φ вокруг некоторой оси в случае спина $s = 1/2$ приобретает вид

$$\hat{R}_\varphi = \exp \left\{ i\varphi \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} / 2 \right\}. \tag{9.6}$$

Здесь \mathbf{n} – орт вдоль оси вращения. Разлагая экспоненту в ряд, используя соотношение (9.5) и суммируя затем коэффициенты при матрицах Паули и независимые от них слагаемые, получаем

$$\begin{aligned}
 \hat{R}_\varphi &= 1 + \frac{i}{2} \varphi \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} + \frac{1}{2!} \left(\frac{i}{2} \varphi \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{i}{2} \varphi \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \right)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{i}{2} \varphi \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \right)^4 + \dots = \\
 &= 1 + i\mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\frac{\varphi}{2} \right) - \frac{1}{2!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^2 - \frac{1}{3!} \mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^4 + \dots = \\
 &= \cos \left(\frac{\varphi}{2} \right) + i\mathbf{n} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \sin \left(\frac{\varphi}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{9.7}$$

Отсюда, в частности, следует, что в случае $s = 1/2$ при повороте на угол $\varphi = 2\pi$ преобразование не является тождественным: $\hat{R}_{2\pi} = -1$.

§ 9.3. Спинор

Частица со спином $s = 1/2$ может находиться в состояниях с проекциями спина на некоторую ось $\sigma = \pm 1/2$, которым соответствуют волновые функции $\Psi(x, y, z, \sigma_1 = 1/2)$ и $\Psi(x, y, z, \sigma_2 = -1/2)$. Интересуясь лишь зависимостью волновой функции от проекции спина, этим двум функциям можно сопоставить двухкомпонентную величину (опустив зависимость от координат)

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi(1/2) \\ \Psi(-1/2) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Psi^1 \\ \Psi^2 \end{pmatrix}, \quad (9.8)$$

которая называется *спинором*. Здесь мы ввели сокращенные обозначения для волновых функций с разными проекциями спина с помощью верхних индексов. В данном случае мы имеем спинор первого ранга. При повороте системы координат на угол φ вокруг оси, определяемой направлением орта \mathbf{n} , спинор преобразуется с помощью оператора поворота (9.7):

$$\tilde{\Psi} = \hat{R}_\varphi \Psi. \quad (9.9)$$

В частности, при повороте вокруг оси z находим:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi} &= \begin{pmatrix} \tilde{\Psi}^1 \\ \tilde{\Psi}^2 \end{pmatrix} = \left(\cos \frac{\varphi}{2} + i\hat{\sigma}_z \sin \frac{\varphi}{2} \right) \begin{pmatrix} \Psi^1 \\ \Psi^2 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^1 \\ \Psi^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi^1 e^{i\varphi/2} \\ \Psi^2 e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Заметим, что поворот на угол 2π не является тождественным преобразованием: компоненты спинора меняют знак на обратный. Аналогичным путем можно получить преобразование спинора при повороте системы координат вокруг осей x и y .

Для описания состояний частицы с произвольным значением спина S можно ввести спиноры высших рангов. Для этого удобно рассмотреть совокупность n частиц со спином $1/2$ ($n = 2S$). В частности, спинором второго ранга является четырехкомпонентная величина $\Psi^{\lambda\mu}$, компоненты которой преобразуются как произведения $\Psi^\lambda \Psi^\mu$ компонент двух спиноров первого ранга. Более подробные сведения об алгебре спиноров можно найти в Курсе теоретической физики Ландау и Лифшица (том III, «Квантовая механика»).

§ 9.4. Сложение моментов

Полный момент частицы со спином (в том числе композитной) состоит из орбитального и спинового моментов $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Операторы их компонент коммутируют, относясь к разным переменным:

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{S}_\beta] = 0.$$

Состояние частицы может характеризоваться определенным значением квадратов $\mathbf{L}^2 = L(L + 1)$ и $\mathbf{S}^2 = S(S + 1)$ и их проекций на одну из осей координат: $L_z = m$ и $S_z = \sigma$. Такие состояния описываются волновыми функциями $|LmS\sigma\rangle = |Lm\rangle|S\sigma\rangle$, являющихся произведением собственных функций каждого из операторов в отдельности. При фиксированных L и S имеется $(2L + 1)(2S + 1)$ различных функций этого вида, отличающихся значениями пары m и σ .

Но возможно и иное описание этой системы, опираясь на значение квадрата полного момента $\hat{\mathbf{J}}^2 = J(J + 1)$ и его проекции J_z (помимо квантовых чисел L, S). Легко убедиться, что волновая функция $|LmS\sigma\rangle$ является собственной функцией оператора проекции полного момента на ось z $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$ с собственным значением $J_z = m + \sigma \equiv M$:

$$\begin{aligned} (\hat{L}_z + \hat{S}_z)|LmS\sigma\rangle &= \hat{L}_z|Lm\rangle|S\sigma\rangle + \hat{S}_z|Lm\rangle|S\sigma\rangle = \\ &= (m + \sigma)|Lm\rangle|S\sigma\rangle = M|LmS\sigma\rangle. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Однако, собственная функция $|Lm\rangle|S\sigma\rangle$ не является собственной функцией оператора квадрата полного момента $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$, т.к. оператор $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_x\hat{S}_x$ перепутывает (смешивает) собственные функции с разными значениями m и σ , отличающимися на единицу. Собственными функциями будут лишь суперпозиции разных $|Lm\rangle|S\sigma\rangle$, отвечающие одному и тому же значению L, S и J, M .

Рассмотрим сначала, каковы возможные значения квантового числа J , анализируя значения $J_z = M = m + \sigma$. Очевидно, что его максимальное значение равно $M_{\max} = L + S$. Оно осуществляется в единственном состоянии $|L, L\rangle|S, S\rangle$. Следующее состояние будет на единицу меньше $M = L + S - 1$ и ему можно сопоставить две

независимые волновые функции $|L, L - 1\rangle|S, S\rangle$ и $|L, L\rangle|S, S - 1\rangle$. Из них можно составить две независимые линейные комбинации. Одна из них будет соответствовать полному моменту $J = L + S$ с проекцией $M = L + S - 1$, а другая полному моменту на 1 меньше $J = L + S - 1$ с его максимальной проекцией $M = L + S - 1$.

Для $M = L + S - 2$ будем иметь уже три независимые функции $|L, L - 2\rangle|S, S\rangle$, $|L, L - 1\rangle|S, S - 1\rangle$, $|L, L\rangle|S, S - 2\rangle$, которым соответствуют три значения квантового числа J :

$$J : L + S, L + S - 1, L + S - 2.$$

Таким образом, на каждом этапе уменьшения M на единицу появляется новое значение J до тех пор, пока не дойдем до значений, при которых либо $m = -L$, либо $\sigma = -S$. Таким образом, минимально возможное значение полного момента равно $J = |L - S|$.

При заданных значениях L и S квантовое число J может пробегать последовательность значений, отличающихся на единицу в пределах неравенства:

$$|L - S| \leq J \leq L + S. \quad (9.12)$$

Каждому J соответствует $(2J + 1)$ значений с $M = \pm J, \pm (J - 1)$ и т.д. Поэтому общее число состояний

$$\begin{aligned} \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1) &= (L + S)(L + S + 1) - (L - S - 1)(L - S) + 2S + 1 = \\ &= 4SL + 2L + 2S + 1 = (2L + 1)(2S + 1). \end{aligned} \quad (9.13)$$

т.е. совпадает с числом состояний $|Lm\rangle|S\sigma\rangle$, как и следовало ожидать.

Очевидно, что эти рассуждения можно обобщить на моменты количества движения любой природы. Если имеем два оператора момента, действующие на независимые переменные (например, две разные части системы), то их моменты коммутируют:

$$[\hat{J}_{1\alpha}, \hat{J}_{2\beta}] = 0. \quad (9.14)$$

Состояние $|J_1 m_1\rangle |J_2 m_2\rangle$ может характеризоваться $J_1^2 = J_1(J_1 + 1)$ и $J_2^2 = J_2(J_2 + 1)$ и их проекциями $J_{1z} = m_1$, $J_{2z} = m_2$, но можно ввести другие квантовые числа: J и $J_z = m_1 + m_2 = M$. Полный момент системы J может принимать значения, подобно (9.12)

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \quad (9.15)$$

(правило треугольника).

Собственные функции в представлении $|J_1 J_2 J M\rangle$ являются линейными комбинациями состояний $|J_1 m_1\rangle |J_2 m_2\rangle$:

$$|J_1 J_2 J M\rangle = \sum_{m_1 m_2} (J_1 J_2 m_1 m_2 | J M) |J_1 m_1\rangle |J_2 m_2\rangle, \quad (9.16)$$

причем $m_1 + m_2 = M$. Коэффициенты линейной комбинации $(J_1 J_2 m_1 m_2 | J M)$ называются *коэффициентами векторного сложения Клебша-Гордона*, которые приведены в специальных справочниках.

Часто вводят другие коэффициенты ($3J$ -символы Вигнера), обладающие высокой симметрией:

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} (-1)^{J_1 - J_2 - M} (J_1 J_2 m_1 m_2 | J, -M). \quad (9.17)$$

Они отличны от нуля при выполнении правила треугольника (9.15) и равенства $m_1 + m_2 + M = 0$. Значение $3J$ -символа не меняется при четном числе перестановок столбцов и умножается на множитель $(-1)^{J_1 + J_2 + J}$ при нечетном. Кроме того, имеет место равенство

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = (-1)^{J_1 + J_2 + J} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ -m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix}. \quad (9.18)$$

$3J$ -символы удовлетворяют соотношениям ортонормировки:

$$\sum_{JM} (2J+1) \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m'_1 & m'_2 & M \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}; \quad (9.19)$$

$$\sqrt{2J+1} \sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}. \quad (9.20)$$

При сложении большего числа моментов вводятся $6J$ символы и т.д. (см. учебник Ландау и Лифшица).

§ 9.5. Обращение времени и теорема Крамерса

А) *Оператор обращения времени.* В классической механике уравнения движения не изменяются при обращении времени, т.е. при изменении его знака $t \rightarrow -t$. В квантовой теории следствия обращения времени требуют дополнительного рассмотрения. Волновое уравнение Шредингера для частицы с нулевым спином имеет вид (2.4)

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (9.21)$$

После замены в (9.21) $t \rightarrow -t$ получаем уравнение

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, -t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, -t)}{\partial t}, \quad (9.21a)$$

которое отличается от (9.21) знаком правой части. Если гамильтониан действительный, то комплексное сопряжение уравнения (9.21a) дает результат

$$\hat{H}\Psi^*(\mathbf{r}, -t) = i\hbar \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, -t)}{\partial t}. \quad (9.22)$$

Это уравнение совпадает с (9.21) для волновой функции $\Psi^*(\mathbf{r}, -t)$, которая является решением уравнения Шредингера, описывающим обращенное во времени движение частицы. Эта волновая функция получается из $\Psi(\mathbf{r}, t)$ операциями комплексного сопряжения и изменения знака времени.

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести оператор комплексного сопряжения соотношением

$$\hat{K}\Psi = \Psi^*. \quad (9.23)$$

Рассмотрим его свойства. При действии оператора на линейную

комбинацию функций и на скалярное произведение двух функций получаем:

$$\begin{aligned} \hat{K}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) &= c_1^*\Psi_1^* + c_2^*\Psi_2^* = c_1^*\hat{K}\Psi_1 + c_2^*\hat{K}\Psi_2; \\ |\hat{K}\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle| &= |\langle\hat{K}\Psi_1|\hat{K}\Psi_2\rangle| = |\langle\Psi_1^*|\Psi_2^*\rangle| = |\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle|. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Здесь первая строка равенств указывает на нелинейность оператора \hat{K} (см. 1.18), а вторая показывает неизменность абсолютного значения скалярного произведения двух произвольных функций, т.е. оператор \hat{K} не меняет нормировку волновых функций. Операторы, удовлетворяющие двум условиям (9.24) называются *антиунитарными*. Произведение унитарного и антиунитарного операторов дает антиунитарный оператор. Дважды применяя оператор комплексного сопряжения, получаем тождественное преобразование:

$$\hat{K}^2\Psi = \hat{K}\Psi^* = \Psi; \quad \hat{K}^2 = 1. \quad (9.25)$$

Применим теперь введенный оператор \hat{K} для преобразования обычных линейных операторов. Операция комплексного сопряжения оператора \hat{F} определяется соотношением:

$$\hat{K}\hat{F}\hat{K}^{-1} = \hat{K}\hat{F}\hat{K} = \hat{F}^*. \quad (9.26)$$

Все физические величины можно разделить на два класса: t -четные или t -нечетные, в зависимости от того, меняют или не меняют они знак при обращении времени. Например, импульс \mathbf{P} , момент импульса \mathbf{L} , спин \mathbf{S} представляют собой t -нечетные величины, в то время как координата \mathbf{r} , кинетическая и потенциальная энергия являются t -четными величинами. Очевидно, что операторы координаты и импульса соответствуют этой классификации с помощью лишь преобразования комплексного сопряжения (9.26):

$$\begin{aligned} \hat{K}\hat{\mathbf{r}}\hat{K}^{-1} &= \hat{\mathbf{r}}; \\ \hat{K}\hat{\mathbf{p}}\hat{K}^{-1} &= \hat{K}(-i\hbar\nabla)\hat{K}^{-1} = i\hbar\nabla = -\hat{\mathbf{p}}. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Это значит, что оператор комплексного сопряжения корректно сыграл роль оператора обращения времени по отношению к операторам координаты и импульса. Однако, использовать оператор \hat{K} в качестве оператора обращения времени недостаточно, поскольку результат его действия на оператор физической величины зависит от ее

представления. В частности, для операторов момента импульса обычно выбирают представление, в котором операторы компонент \hat{L}_x и \hat{L}_z оказываются матрицами с действительными элементами, а оператор \hat{L}_y – матрицей с чисто мнимыми элементами (см. 5.39). В этом представлении преобразование (9.26) дает

$$\begin{aligned}\hat{K}\hat{L}_x\hat{K}^{-1} &= \hat{L}_x, \\ \hat{K}\hat{L}_y\hat{K}^{-1} &= -\hat{L}_y, \\ \hat{K}\hat{L}_z\hat{K}^{-1} &= \hat{L}_z.\end{aligned}\tag{9.28}$$

Этот результат указывает, что оператор обращения времени для этого представления следует определить так, чтобы он был произведением оператора \hat{K} и оператора, изменяющего знаки операторов \hat{L}_x и \hat{L}_z , но оставляющим неизменным знак оператора \hat{L}_y . Последним свойством обладает оператор поворота на угол π вокруг оси y (см. 2.28):

$$\begin{aligned}\hat{R}_\pi^y\hat{L}_x\left(\hat{R}_\pi^y\right)^{-1} &= e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{L}_xe^{-i\pi\hat{L}_y} = \hat{L}_x\cos\pi + \hat{L}_z\sin\pi = -\hat{L}_x, \\ \hat{R}_\pi^y\hat{L}_y\left(\hat{R}_\pi^y\right)^{-1} &= e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{L}_ye^{-i\pi\hat{L}_y} = \hat{L}_y, \\ \hat{R}_\pi^y\hat{L}_z\left(\hat{R}_\pi^y\right)^{-1} &= e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{L}_ze^{-i\pi\hat{L}_y} = \hat{L}_z\cos\pi - \hat{L}_x\sin\pi = -\hat{L}_z.\end{aligned}\tag{9.29}$$

Здесь оператор момента импульса записан в единицах постоянной Планка. Таким образом, в качестве оператора обращения времени $\hat{\Theta}$ для частицы с нулевым спином можно использовать произведение операторов:

$$\hat{\Theta} = \hat{R}_\pi^y\hat{K} = e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{K}.\tag{9.30}$$

Отсюда видна тесная связь операций обращения знака времени и вращений координатной системы.

Квадрат оператора обращения времени для частицы с нулевым спином является тождественным преобразованием (для частицы со спином это, как мы увидим далее, вообще говоря, не так). На основе (9.30) получаем

$$\hat{\Theta}^2 = e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{K}e^{i\pi\hat{L}_y}\hat{K} = e^{i\pi\hat{L}_y}\left(e^{i\pi\hat{L}_y}\right)^* = e^{i\pi\hat{L}_y}\left(e^{-i\pi\hat{L}_y^*}\right) = e^{2i\pi\hat{L}_y} = 1.\tag{9.31}$$

Этот результат (интуитивно кажущийся очевидным) можно доказать следующим рассуждением. Произведем унитарное преобразование, делающее матрицу \hat{L}_y диагональной. Тогда вместо оператора \hat{L}_y в (9.31) можно подставить его собственные значения, которые для оператора проекции орбитального момента являются целыми числами m . Следовательно, оператор $\hat{\Theta}^2$ в (9.31) идентичен экспоненте $\exp(2i\pi m) = 1$. Этот общий результат можно проверить прямым разложением в ряд экспоненты в (9.31) и подстановкой конкретных матриц \hat{L}_y для частных случаев ($L = 0, 1, \dots$). Свертывая далее ряды для коэффициентов перед одинаковыми матрицами, можно убедиться, что все они обращаются в нуль, за исключением единичной матрицы.

Б) *Теорема Крамерса*. Если гамильтониан инвариантен относительно обращения времени, то стационарные состояния Ψ и $\hat{\Theta}\Psi$ будут относиться к одному уровню энергии. В самом деле, имеем:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= E\Psi, \\ \hat{\Theta}\hat{H}\Psi &= \hat{\Theta}\hat{H}\hat{\Theta}^{-1}\hat{\Theta}\Psi = \hat{H}\hat{\Theta}\Psi = E\hat{\Theta}\Psi.\end{aligned}\tag{9.32}$$

Нетрудно убедиться, что при нулевом спине $\hat{\Theta}\Psi$ отличается от Ψ только произвольной фазой, т.е.

$$\hat{\Theta}\Psi = e^{i\varphi}\Psi.\tag{9.33}$$

В самом деле, подействуем на это уравнение слева оператором $\hat{\Theta}$ еще раз и воспользуемся результатом (9.31):

$$\hat{\Theta}^2\Psi = \hat{\Theta}e^{i\varphi}\Psi = e^{-i\varphi}\hat{\Theta}\Psi = \Psi; \quad \hat{\Theta}\Psi = e^{i\varphi}\Psi\tag{9.33a}$$

Следовательно, Ψ и $\hat{\Theta}\Psi$ могут отличаться лишь фазой, т.е. описывают одно и то же стационарное состояние.

Если частица обладает спином, то ситуация существенно меняется. Поскольку операторы орбитального момента и спина обладают одинаковыми коммутационными соотношениями, обобщение выражения для оператора обращения времени заключается в замене орбитального момента в (9.30) на полный момент частицы $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ (в единицах \hbar):

$$\hat{\Theta} = e^{i\pi\hat{J}_y} \hat{K}. \quad (9.34)$$

Напомним, что операторы моментов $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ коммутируют между собой, действуя на разные переменные – пространственные координаты и внутренние степени свободы частиц.

В случае целого значения спина полный момент также остается целым числом, и все изложенные выше выводы остаются в силе. Однако, в случае полуцелого спина значение полного момента J становится также полуцелым и в этом случае вместо (9.31) имеем

$$\hat{\Theta}^2 = e^{2i\pi\hat{J}_y} = -1. \quad (9.35)$$

Это следует из того, что собственные значения M оператора \hat{J}_y могут отличаться от значения J только на единицу, являясь также полуцелым числом: $M = \pm(n + 1/2)$, ($n = 0, 1, 2, \dots$). Это значит, что оператор $\hat{\Theta}^2$ эквивалентен экспоненте $\exp[\pm 2i\pi(n + 1/2)] = -1$ при полуцелом J . Это обстоятельство приводит к важным следствиям. Одним из них является *теорема Крамерса*, утверждающая, что в отсутствие магнитного поля все уровни энергии для стационарных состояний частицы с *полуцелым спином* должны быть как минимум двукратно вырождены. Доказательство теоремы следует из равенства (9.35) для полуцелого спина, которое приводит к соотношению

$$\hat{\Theta}^2\Psi = -\Psi, \quad (9.36)$$

которое противоречит уравнениям (9.33а). Следовательно, при полуцелом спине две волновые функции Ψ и $\hat{\Theta}\Psi$, являющиеся собственными функциями инвариантного относительно инверсии времени гамильтониана и относящиеся к одному и тому же уровню энергии, *должны быть различными*, а соответствующее собственное значение энергии является минимум двукратно вырожденным (*крамерсовское вырождение*). Если частица является композитной, состоящей из нескольких частиц с полуцелым спином, то операция обращения времени носит различный характер при четном или нечетном числе составляющих частиц: при нечетном числе частиц имеет место крамерсовское вырождение.

10. СИСТЕМЫ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ

§ 10.1. Принцип тождественности одинаковых частиц

В классической механике одинаковые частицы, несмотря на тождественность их свойств, можно перенумеровать и следить в дальнейшем за траекторией каждой из них. В квантовой механике положение совершенно меняется, поскольку понятие траектории теряет смысл: если в какой-то момент известна координата электрона, то уже в следующий момент его координаты вообще не имеют никакого определенного значения. Поэтому, локализовав электроны в некоторый момент времени и перенумеровав, мы ничего не добьемся для идентификации их в дальнейшем: если в другой момент мы локализуем один из электронов, то не сможем указать, какой именно электрон попал в эту точку. Таким образом, в квантовой механике одинаковые частицы полностью теряют свою индивидуальность – принцип неразличимости одинаковых частиц. Это приводит к новым чертам в поведении совокупности одинаковых частиц.

Рассмотрим квантовое состояние двух одинаковых невзаимодействующих частиц. В силу их тождественности два состояния, получающиеся друг из друга перестановкой, должны быть физически полностью эквивалентными. Это значит, что соответствующая волновая функция может измениться только на фазовый множитель. Эти утверждения можем записать, введя оператор перестановок частиц \hat{P} :

$$\hat{P}\Psi(\xi_1\xi_2) = \Psi(\xi_2\xi_1) = e^{i\varphi}\Psi(\xi_1\xi_2) \quad (10.1)$$

Здесь ξ означает совокупность координатных и спиновых переменных. Повторная перестановка должна привести к удвоению фазы, но в то же время, к исходному состоянию:

$$\begin{aligned} \hat{P}^2\Psi(\xi_1\xi_2) &= e^{i\varphi}\hat{P}\Psi(\xi_2\xi_1) = e^{2i\varphi}\Psi(\xi_1\xi_2); \\ \hat{P}^2\Psi(\xi_1\xi_2) &= \Psi(\xi_1\xi_2). \end{aligned} \quad (10.2)$$

Сравнивая две строки в (10.2), получаем $e^{2i\varphi} = 1$, или $e^{i\varphi} = \pm 1$. Таким образом, уравнение (10.1) приводит к соотношению

$$\hat{P}\Psi(\xi_1\xi_2) = \pm\Psi(\xi_1\xi_2) \quad (10.3)$$

Отсюда следует, что волновая функция должна быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки двух частиц. Формулу (10.1) можно рассматривать как уравнение на собственные функции и собственные значения оператора перестановок (величина $e^{i\varphi}$ играет здесь роль собственного значения). Тогда результат (10.3) для симметричной и антисимметричной функций дает:

$$\begin{aligned} \hat{P}\Psi_s(\xi_1\xi_2) &= +\Psi_s(\xi_1\xi_2); \\ \hat{P}\Psi_a(\xi_1\xi_2) &= -\Psi_a(\xi_1\xi_2). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Очевидно, что волновые функции всех состояний данной системы должны иметь одинаковую симметрию, т.к. их линейная комбинация, составленная из функций разной симметрии, была бы ни симметричной ни антисимметричной. Этот результат обобщается на систему с произвольным числом частиц.

Симметрия волновой функции по отношению к перестановкам является фундаментальным свойством элементарных частиц и тесно связана с их статистикой. Частицы, подчиняющиеся статистике Ферми-Дирака (фермионы), описываются антисимметричными волновыми функциями, а частицы, подчиняющиеся статистике Бозе-Эйнштейна (бозоны) – симметричными функциями. Статистика сложных частиц определяется четностью числа фермионов.

Возникает вопрос, как составить волновую функцию системы одинаковых невзаимодействующих частиц на основе волновых функций отдельных частиц. Обозначим через p_1, p_2, \dots номера состояний, в которых находятся отдельные частицы. Для двух одинаковых фермионов нормированная на единицу антисимметричная функция имеет вид

$$\Psi_a(\xi_1\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1) \} = -\Psi_a(\xi_2\xi_1). \quad (10.5)$$

Очевидно, что эта волновая функция обращается в нуль, если частицы находятся в одном и том же состоянии ($p_1 = p_2$) – *принцип Паули*.

Заметим, что (10.5) можно записать в виде детерминанта второго ранга

$$\Psi_a(\xi_1\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) \end{vmatrix}. \quad (10.6)$$

Отсюда обобщение на произвольное число частиц N делается весьма просто (*детерминанты Слэтера*):

$$\Psi_a(\xi_1\xi_2\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{p_1}(\xi_1) & \Psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_1}(\xi_N) \\ \Psi_{p_2}(\xi_1) & \Psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_2}(\xi_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Psi_{p_N}(\xi_1) & \Psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \Psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (10.7)$$

Очевидно, что это выражение также удовлетворяет принципу Паули, т.к. детерминант обращается в нуль при совпадении любых двух строк.

Два бозона должны описываться симметричной волновой функцией:

$$\Psi_s(\xi_1\xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1) \} = +\Psi_s(\xi_2\xi_1). \quad (10.8)$$

Обобщение на произвольное число частиц получается в результате симметризации:

$$\Psi_s(\xi_1\xi_2\dots) = \text{Const} \sum \hat{P} \psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2)\dots\psi_{p_N}(\xi_N), \quad (10.9)$$

где сумма берется по всем $N!$ функциям, получающимся в результате всевозможных перестановок N частиц.

§ 10.2. Атом гелия.

Простейшей реальной системой, содержащей одинаковые частицы, является атом гелия He с двумя электронами в поле положительно заряженного ядра. Положительный заряд ядра равен Ze с $Z = 2$, в целом атом гелия электрически нейтрален. Аналогичное строение имеют заряженные ионы лития Li^+ ($Z = 3$), бериллия Be^{2+} ($Z = 4$) и т.д.

Запишем гамильтониан двух электронов в кулоновском поле ядра с учетом взаимодействия между электронами:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (10.10)$$

Здесь введено обозначение $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Мы не учитываем спин-орбитальное взаимодействие, которое является релятивистским эффектом и будет рассмотрено в соответствующем разделе. Поскольку гамильтониан (10.10) не зависит от спина, координатные и спиновые переменные электронов разделяются:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2, \sigma_1\sigma_2) = \Phi(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1\sigma_2). \quad (10.11)$$

Так как электроны являются фермионами, то волновая функция (10.11) должна быть антисимметричной относительно их перестановок. Это означает, что если координатная функция (которую называют также *орбитальной*) симметрична, то спиновая функция должна быть антисимметричной и наоборот.

Уравнение на собственные функции и собственные значения с гамильтонианом (10.10) точно не решается. Мы используем теорию возмущений, считая взаимодействие между электронами малым. Количественно это приближение дает ошибку порядка 15%, но суть задачи выясняется. В нулевом приближении задача сводится к движению независимых электронов в поле ядра – такая задача решена для атома водорода (см. § 5.4). С учетом изменения заряда ядра в нулевом приближении имеем для энергии и волновых функций одного электрона:

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}; \quad (10.12)$$

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Основному состоянию в нулевом приближении, когда оба электрона находятся в состоянии $1s$ (электронная конфигурация $1s^2$), соответствуют энергия

$$2\varepsilon_{1s} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} \quad (10.13a)$$

и координатная волновая функция

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp \left[-\frac{Z(r_1 + r_2)}{a_0} \right]. \quad (10.13б)$$

В первом порядке теории возмущений энергия основного состояния равна

$$E_0 = 2\varepsilon_{1s} + Q;$$

$$Q = \langle \Phi_0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_0 \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_1) \varphi_{1s}^2(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (10.14)$$

Вычисление интеграла приводит к результату

$$Q = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0}; \quad E_0 = -\frac{Ze^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{8} \right). \quad (10.15)$$

Координатная функция (10.13б) симметрична относительно перестановок электронов, поэтому спиновая функция двух электронов в основном состоянии $\chi_0(\sigma_1\sigma_2)$ должна быть антисимметричной. Обозначив два возможных спиновых состояний электрона через $\chi_{\uparrow}(\sigma)$ и $\chi_{\downarrow}(\sigma)$, антисимметричную спиновую функцию двух электронов можем записать в виде

$$\chi_0(\sigma_1\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)], \quad (10.16)$$

которое соответствует состоянию с антипараллельными спинами при суммарном спине $S = 0$.

§ 10.3. Возбужденные состояния атома гелия.

Рассмотрим теперь возбужденные состояния, в которых один из электронов остается в состоянии $1s$, а другой находится в состоянии $2s$, т.е. возникает электронная конфигурация $(1s)(2s)$. В этом случае уже можно построить симметричные и антисимметричные по перестановкам электронов комбинации функций φ_{1s} и φ_{2s} :

$$\begin{aligned}\Phi_s(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) + \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)], \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1s}(r_1)\varphi_{2s}(r_2) - \varphi_{1s}(r_2)\varphi_{2s}(r_1)].\end{aligned}\quad (10.17)$$

Они должны, конечно, умножаться соответственно на антисимметричные и симметричные функции спинов. В первом случае по имеем спиновый синглет вида (10.16) с $S = 0$, во втором – спиновый триплет с $S = 1$, которому соответствуют три симметричные спиновые функции (с проекцией суммарного спина $M = 0, \pm 1$):

$$\begin{aligned}\chi_{M=0}(\sigma_1\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)], \\ \chi_{M=1}(\sigma_1\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2), \\ \chi_{M=-1}(\sigma_1\sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2).\end{aligned}\quad (10.18)$$

Состояния с симметричными орбитальными функциями называются *парасостояниями* (таким является также основное состояние), а состояния с антисимметричными орбитальными функциями называются *ортосостояниями*.

В нулевом приближении пара- и ортосостояния имеют одинаковую энергию $\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$, однако при учете взаимодействия электронов их энергии оказываются разными. С формальной точки зрения для применения теории возмущений мы должны обратиться к формулам вырожденного случая, которые приведут к правильным линейным комбинациям нулевого приближения. Но в данном случае мы уже знаем их из общих соображений симметрии относительно перестановок электронов. Энергия парасостояния в первом порядке теории возмущений равна

$$E_{\text{пара}} = \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + \langle \Phi_s | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_s \rangle. \quad (10.19)$$

Диагональный матричный элемент от взаимодействия электронов можно представить в виде двух слагаемых:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_s | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_s \rangle &= Q + J; \\ Q &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{1s}^2(r_1) \varphi_{2s}^2(r_2), \\ J &= \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{1s}(r_1) \varphi_{2s}(r_1) \varphi_{1s}(r_2) \varphi_{2s}(r_2). \end{aligned} \quad (10.20)$$

Интеграл Q называют *кулоновским интегралом*. Он определяет обычное среднее значение кулоновского взаимодействия электронов без учета корреляции их движения. Интеграл J называется *обменным интегралом*, который определяет часть кулоновского взаимодействия электронов, обусловленную корреляцией их движения вследствие свойств симметрии относительно перестановок фермионов. Это чисто квантовый эффект.

Энергия ортосостояния записывается аналогично уравнению (10.19):

$$\begin{aligned} E_{\text{орто}} &= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} + \langle \Phi_a | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_a \rangle; \\ \langle \Phi_a | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi_a \rangle &= Q - J. \end{aligned} \quad (10.21)$$

Энергия ортосостояния оказывается ниже, вырождение снимается. В этом можно было убедиться и из качественных соображений. В самом деле, из вида функций (10.17) следует, что в случае ортосостояния волновая функция электронов обращается в нуль при совпадении координат электронов, в то время как в случае парасостояния она достигает наибольшего значения. Иными словами, в ортосостоянии спины электронов параллельны, т.е. находятся в одинаковом состоянии, и вследствие принципа Паули электроны не могут приблизиться, и соответствующая часть кулоновского взаимодействия выпадает. В парасостоянии все наоборот.

Точно также обстоит дело и с другими возбужденными состояниями. Таким образом, энергетические уровни атома гелия (и подобных ионов) разбиваются на две системы уровней: парасостояния, соответствующего симметричным орбитальным функциям, и ортосостояния соответствующие антисимметричным орбитальным функциям. Каждому уровню парасостояния соответствует одна

спиновая функция ($S = 0$), а ортосостоянию ($S = 1$) – три. Соответственно их называют синглетными и триплетными уровнями. Если пренебрегать спин-орбитальным взаимодействием, то переходы между ними (с испусканием или поглощением света) запрещены из-за ортогональности спиновых функций. В связи с этим эти состояния являются долгоживущими, метастабильными (месяцы). Газ парагелия – диамагнитен, ортогелия – парамагнитен.

§ 10.4. Оператор обменного взаимодействия.

Согласно результатам предыдущего параграфа обменная часть кулоновского взаимодействия двух электронов в пара- и ортосостоянии определяется значением полного спина этих электронов. В первом случае она равна $\Delta E_{\text{обм}}(S = 0) = J$, во втором $\Delta E_{\text{обм}}(S = 1) = -J$. Представляет интерес построить спиновый оператор двух частиц, собственные значения которого совпадали бы с энергиями обменного взаимодействия. Оператор квадрата полного спина двух электронов равен

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = (\hat{s}_1)^2 + (\hat{s}_2)^2 + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{3}{2} + 2\hat{s}_1\hat{s}_2. \quad (10.22)$$

В последнем равенстве мы учли, что квадраты операторов спина электрона являются просто числами, умноженными на единичную матрицу второго ранга. В состояниях с определенными значениями полного спина можно заменить оператор квадрата полного спина его собственным значением:

$$\frac{1}{2} + 2\hat{s}_1\hat{s}_2 = S(S + 1) - 1. \quad (10.23)$$

Очевидно, что оператор (10.23) имеет собственные значения ∓ 1 при $S = 0$ и $S = 1$ соответственно. Следовательно, оператор обменного взаимодействия можно записать в виде

$$\hat{V}_{\text{обм}} = -\frac{1}{2}J(1 + 4\hat{s}_1\hat{s}_2). \quad (10.24a)$$

Этот оператор был введен почти одновременно Дираком и

Гайзенбергом в 1926 г. для объяснения обменного взаимодействия, что позволило Гайзенбергу объяснить явление ферромагнетизма. В теории магнетизма твердых тел обменные взаимодействия атомов, обладающих ненулевым спином, записывают обычно в виде

$$\hat{H}_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \sum_{k,l} J_{kl} \hat{\mathbf{S}}_k \hat{\mathbf{S}}_l \quad (10.246)$$

и называют гамильтонианом Гайзенберга.

§ 10.5. Вторичное квантование. Фермионы

В разделе §10.1 было показано, что принцип тождественности одинаковых частиц приводит к тому, что волновые функции должны быть симметричными, или антисимметричными относительно перестановок частиц. Для большого числа частиц это приводит к довольно громоздкой процедуре симметризации или антисимметризации их волновых функций. Чтобы избежать этого, в квантовой механике существует особый математический аппарат для описания одинаковых частиц – вторичное квантование. Он также очень удобен для описания процессов, в которых происходит рождение или уничтожение частиц. В основе этого метода роль независимых переменных играют числа частиц, находящихся в различных квантовых состояниях, а не координаты и спины частиц. Для описания состояния системы частиц в этом случае удобно использовать понятие вектора состояния, введенного в §3.2.

Введем сначала вектор состояния, описывающий *вакуумное состояние*, в котором вообще нет ни одной частицы. Его мы будем обозначать символом

$$|0\rangle. \quad (10.25)$$

В общем случае частица может находиться в одном из состояний с волновой функцией $\psi_k(\xi)$, являющейся собственной функцией оператора некоторой физической величины \hat{F} : $\hat{F}\psi_k(\xi) = f_k\psi_k(\xi)$. Совокупность всех функций $\psi_k(\xi)$ образуют ортонормированный базис, т.е. удовлетворяет соотношению

$$\int d\xi \psi_k^*(\xi) \psi_l(\xi) = \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (10.26)$$

Вектор состояния частицы с волновой функцией $\psi_k(\xi)$ определим как

$$|k\rangle = \hat{a}_k^+ |0\rangle. \quad (10.27)$$

Оператор \hat{a}_k^+ называется *оператором рождения частицы* в состоянии, описываемом волновой функцией ψ_k . Эрмитово-сопряженный вектор по отношению к (10.27) имеет вид

$$\langle k| = \langle 0| \hat{a}_k, \quad (10.28)$$

где \hat{a}_k – оператор, эрмитово-сопряженный оператору \hat{a}_k^+ . Векторы $\langle k|$ и $|k\rangle$ называют бра- и кэт-вектором соответственно (от английского слова *bracket* - скобка) Так как векторы (10.27) соответствуют полному ортонормированному набору собственных функций ψ_k (10.26), их скалярное произведение должно удовлетворять условию

$$\langle k|l\rangle = \langle 0| \hat{a}_k \hat{a}_l^+ |0\rangle = \delta_{kl}. \quad (10.29)$$

Отсюда можно сделать заключение о роли оператора \hat{a}_k . В самом деле, среднее по вакуумному состоянию (10.29) можно рассматривать как скалярное произведения векторов $|0\rangle$ и $\hat{a}_k \hat{a}_l^+ |0\rangle$. Следовательно, из (10.29) получаем соотношение

$$\hat{a}_k \hat{a}_l^+ |0\rangle = \delta_{kl} |0\rangle, \quad (10.30)$$

которое позволяет заключить, что \hat{a}_k является *оператором уничтожения частицы* в состоянии ψ_k . Очевидно, что если подействовать оператором уничтожения a_k на вакуумное состояние $|0\rangle$, должен получиться нуль:

$$\hat{a}_k |0\rangle = 0. \quad (10.31)$$

В случае двух частиц, находящихся в состояниях ψ_k и ψ_l , кет- и бра-векторы имеют вид

$$|kl\rangle = \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ |0\rangle, \quad (10.32a)$$

$$\langle kl | = \langle 0 | \hat{a}_l \hat{a}_k. \quad (10.32б)$$

Номеров частиц здесь нет, мы не указываем, какая именно частица находится в состоянии ψ_k , а какая – в ψ_l . Физически эквивалентное состояние по отношению к (10.32а) можно представить также кет-вектором

$$\hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ |0\rangle, \quad (10.33)$$

Следовательно, состояние (10.33) должно отличаться от (10.32а) не более, чем фазой; перестановка операторов дает лишь фазовый множитель, подобно (10.1) при перестановке частиц в волновой функции:

$$\hat{P} \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ = \hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ = e^{i\varphi} \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+. \quad (10.34)$$

Переставив в левой части уравнения (10.34) операторы еще раз, мы получаем еще один фазовый множитель $e^{i\varphi}$, а с другой стороны должны просто вернуться к исходному порядку операторов (10.32). В результате получаем

$$\begin{aligned} \hat{P}^2 \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ &= e^{2i\varphi} \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ = \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+; \\ e^{i\varphi} &= \pm 1. \end{aligned} \quad (10.35)$$

Таким образом, согласно (10.35) получаем два возможных соотношения:

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \mp \hat{a}_l^+ \hat{a}_k^+ = 0. \quad (10.36)$$

Иными словами операторы рождения частицы в разных состояниях должны либо *коммутировать*, либо *антикоммутировать*. Частицы, операторы рождения которых *коммутируют*, являются бозонами; частицы, операторы рождения которых *антикоммутируют*, являются фермионами. Очевидно, соотношение, аналогичное (10.36), имеем для операторов уничтожения частиц

$$\hat{a}_k \hat{a}_l \mp \hat{a}_l \hat{a}_k = 0. \quad (10.37)$$

В дальнейшем операторы рождения и уничтожения бозонов будем обозначать как \hat{b}_k^+ и \hat{b}_k , а фермионов – как \hat{c}_k^+ и \hat{c}_k .

Установим теперь коммутационные соотношения между операторами рождения и уничтожения фермионов. Эта задача тесно

связана с нормировкой двухчастичного вектора состояния. Нормировка вектора (10.32) в случае фермионов определяется скалярным произведением

$$\langle kl | kl \rangle = \langle 0 | \hat{c}_l \hat{c}_k \hat{c}_k^+ \hat{c}_l^+ | 0 \rangle = A_{kl}. \quad (10.38)$$

Отсюда можно получить полезное соотношение. Для этого заметим, что вакуумное среднее (10.38) можно рассматривать также как скалярное произведение вектора $\hat{c}_k \hat{c}_k^+ \hat{c}_l^+ | 0 \rangle$ на одночастичный вектор $\hat{c}_l^+ | 0 \rangle$. Поскольку оператор $\hat{c}_k \hat{c}_k^+$, действуя на вектор состояния справа, сначала рождает одну частицу в состоянии ψ_k , а затем ее же уничтожает, то вектор состояния $\hat{c}_k \hat{c}_k^+ \hat{c}_l^+ | 0 \rangle$ можно считать с точностью до множителя также одночастичным:

$$\hat{c}_k \hat{c}_k^+ \hat{c}_l^+ | 0 \rangle = A_{kl} \hat{c}_l^+ | 0 \rangle. \quad (10.39)$$

Значение этого множителя следует из (10.38) и нормировки одночастичных векторов на единицу (10.29).

Для получения результата перестановки операторов рождения и уничтожения одного фермиона, подействуем сначала их антикоммутатором на вакуумное состояние:

$$\left(\hat{c}_k \hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+ \hat{c}_k \right) | 0 \rangle = \hat{c}_k \hat{c}_l^+ | 0 \rangle = \delta_{kl} | 0 \rangle. \quad (10.40)$$

Здесь второе слагаемое обратилось в нуль вследствие действия на вакуумное состояние оператора уничтожения, а второе равенство следует из общего соотношения (10.30). В результате можно заключить, что действие указанного антикоммутатора на вакуумное состояние согласуется со следующим соотношением

$$\hat{c}_k \hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+ \hat{c}_k = \delta_{kl}. \quad (10.41)$$

Чтобы выяснить, является ли этот результат общим, подействуем теперь этим антикоммутатором на одночастичное состояние:

$$\hat{c}_k \hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+ \hat{c}_k = \delta_{kl} \quad (10.42)$$

Здесь мы учли, что перестановка двух операторов уничтожения частицы приводит к изменению знака. Отсюда видно, что соотношение (10.41) может быть общим только при выполнении

условия

$$(1 - A_{kl}) = \delta_{kl}, \quad A_{kl} = (1 - \delta_{kl}). \quad (10.43)$$

Из условия (10.43) следует еще один важный вывод: нормировка двухчастичного вектора состояния обращается в нуль, если фермионы рождаются в одном и том же квантовом состоянии (при $k = l$). Иными словами, вероятность встретить два фермиона в одном состоянии равна нулю, и принцип Паули выполняется автоматически. При $k \neq l$ двухчастичный вектор состояния фермионов нормирован на единицу. Выпишем теперь все полученные выше перестановочные соотношения для операторов рождения и уничтожения фермионов:

$$\begin{aligned} \hat{c}_k^+ \hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+ \hat{c}_k^+ &= 0, \\ \hat{c}_k \hat{c}_l + \hat{c}_l \hat{c}_k &= 0, \\ \hat{c}_k \hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+ \hat{c}_k &= \delta_{kl}. \end{aligned} \quad (10.44)$$

§ 10.6. Вторичное квантование. Бозоны

Выпишем сначала формулы (10.36) и (10.37) в бозонных обозначениях

$$\hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k^+ = 0, \quad \hat{b}_k \hat{b}_l - \hat{b}_l \hat{b}_k = 0. \quad (10.45)$$

Чтобы установить коммутационные соотношения между операторами рождения и уничтожения одного бозона, рассмотрим скалярное произведение для двухбозонного вектора состояния подобно случаю фермионов (10.38):

$$\langle 0 | \hat{b}_l \hat{b}_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ | 0 \rangle = B_{kl}. \quad (10.46)$$

Аналогично соотношению (10.39) получаем

$$\hat{b}_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ | 0 \rangle = B_{kl} \hat{b}_l^+ | 0 \rangle. \quad (10.47)$$

Действуя далее коммутатором операторов рождения и уничтожения одного бозона последовательно на вакуумное и одночастичное состояния, получаем:

$$(\hat{b}_k \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k) | 0 \rangle = \hat{b}_k \hat{b}_l^+ | 0 \rangle = \delta_{kl} | 0 \rangle; \quad (10.48)$$

$$\begin{aligned}
(\hat{b}_k \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k) \hat{b}_k^+ |0\rangle &= \hat{b}_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ |0\rangle - \hat{b}_l^+ |0\rangle = \\
&= B_{kl} \hat{b}_l^+ |0\rangle - \hat{b}_l^+ |0\rangle = (B_{kl} - 1) \hat{b}_l^+ |0\rangle.
\end{aligned} \tag{10.49}$$

Аргументация при получении этих соотношений та же, что и в случае фермионов (10.40) и (10.42), но с использованием соотношений (10.45). Для согласованности коммутационных соотношений, следующих из (10.48) и (10.49), нужно потребовать выполнения условия

$$(B_{kl} - 1) = \delta_{kl}, \quad B_{kl} = (1 + \delta_{kl}). \tag{10.50}$$

Отсюда следует общее соотношение для перестановки операторов рождения и уничтожения одного бозона

$$(\hat{b}_k \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k) = \delta_{kl}, \tag{10.51}$$

которое вместе с уравнениями (10.45) составляет полный набор коммутационных соотношений для бозонных операторов

$$\begin{aligned}
\hat{b}_k \hat{b}_l - \hat{b}_l \hat{b}_k &= 0, \\
\hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k^+ &= 0, \\
(\hat{b}_k \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k) &= \delta_{kl}.
\end{aligned} \tag{10.51a}$$

Следует подчеркнуть, что в противоположность фермионам, вероятность встретить два бозона в одном и том же состоянии не только конечна, но и увеличивается:

$$\begin{aligned}
\langle 0 | \hat{b}_l \hat{b}_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_l^+ | 0 \rangle &= 1, \quad k \neq l; \\
\langle 0 | (\hat{b}_k)^2 (\hat{b}_k^+)^2 | 0 \rangle &= 2.
\end{aligned} \tag{10.52}$$

Таким образом, бозоны имеют тенденцию накапливаться в одном и том же состоянии. Используя формулы (10.51) и (10.52) можно легко найти нормировку трехбозонного вектора состояния:

$$\begin{aligned}
\langle 0 | (\hat{b}_k)^3 (\hat{b}_k^+)^3 | 0 \rangle &= \langle 0 | (\hat{b}_k)^2 (1 + \hat{b}_k^+ \hat{b}_k) (\hat{b}_k^+)^2 | 0 \rangle = \\
&= 2 + \langle 0 | (\hat{b}_k)^2 \hat{b}_k^+ (1 + \hat{b}_k^+ \hat{b}_k) \hat{b}_k^+ | 0 \rangle = \\
&= 4 + \langle 0 | (\hat{b}_k)^2 (\hat{b}_k^+)^2 (1 + \hat{b}_k^+ \hat{b}_k) | 0 \rangle = 6 = 3!
\end{aligned} \tag{10.53}$$

Для произвольного числа бозонов N получаем

$$\langle 0 | (\hat{b}_k)^N (\hat{b}_k^+)^N | 0 \rangle = N!$$

Следовательно, нормированный на единицу вектор состояния, который описывает N_k бозонов в состоянии с волновой функцией ψ_k , N_l бозонов – в состоянии ψ_l , N_m бозонов – в состоянии ψ_m , и т.д. можно записать в виде

$$|N_k, N_l, N_m, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_k! N_l! N_m! \dots}} (\hat{b}_k^+)^{N_k} (\hat{b}_l^+)^{N_l} (\hat{b}_m^+)^{N_m} \dots | 0 \rangle. \quad (10.54)$$

Единственный отличный от нуля матричный элемент оператора рождения бозона равен

$$\begin{aligned} \langle N_k + 1 | \hat{b}_k^+ | N_k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{(N_k + 1)! N_k!}} \langle 0 | (\hat{b}_k)^{N_k + 1} \hat{b}_k^+ (\hat{b}_k^+)^{N_k} | 0 \rangle = \\ &= \frac{\sqrt{N_k + 1}}{(N_k + 1)!} \langle 0 | (\hat{b}_k)^{N_k + 1} (\hat{b}_k^+)^{N_k + 1} | 0 \rangle = \sqrt{N_k + 1}. \end{aligned} \quad (10.55)$$

Для оператора уничтожения бозона получаем

$$\begin{aligned} \langle N_k - 1 | \hat{b}_k | N_k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{(N_k - 1)! N_k!}} \langle 0 | (\hat{b}_k)^{N_k - 1} \hat{b}_k (\hat{b}_k^+)^{N_k} | 0 \rangle = \\ &= \frac{\sqrt{N_k}}{N_k!} \langle 0 | (\hat{b}_k)^{N_k} (\hat{b}_k^+)^{N_k} | 0 \rangle = \sqrt{N_k}. \end{aligned} \quad (10.56)$$

В случае фермионов все отличные от нуля матричные элементы равны единице.

§ 10.7. Операторы в представлении вторичного квантования

Напомним, что в обычном представлении Шредингера волновую функцию, получившуюся от действия некоторого одночастичного оператора \hat{F} физической величины F на одну из волновых функций некоторого базиса $\psi_k(\xi)$, можно разложить по тому же базису (см. § 3.4):

$$\hat{F}\psi_k(\xi) = \sum_l c_l \psi_l(\xi), \quad c_l = \int d\xi \psi_l^*(\xi) \hat{F}\psi_k(\xi) \equiv \langle l | \hat{F} | k \rangle. \quad (10.57)$$

В представлении вторичного квантования это уравнение как для фермионов, так и для бозонов можно переписать в следующем виде:

$$\hat{F} \hat{a}_k^+ |0\rangle = \sum_l \langle l | \hat{F} | k \rangle \hat{a}_l^+ |0\rangle. \quad (10.58)$$

Правую часть этого уравнения можно преобразовать с помощью соотношения (10.30):

$$\hat{F} \hat{a}_k^+ |0\rangle = \sum_{lm} \langle l | \hat{F} | m \rangle \hat{a}_l^+ \delta_{mk} |0\rangle = \sum_{lm} \langle l | \hat{F} | m \rangle \hat{a}_l^+ \hat{a}_m \hat{a}_k^+ |0\rangle. \quad (10.59)$$

Сравнивая теперь левую и правую части уравнения (10.59), получаем оператор \hat{F} в представлении вторичного квантования

$$\hat{F} = \sum_{lm} \langle l | \hat{F} | m \rangle \hat{a}_l^+ \hat{a}_m. \quad (10.60)$$

В частности, оператор Гамильтона в представлении вторичного квантования в базисе стационарных состояний ψ_k с энергией E_k имеет диагональный вид:

$$\hat{H} = \sum_k E_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k. \quad (10.61)$$

Произведение операторов $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k = \hat{n}_k$ является оператором числа частиц в состоянии ψ_k .

Для двухчастичного взаимодействия, симметричного относительно перестановок частиц $V(\xi_1 \xi_2) = V(\xi_2 \xi_1)$, в представлении вторичного квантования можно получить формулу, аналогичную (10.60):

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl | V | mn \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \hat{a}_m \hat{a}_n. \quad (10.62)$$

Здесь введен матричный элемент $\langle kl | V | mn \rangle$ парного взаимодействия

$$\langle kl | V | mn \rangle = \int d\xi_1 d\xi_2 \psi_k^*(\xi_1) \psi_l^*(\xi_2) V(\xi_1 \xi_2) \psi_m(\xi_2) \psi_n(\xi_1). \quad (10.63)$$

Обе формулы (10.60) и (10.62) справедливы как для фермионов, так и для бозонов.

Заметим, что формулы (10.61) и (10.62) можно получить иным путем, если ввести операторы

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\xi) &= \sum_k \hat{a}_k \psi_k(\xi), \\ \hat{\Psi}^+(\xi) &= \sum_k \hat{a}_k^+ \psi_k^*(\xi).\end{aligned}\tag{10.64}$$

Здесь волновые функции $\psi_k(\xi)$ образуют ортонормированный базис в некотором представлении, а \hat{a}_k^+ и \hat{a}_k являются по-прежнему операторами рождения и уничтожения частицы в этом состоянии. Подставим эти выражения в формулу для среднего значения физической величины \hat{F} :

$$\int d\xi \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{F} \hat{\Psi}(\xi) = \int d\xi \sum_{kl} \hat{a}_k^+ \psi_k^*(\xi) \hat{F} \hat{a}_l \psi_l(\xi) = \sum_{kl} \langle k | \hat{F} | l \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_l.\tag{10.65}$$

Очевидно, что результат совпал с (10.60). Точно так же может быть получена формула для двухчастичного взаимодействия.

Введенные операторы (10.64) называют *полевыми операторами*, их смысл выясняется, если мы рассмотрим коммутационные соотношения, соответствующие бозонам и фермионам. В случае бозонов запишем коммутатор

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\xi) \hat{\Psi}^+(\xi') - \hat{\Psi}^+(\xi') \hat{\Psi}(\xi) &= \sum_{kl} (\hat{b}_k \hat{b}_l^+ - \hat{b}_l^+ \hat{b}_k) \psi_l^*(\xi') \psi_k(\xi) = \\ &= \sum_{kl} \delta_{kl} \psi_l^*(\xi') \psi_k(\xi) = \sum_k \psi_k^*(\xi') \psi_k(\xi) = \delta(\xi - \xi').\end{aligned}\tag{10.66}$$

Последнее равенство здесь следует из условия полноты базиса (1.42). Соотношение (10.66) эквивалентно коммутационному соотношению (10.51) для операторов рождения и уничтожения бозонов в определенном квантовом состоянии. Разница заключается в том, что вместо символа Кронекера здесь стоит дельта-функция от координат бозонов. Отсюда следует, что операторы (10.64) можно рассматривать как операторы рождения и уничтожения частиц (в данном случае бозонов) в точке с координатами ξ . Аналогичный результат получается для фермионов, если мы вычислим антикоммутатор:

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi') + \hat{\Psi}^+(\xi')\hat{\Psi}(\xi) &= \sum_{kl} (\hat{c}_k\hat{c}_l^+ + \hat{c}_l^+\hat{c}_k) \psi_l^*(\xi') \psi_k(\xi) = \\ &= \sum_{kl} \delta_{kl} \psi_l^*(\xi') \psi_k(\xi) = \sum_k \psi_k^*(\xi') \psi_k(\xi) = \delta(\xi - \xi').\end{aligned}\quad (10.67)$$

Рассмотрим явную зависимость полевых операторов от пространственных координат и времени для случая свободных бозонов. В обычном представлении Шредингера нормированная волновая функция частицы, движущейся в объеме V с импульсом \mathbf{p} при периодических граничных условиях равна $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}) / \sqrt{V}$. Следовательно, полевые операторы для свободных бозонов (10.64) будут иметь вид

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}, \quad \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (10.68)$$

Зависимость от времени полевых операторов получается переходом к Гайзенберговскому представлению. Гамильтониан свободных бозонов согласно уравнению (10.61) равен

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}}. \quad (10.69)$$

Операторы рождения и уничтожения частиц в представлении Гайзенберга, согласно (3.60), равны:

$$\begin{aligned}\left(\hat{b}_{\mathbf{p}}^+\right)_{\Gamma} &= e^{i\hat{H}t/\hbar} \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}^+\right)_{\text{Шр}} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}^+\right)_{\text{Шр}} e^{iE_{\mathbf{p}}t/\hbar}, \\ \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}\right)_{\Gamma} &= e^{i\hat{H}t/\hbar} \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}\right)_{\text{Шр}} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}\right)_{\text{Шр}} e^{-iE_{\mathbf{p}}t/\hbar}.\end{aligned}\quad (10.70)$$

Подчеркнем, что зависимость от времени в экспоненте для операторов рождения частиц и уничтожения имеет всегда разный знак, поскольку кинетическая энергия всегда положительна. Таким образом, пространственно-временная зависимость полевых операторов свободных бозонов имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}} e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_{\mathbf{p}}t)/\hbar}, \\ \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ e^{-i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_{\mathbf{p}}t)/\hbar}.\end{aligned}\quad (10.71)$$

Аналогичное рассмотрение случая фермионов дает такой же результат.

Полевые операторы (10.64) и (10.71) окажутся весьма полезными в релятивистской квантовой теории.

11. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

§ 11.1. Метод самосогласованного поля Хартри

При переходе к изучению атомов с тремя и более электронами, нетрудно заметить, что трудности вычислений быстро нарастают. Поэтому были развиты специальные методы приближенного решения стационарного уравнения Шредингера для многоэлектронных задач. Прежде всего рассмотрим метод самосогласованного поля Хартри. Запишем общее выражение для гамильтониана атома, содержащего Z электронов:

$$\hat{H} = \sum_k^Z \hat{H}_k^0 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^Z V_{kl}; \quad V_{kl} = \frac{e^2}{r_{kl}}. \quad (11.1)$$

Здесь \hat{H}_k^0 является оператором Гамильтона k -го электрона в поле ядра, V_{kl} определяет энергию кулоновского взаимодействия между электронами. Мы опять пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием. Для вычисления основного состояния применим вариационный метод Ритца. В качестве пробной волновой функции возьмем произведение одноэлектронных орбитальных волновых функций (пока неизвестных нам):

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_Z) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_Z(\mathbf{r}_Z). \quad (11.2)$$

В этом приближении волновая функция не удовлетворяет свойствам симметрии относительно перестановок фермионов. Потребуем, чтобы волновые функции каждого электрона были нормированы на единицу, это приводит к нормировке их общей функции:

$$\int d^3r_k |\varphi_k(\mathbf{r}_k)|^2 = 1; \quad (11.3)$$
$$\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_Z |\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z)|^2 = 1.$$

Вычислим среднее значение оператора Гамильтона \hat{H} по этой

функции:

$$\begin{aligned}
 E(\Psi) &= \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_Z \Psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_Z) = \\
 &= \sum_k \int d^3r_k \varphi_k^* \hat{H}_k^0 \varphi_k + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \int d^3r_k d^3r_l \varphi_k^* \varphi_l^* \hat{V}_{kl} \varphi_k \varphi_l. \quad (11.4)
 \end{aligned}$$

Здесь мы учли, что оператор \hat{H}_k^0 действует только на координаты k -го электрона, а V_{kl} зависит от координат только k -го и l -го электронов; интегралы по координатам остальных электронов дают единицу вследствие нормировки. Аргументы функций опущены для сокращения записи. Теперь проварируем (11.4) по φ_k^* при условии нормировки каждой одночастичной функции и приравняем эту вариацию нулю:

$$\delta E = \sum_k \int d^3r_k \delta \varphi_k^* \left\{ \hat{H}_k^0 + \sum_{l(\neq k)} \int d^3r_l \varphi_l^* V_{kl} \varphi_l - \varepsilon_k \right\} \varphi_k = 0. \quad (11.5)$$

Величины ε_k играют здесь роль неопределенных множителей Лагранжа в соответствии с правилами поиска условного экстремума. Вариацию φ_k^* можно считать независимой от φ_k , поскольку является линейной комбинацией независимых вещественной и мнимой частей волновой функции. Вариации $\delta \varphi_k^*$ в (11.5) независимы между собой, поэтому это равенство возможно только при выполнении условия

$$\left\{ \hat{H}_k^0(\mathbf{r}_k) + \sum_{l(\neq k)} \int d^3r_l \varphi_l^*(\mathbf{r}_l) V_{kl}(r_{kl}) \varphi_l(\mathbf{r}_l) \right\} \varphi_k(\mathbf{r}_k) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}_k). \quad (11.6)$$

Это уравнение выглядит как обычное стационарное уравнение Шредингера для одного k -го электрона с потенциальной энергией $V_k(\mathbf{r}_k)$:

$$\begin{aligned}
 \left\{ \hat{H}_k^0(\mathbf{r}_k) + V_k(\mathbf{r}_k) \right\} \varphi_k(\mathbf{r}_k) &= \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}_k); \\
 V_k(\mathbf{r}_k) &= \sum_{l(\neq k)} \int d^3r_l |\varphi_l(\mathbf{r}_l)|^2 V_{kl}(r_{kl}). \quad (11.7)
 \end{aligned}$$

Однако, нужно иметь в виду, что эффективный потенциал $V_k(\mathbf{r}_k)$ получается путем усреднения суммарного кулоновского поля,

действующего на k -й электрон со стороны всех остальных, с помощью неизвестных волновых функций φ_l . Фактически мы имеем систему интегро-дифференциальных нелинейных уравнений относительно совокупности волновых функций φ_k . Для ее решения используем метод последовательных итераций. В качестве нулевого приближения берем водородоподобные волновые функции φ_k^0 , являющиеся решением уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right\} \varphi_k^0(\mathbf{r}) = \varepsilon_k^0 \varphi_k^0(\mathbf{r}). \quad (11.8)$$

Для первой итерации вычисляем эффективный потенциал с помощью этих функций:

$$V_k^0(\mathbf{r}_k) = \sum_{l(\neq k)} \int d^3 r_l |\varphi_l^0(\mathbf{r}_l)|^2 V_{kl}(r_{kl}). \quad (11.9)$$

Подставив этот потенциал в систему уравнений (11.7) получаем систему *независимых* уравнений для одночастичных функций φ_k^1

$$\left\{ \hat{H}_k^0 + \hat{V}_k^0(\mathbf{r}_k) \right\} \varphi_k^1(\mathbf{r}_k) = \varepsilon_k^1 \varphi_k^1(\mathbf{r}_k). \quad (11.10)$$

С помощью φ_k^1 снова вычисляем потенциал

$$V_k^1(\mathbf{r}_k) = \sum_{l \neq k} \int d^3 r_l \varphi_l^{*1}(\mathbf{r}_l) V_{kl}(r_{kl}) \varphi_l^1(\mathbf{r}_l), \quad (11.11)$$

и опять решаем уравнения

$$\left\{ \hat{H}_k^0 + V_k^1(\mathbf{r}_k) \right\} \varphi_k^2(\mathbf{r}_k) = \varepsilon_k^2 \varphi_k^2(\mathbf{r}_k). \quad (11.12)$$

Если процесс сходится, то его можно продолжать до тех пор, пока не получится потенциальная энергия

$$V_k(\mathbf{r}_k) = \sum_{l(\neq k)} \int d^3 r_l \varphi_l^*(\mathbf{r}_l) V_{kl}(r_{kl}) \varphi_l(\mathbf{r}_l), \quad (11.13)$$

которая в системе уравнений

$$\left\{ \hat{H}_k^0 + V_k(\mathbf{r}) \right\} \varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (11.14)$$

будет приводить к тем же волновым функциям φ_k . Такая

потенциальная энергия и есть *самосогласованное поле Хартри*.

Заметим, что полная энергия системы Z электронов не равна сумме одночастичных энергий ε_k , т.к. потенциал взаимодействия тогда учтется дважды: один раз для первого электрона в поле второго, другой раз второго в поле первого. Поэтому

$$E = \sum_{k=1}^Z \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \int d^3r_k d^3r_l \varphi_k^*(\mathbf{r}_k) \varphi_l^*(\mathbf{r}_l) V_{kl}(r_{kl}) \varphi_k(\mathbf{r}_k) \varphi_l(\mathbf{r}_l). \quad (11.15)$$

§ 11.2. Метод Хартри-Фока

В вариационном методе, приводящем к самосогласованному полю Хартри, пробная волновая функция бралась в виде произведения одночастичных функций, т.е. пренебрегалось антисимметричностью волновой функции электронов относительно перестановок. В результате терялись эффекты, обусловленные обменным взаимодействием. Чтобы улучшить это приближение, можно взять в качестве пробной волновой функции детерминант Слэтера из одночастичных волновых функций. Рассмотрим это уточнение на примере двухэлектронной системы. Гамильтониан (11.1) в этом случае принимает вид

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + V_{12}. \quad (11.16)$$

При рассмотрении атома гелия по теории возмущений мы видели, что корреляции в движении электронов зависят от симметрии координатной части волновой функции, которая связана со значением полного спина электронов. В методе Хартри-Фока это приводит к разным самосогласованным полям в зависимости от спина. При полном спине $S = 1$ (орто-состояния, соответствующие спиновому триплету) орбитальная функция антисимметрична. Обозначим ортонормированные одноэлектронные состояния через φ_a , φ_b , тогда пробная функция будет иметь следующий вид:

$$\Psi_{\text{tr}}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1)]; \quad (11.17a)$$

$$\int d^3r \varphi_a^*(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) = \delta_{ab}. \quad (11.17b)$$

Составляем функционал

$$E(\Psi_{tr}) = \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \left[\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + V_{12} \right] \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2). \quad (11.18)$$

Выпишем отдельно слагаемые функционала, содержащие одно- и двух-частичные части гамильтониана (11.16). В первом из них воспользуемся ортонормировкой одноэлектронных функций:

$$\begin{aligned} E_1(\Psi_{tr}) &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \left[\varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1^0 \varphi_a(\mathbf{r}_1) + \varphi_b^*(\mathbf{r}_1) \hat{H}_1^0 \varphi_b(\mathbf{r}_1) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3r_2 \left[\varphi_a^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_2^0 \varphi_a(\mathbf{r}_2) + \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \hat{H}_2^0 \varphi_b(\mathbf{r}_2) \right] = \\ &= \int d^3r \left[\varphi_a^*(\mathbf{r}) \hat{H}^0 \varphi_a(\mathbf{r}) + \varphi_b^*(\mathbf{r}) \hat{H}^0 \varphi_b(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Здесь учтена одинаковость одночастичных гамильтонианов. В случае двухчастичного взаимодействия имеем

$$\begin{aligned} E_2(\Psi_{tr}) &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \left| \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \right|^2 V_{12}(r_{12}) = \\ &= \int d^3r_1 d^3r_2 \left[\left| \varphi_a(r_1) \right|^2 \left| \varphi_b(r_2) \right|^2 - \varphi_a^*(r_1) \varphi_b(r_1) \varphi_b^*(r_2) \varphi_a(r_2) \right] V_{12}(r_{12}). \end{aligned} \quad (11.20)$$

Запишем вариацию функционала $E(\Psi_a)$, т.е. суммы (11.19) и (11.20), по $\delta\varphi_a^*$ и приравняем ее нулю при условии нормировки (11.17б):

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \delta\varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \left[\hat{H}_1^0 + \int d^3r_2 \left| \varphi_b(\mathbf{r}_2) \right|^2 V_{12}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) - \varepsilon_a \right] \varphi_a(\mathbf{r}_1) - \right. \\ \left. - \int d^3r_2 \varphi_b^*(r_2) V_{12}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (11.21)$$

Это уравнение можно записать более компактно, введя эффективные потенциалы, действующие на данный электрон:

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \delta\varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \left[\hat{H}_1^0 + V_{bb}(\mathbf{r}_1) - \varepsilon_a \right] \varphi_a(\mathbf{r}_1) - V_{ba}(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \right\} = 0; \\ V_{bb}(\mathbf{r}_1) = \int d^3r_2 \left| \varphi_b(\mathbf{r}_2) \right|^2 V_{12}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2), \\ V_{ba}(\mathbf{r}_1) = \int d^3r_2 \varphi_b^*(r_2) V_{12}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \varphi_a(r_2). \end{aligned} \quad (11.22)$$

Первый эффективный потенциал в (11.22) является обычным кулоновским, создаваемым вторым электроном, заряд которого распределен в пространстве с вероятностью $\left| \varphi_b(\mathbf{r}) \right|^2$. Второй

потенциал в (11.22) является частью кулоновского взаимодействия электронов, обусловленной корреляцией их движения и соответствует обменному интегралу J , введенному в формулах (10.19) при рассмотрении атома гелия методом теории возмущений.

Вариация функционала $E(\Psi_{tr})$ по $\delta\varphi_b^*$ приводит к аналогичному уравнению:

$$\begin{aligned} \int d^3r_1 \delta\varphi_b^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \left[\hat{H}_1^0 + V_{aa}(\mathbf{r}_1) - \varepsilon_b \right] \varphi_b(\mathbf{r}_1) - V_{ab}(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_1) \right\} &= 0; \\ V_{aa}(\mathbf{r}_1) &= \int d^3r_2 |\varphi_a(\mathbf{r}_2)|^2 V_{12}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2), \\ V_{ab}(\mathbf{r}_1) &= \int d^3r_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_2) V_{12}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (11.23)$$

Вследствие произвольности вариаций функций $\delta\varphi_a^*$ и $\delta\varphi_b^*$ уравнения (11.22) и (11.23) будут иметь место, если выполняются условия:

$$\begin{cases} \left[\hat{H}^0(\mathbf{r}) + V_{bb}(\mathbf{r}) - \varepsilon_a \right] \varphi_a(\mathbf{r}) - V_{ba}(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) = 0; \\ \left[\hat{H}^0(\mathbf{r}) + V_{aa}(\mathbf{r}) - \varepsilon_b \right] \varphi_b(\mathbf{r}) - V_{ab}(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) = 0. \end{cases} \quad (11.24)$$

В результате получаем систему нелинейных интегродифференциальных уравнений Фока для искоемых функций φ_a , φ_b . Их решают численными методами на основе последовательных приближений.

В случае парасостояния ($S = 0$) координатная функция, соответствующая спиновому синглету, симметрична

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b(\mathbf{r}_1)], \quad (11.25)$$

поэтому система уравнений Фока будет иметь вид

$$\begin{cases} \left[\hat{H}^0(\mathbf{r}) + V_{bb}(\mathbf{r}) - \varepsilon_a \right] \varphi_a(\mathbf{r}) + V_{ba}(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) = 0; \\ \left[\hat{H}^0(\mathbf{r}) + V_{aa}(\mathbf{r}) - \varepsilon_b \right] \varphi_b(\mathbf{r}) + V_{ab}(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) = 0. \end{cases} \quad (11.26)$$

Эта система уравнений отличается от (11.24) только знаками обменных интегралов. Если не учитывать корреляцию в движении электронов вследствие их фермиевской статистики, то обменные интегралы в (11.24) и (11.26) исчезают, и обе системы уравнений совпадают, упрощаясь до уравнений Хартри, которые дают одинаковые уровни энергии для орто- и парасостояний.

§ 11.3. Метод Томаса-Ферми

Для многоэлектронных атомов метод Хартри-Фока исключительно громоздок. Но именно для таких атомов пригоден более простой статистический метод. Его идея основана на том, что в сложных атомах с большим числом электронов большинство из них находятся в состояниях с большими квантовыми числами, и для них годится квазиклассическое приближение (много узлов волновой функции, длина волны намного меньше размеров атома). Поэтому можно применить к состояниям отдельного электрона в атоме понятие о клетках в фазовом пространстве координат и импульсов. Согласно условию квантования Бора-Зоммерфельда (8.49) в случае одномерного движения объем одной клетки фазового пространства равен $2\pi\hbar$, в случае трехмерного движения он будет равен $(2\pi\hbar)^3$.

Если максимальный импульс электронов в некотором элементе пространственного объема атома dV равен p_m , то их фазовый объем равен

$$\frac{4\pi}{3} p_m^3 dV. \quad (11.27)$$

Вследствие принципа Паули в каждой клетке может находиться не более двух электронов с противоположными ориентациями спинов. В основном состоянии атома при температуре $T = 0$ указанный объем фазового пространства заполняется по два электрона в каждой клетке всеми электронами элемента объема атома dV . Обозначим плотность электронов в единице объема для сферически симметричного распределения электронов в атоме через $\rho(r)$. Тогда число электронов в элементе объема dV в основном состоянии атома будет равно

$$\rho(r)dV = 2 \frac{4\pi p_m^3(r)dV}{3(2\pi\hbar)^3}. \quad (11.28)$$

Таким образом, плотность электронов в указанном элементе объема атома связана с их максимальным импульсом соотношением

$$\rho(r) = \frac{p_m^3(r)}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (11.29)$$

Установим теперь связь между плотностью электронов $\rho(r)$ и электростатическим потенциалом в атоме $\Phi(r)$. Очевидно, что максимальная полная энергия электрона (кинетическая и потенциальная) должна быть одинаковой во всех точках атома, иначе электроны переходили бы из одних мест атома в другие:

$$\frac{p_m^2(r)}{2m} - e\Phi(r) = E_0. \quad (11.30)$$

Здесь через e обозначен модуль заряда электрона. Сравнивая (11.30) и (11.29), получаем

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \left\{ 2m \left[e\Phi(r) + E_0 \right] \right\}^{3/2}. \quad (11.31)$$

Граница атома $r = R$ определяется условием $\rho(R) = 0$, т.е. $e\Phi(R) = -E_0$. В случае электрически нейтрального атома при центрально-симметричном распределении зарядов с равным нулю полным зарядом поле должно отсутствовать за пределами границы атома. Иными словами, поле положительно заряженного ядра полностью экранировано электронами. Следовательно, в случае нейтрального атома константа $E_0 = -e\Phi(R) = 0$, и мы имеем

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \left[2me\Phi(r) \right]^{3/2}. \quad (11.32)$$

Отсюда следует, что распределение электронов в атоме мы узнаем, если нам будет известен электростатический потенциал $\Phi(r)$. Однако, этот потенциал является суммой известного кулоновского поля положительно заряженного ядра Ze/r и неизвестного поля остальных электронов атома, действующего на данный электрон. В случае непрерывного распределения электрический заряд в пространстве $q(\mathbf{r})$ потенциал электрического поля удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi q(\mathbf{r}), \quad (11.33)$$

где потенциал и плотность заряда определены в одной и той же точке. В атоме распределение заряда определяется всюду плотностью электронов (11.32), за исключением точки, где находится ядро.

Следовательно, уравнение (11.33) будет справедливо в этой области, если в случае сферически симметричного распределения заряда электронов (11.32) подставить в (11.33) $q(\mathbf{r}) = -e\rho(r)$:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} [2me\Phi(r)]^{3/2}. \quad (11.34)$$

Это есть нелинейное дифференциальное уравнение Томаса-Ферми для электростатического потенциала в нейтральном атоме. Его решение должно удовлетворять следующим граничным условиям: при $r \rightarrow 0$ потенциал должен переходить в кулоновское поле ядра $r\Phi(r) \rightarrow Ze$, а при $r \rightarrow \infty$ должно быть $r\Phi(r) \rightarrow 0$.

Уравнение (11.34) решают численно. Очевидно, что уравнением Томаса-Ферми обменные эффекты не учитываются. Полученный результат может быть использован в качестве нулевого приближения для более точного метода Хартри-Фока.

§ 11.4. Состояния электронов в атоме

В методах Хартри-Фока и Томаса Ферми сложная задача о состояниях системы взаимодействующих электронов, находящихся в поле положительно заряженного ядра, сводилась к отысканию стационарных состояний отдельного электрона в самосогласованном поле ядра и остальных электронов. Поскольку самосогласованное поле центрально-симметрично, то состояния отдельного электрона характеризуются определенным значением его орбитального момента l и главного квантового числа n , подобно состояниям электрона в атоме водорода. Напомним, что в атоме водорода уровни энергии электрона в кулоновском поле ядра зависят только от n , а самосогласованное поле остальных атомов отличается от кулоновского, и уровни энергии зависят как от n , так и от l . Буквенные обозначения значений l , принятые для атома водорода, сохраняются: $l = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow s, p, d, f, \dots$. Если несколько электронов находятся в состояниях с одинаковыми n и l , то их количество указывается в виде показателя степени; например, *электронная конфигурация* $3p^5$ означает пять электронов с $n = 3$, $l = 1$. При

заданных n и l имеется $2(2l + 1)$ различных состояний электрона, отличающихся проекциями орбитального момента и спина на ось z . Эти состояния называют *эквивалентными*. Согласно принципу Паули, в каждом из них может находиться не более одного электрона. Если все эти состояния заняты, то они образуют *замкнутую оболочку*.

Если пренебречь релятивистскими эффектами (в частности, спин-орбитальным взаимодействием), то орбитальные моменты электронов атома складываются в полный орбитальный момент L , а их спины – в полный спин S (см § 9.5). Такое приближение называют случаем *Рассел-Саундерса* ($L - S$ связь). При заданных L и S имеется $(2L + 1)(2S + 1)$ состояний атома. Все они принадлежат одному *спектральному терму* (или просто *терму*). Величина $2S + 1$ называется *мультиплетностью* терма. В частности, если $L \geq S$, то $(2S + 1)$ означает число различных значений полного момента J : $|L - S| \leq J \leq L + S$. Подобно состояниям отдельного электрона для полного момента атома вводят буквенные обозначения $L = 0, 1, 2, \dots \rightarrow S, P, D, \dots$ и мультиплетность ставят слева вверху: $^{2S+1}D_J$ (справа внизу – полный момент).

Рассмотрим, какие возможны термы при заданной электронной конфигурации. Очень просто это определяется, если электроны имеют разные n и l . Пусть имеем два электрона с $l_1 = 2$ и $l_2 = 1$. На основании правил сложения получаем три значения орбитального момента $L = 1, 2, 3$ и два значения полного спина $S = 0, 1$. Отсюда следует, что возможны термы $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$. Если n и l одинаковы, то надо учитывать принцип Паули, и это усложняет анализ. Пусть $l_1 = l_2 = 0$. Тогда возможен только один терм 1S (но не $^3S!$).

Рассмотрим более сложный пример: $n_1 = n_2, l_1 = l_2 = 1$, проекции орбитального момента каждого электрона принимают значения $m = 1, 0, -1$. В этом случае возможны следующие состояния с m и проекцией спина σ :

$$\begin{array}{lll} \text{a) } 1, 1/2 & \text{b) } 0, 1/2 & \text{c) } -1, 1/2; \\ \text{a') } 1, -1/2 & \text{b') } 0, -1/2 & \text{c') } -1, -1/2. \end{array}$$

Два электрона можно расположить по одному в двух любых этих состояниях. В результате будем иметь $M_L = m_1 + m_2$ и $M_S = \sigma_1 + \sigma_2$. Выпишем только положительные значения возможных проекций полного орбитального момента и полного спина.

$$\begin{array}{l} a + a' \rightarrow 2, 0; \quad a + b' \rightarrow 1, 0; \quad a + c' \rightarrow 0, 0; \\ a + b \rightarrow 1, 1; \quad a + c \rightarrow 0, 1; \quad b + a' \rightarrow 1, 0; \quad b + b' \rightarrow 0, 0; \\ c + a' \rightarrow 0, 0. \end{array}$$

В первой строке выписаны состояния с максимальным возможным значением орбитального момента и нулевым суммарным спином $M_L = 2, M_S = 0$. Следовательно, должен существовать терм 1D . Сюда же относятся состояния 1, 0 и 0, 0. Во второй строке выбираем состояние с $M_L = 1, M_S = 1 \rightarrow {}^3P$. Сюда же относятся 0, 1; 1, 0; 0, 0. Остается один терм $M_L = M_S = 0 \rightarrow {}^1S$. Таким образом, имеем возможные термы ${}^1D, {}^3P, {}^1S$. Какой из них имеет наименьшую энергию, т.е. является основным? Здесь помогают следующие рассуждения: если электроны имеют одинаковую проекцию спина (при равных n и l) то их спиновая функция симметрична, а орбитальная – антисимметрична. Следовательно, вероятность нахождения их на близком расстоянии очень мала, и они имеют меньшую энергию кулоновского взаимодействия. Отсюда следует *правило Хунда*, полученное эмпирическим путем:

- а) *наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением S ;*
- б) *при нескольких одинаковых максимальных S наименьшую энергию имеет терм с наибольшим значением L .*

В случае, когда спин-орбитальное взаимодействие велико (больше, чем различия, обусловленные остаточным взаимодействием, не сводящимся к центрально-симметричному), то имеет место *jj-связь*, т.е. состояния характеризуются значением полного момента J и его проекцией M_j . В чистом виде этот случай не реализуется, имеет место промежуточная связь.

§ 11.5. Таблица Менделеева

Одним из наиболее важных результатов квантовой теории является теоретическое объяснение периодической системы элементов, построенной Менделеевым на основе анализа химических свойств элементов. Основным результатом изложенных выше приближенных методов решения задачи о взаимодействующих электронах в атоме является вывод о том, что в атомах можно рассматривать движение отдельных электронов в поле ядра и самосогласованного поля остальных электронов. Этот результат позволяет исследовать качественные закономерности строения атомов на основе простых рассуждений. Самосогласованное поле, действующее на электрон, может считаться сферически симметричным. Это означает, что его состояния можно, как и в атоме водорода, характеризовать квантовыми числами n , l , m , σ .

Как меняются свойства атомов в зависимости от числа электронов? При переходе от одного атома к следующему увеличивается заряд ядра и увеличивается электронная оболочка на один электрон. Если обратиться к структуре уровней энергии и состояний электрона в атоме водорода, то на основе принципа Паули можно было бы предсказать устройство любого атома, если известно число электронов. Однако, такое предсказание несколько усложняется для многоэлектронных атомов.

Итак, следующий элемент после атома водорода получается при добавлении одного электрона в $1s$ состояние и соответствующем увеличении заряда ядра на единицу ($Z = 2$). Получается атом гелия He с электронной конфигурацией $1s^2$ (замкнутая оболочка) и основным термом 1S_0 . Энергия ионизации атома гелия равна 24,6 эВ, что существенно больше энергии ионизации водорода 13,6 эВ. Это обусловлено тем, что заряд ядра $Z = 2$, и его уменьшение за счет экранировки другим электроном возможно тогда, когда один из электронов движется на существенно больших расстояниях от ядра, чем другой.

При $Z = 3$ возникает атом лития (Li). Он может получиться путем начала заполнения третьим электроном состояния с $n = 2$. Но чему будет равно l ? Ведь в атоме водорода состояние $2s$ и все состояния $2p$ имеют одинаковую энергию! В действительности дело

обстоит не так, и это обусловлено тем, что хотя самосогласованное поле можно считать центрально-симметричным, оно отличается от кулоновского, и теперь энергия зависит не только от n , но и от l . Это обусловлено ясными причинами: электрон, будучи в s -состоянии, способен близко подходить к ядру, поэтому он может ощутить весь заряд ядра $Z = 3$. Однако, электрон в p -состоянии такой возможности не имеет (радиальная волновая функция $R_{2p}(r)$ стремится к нулю при $r \rightarrow 0$), поэтому он ощущает в основном уменьшенный заряд за счет экранирования заряда ядра электронами $1s^2$ оболочки. Поэтому уровень энергии $2s$ состояния расположен ниже, чем $2p$. Точно так же обстоит дело и с другими значениями орбитального момента $l - d, f$ и т.д. В связи с этим структуру уравнений энергии надо перестроить по сравнению с атомом водорода. Последовательность энергетических состояний электрона в самосогласованном поле теперь имеет вид

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p \dots$$

Таким образом, третий электрон у атома лития попадает в состояние $2s$. Поскольку $2s$ обладает более высокой энергией, чем $1s$, то его довольно легко удалить. Энергия ионизации 5,4 эВ. Далее идет атом бериллия (Be), $Z = 4$ с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2$. При $Z = 5$ получаем атом бора В ($1s^2 2s^2 2p$). Начала заполняться p -оболочка. Всего здесь умещается $2(2l + 1) = 6$ электронов. Когда она заполняется целиком, получаем атом неона Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$). По мере заполнения оболочки энергия ионизации растет (за счет Z) и достигает 21,6 эВ. Оторвать нелегко, свободных мест нет. Поэтому атом неона инертен.

Далее идет атом натрия (Na) с $Z = 11$. Одиннадцатый электрон начинает новую оболочку $3s$. Этот уровень много выше, чем $2s$, энергия ионизации падает, натрий очень активен. Состояния $3s$ и $3p$ (от натрия до аргона) заполняются так же, как от Li до Ne. Становится ясно, что химические свойства должны повторяться. В данном случае они повторились через 8 атомов. Атом аргона (Ar) имеет снова заполненную оболочку $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $z = 18$. Аргон так же

нейтрален, как и неон. Точно так же Na похож на Li, Mg - на Be. Кремний ($3p^2$) – на углерод ($2p^2$); хлор ($3p^5$) - на фтор ($2p^5$) и т.д.

Далее можно было бы ожидать, что при $Z = 19$ новый электрон попадет в $3d$ состояние с тем же главным квантовым числом $n = 3$. Но на этом этапе сказывается рост энергии с большими l , и $3d$ оказалось выше, чем $4s$. Поэтому здесь возникает сбой, и начинает заполняться состояние $4s$. Таким образом, следующий элемент калий (K) имеет конфигурацию $[Ar]4s$, далее кальций (Ca) $\rightarrow [Ar]4s^2$ и т.д. Свойства снова повторились через 8 атомов! Только после этого начинает заполняться $3d$ оболочка – Sc ($3d$), Ti ($3d^2$), V ($3d^3$). Однако, дальше начинается игра в эффективность экранирования заряда ядра, и для хрома (Cr) не получается ($3d^4$), а он «заимствует» еще один электрон из $4s$ оболочки, получается $[Ar]3d^5 4s^2$. Следующий атом марганца (Mn) приводит к восстановлению $4s$ оболочки – $[Ar]3d^5 4s^2$. В целом, в конце концов заполняются $3d$ и $4s$ оболочки, что происходит у цинка (Zn) – $[Ar]3d^{10} 4s^2$. Лишь галлий (Ga) начинает заполнять $4p$ оболочку, заполнив которую, мы получаем криптон (Kr) с полностью укомплектованной конфигурацией. Порядок заполнения состояний, находящихся за $3p$, следующий:

$$4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f$$

Если разместить оболочки по энергиям, объединив близкие между собой, получается следующая картина (см. Таблицу 1:

Таблица 1

Номер оболочки	Электронная конфигурация	Число электронов
1	$1s$	2
2	$2s 2p$	8
3	$3s 3p$	8
4	$4s 3d 4p$	18
5	$5s 4d 5p$	18

6	$6s\ 4f\ 5d\ 6p$	32
---	------------------	----

Начало каждой оболочки заполняется электронами в s -состоянии, соответственно повторяются химические свойства: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

Атомы благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение: в каждом из них заканчивается заполнение перечисленных в таблице оболочек. Их электронные конфигурации обладают особой устойчивостью, потенциалы ионизации являются наибольшими в соответствующих оболочках. С этим связана химическая инертность этих элементов.

Важно отметить, что ряд свойств атомов (например, химические связи) зависят прежде всего от внешних (пространственно) электронов. В этой связи весьма существенна особенность d и f состояний (группы железа и редких земель). При заполнении, например, $4f$ оболочки у редко-земельных атомов добавляемые электроны располагаются ближе к ядру, чем электроны в ранее заполнившихся оболочках. Но свойства определяются именно внешними, поэтому все редко-земельные атомы очень похожи друг на друга. Принято называть элементы, у которых d и f оболочек нет, или они заполнены полностью – главными группами, а элементы с частично заполненными f и d состояниями – промежуточными.

Периодичность свойств элементов, обусловленная оболочечной структурой электронных состояний атомов, следующей из квантовой теории, была открыта русским химиком Менделеевым в 1868 г. задолго до появления квантовой механики.

§ 11.6. Молекулы. Адиабатическое приближение

Перейдем к рассмотрению молекул – систем из нескольких ядер и электронов. Так как масса ядра много больше массы электрона $M \gg m$, то ядра движутся в среднем много медленнее. Отсюда возникает возможность приближения – сначала считать ядра неподвижными, а потом их движение учесть по теории возмущений, т.е. в качестве возмущения взять кинетическую энергию ядер.

Гамильтониан для совокупности электронов и ядер с координатами относительно центра масс \mathbf{r}_i , \mathbf{R}_i :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_r + \hat{T}_R + U(r, R); \\ \hat{T}_r &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2, \quad \hat{T}_R = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{M_k} \nabla_{R_k}^2.\end{aligned}\quad (11.35)$$

Адиабатическое приближение заключается в том, что в качестве нулевого приближения берется решение задачи на собственные функции и собственные значения гамильтониана электронов в поле неподвижных ядер:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 \varphi_n(r, R) &= \varepsilon(R) \varphi_n(r, R); \\ \hat{H}_0 &= \hat{T}_r + U(r, R).\end{aligned}\quad (11.36)$$

Волновая функция $\varphi_n(r, R)$ характеризует состояние движения электронов при фиксированном положении ядер \mathbf{R} . Затем ищут методом теории возмущений решение стационарного уравнения Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{T}_R)\Psi(r, R) = E \Psi(r, R), \quad (11.37)$$

считая оператор \hat{T}_R возмущением.

Разложим искомую волновую функцию по базису функций, являющихся решением уравнения (11.36):

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r, R). \quad (11.38)$$

Подставим это разложение в уравнение (11.37), умножим его слева на $\varphi_m^*(r, R)$ и проинтегрируем по координатам электронов, используя уравнение (11.36), ортогональность и нормировку функций $\varphi_n(r, R)$:

$$[\varepsilon_m(R) - E] \Phi_m(R) + \int d^3r \varphi_m^*(r, R) \hat{T}_R \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r, R) = 0. \quad (11.39)$$

Заметим далее, что

$$\begin{aligned}\nabla_R^2 \Phi(R) \varphi(r, R) &= \\ &= \varphi(r, R) \nabla_R^2 \Phi(R) + 2 \nabla_R \Phi(R) \nabla_R \varphi(r, R) + \Phi(R) \nabla_R^2 \varphi(r, R).\end{aligned}\quad (11.40)$$

Здесь мы опустили индекс n для сокращения записи. С учетом (11.40)

последнее слагаемое в уравнении (11.39) можно преобразовать к виду:

$$\int d^3r \varphi_m^* \hat{T}_R \sum_n \Phi_n \varphi_n = \hat{T}_R \Phi_m(R) - \sum_n \hat{\Lambda}_{mn}(R) \Phi_n(R);$$

$$\hat{\Lambda}_{mn}(R) = \int d^3r \left\{ \hbar^2 \sum_k \frac{1}{M_k} \varphi_m^*(r, R) \nabla_{R_k} \varphi_n(r, R) \nabla_{R_k} - \varphi_m^*(r, R) \hat{T}_R \varphi_n(r, R) \right\}.$$

Таким образом, уравнение (11.39) принимает следующий вид:

$$\left[\hat{T}_R + \varepsilon_m(R) - E \right] \Phi_m(R) = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn}(R) \Phi_n(R). \quad (11.41)$$

Эта система уравнений точная. Если оператор $\hat{\Lambda}_{mn}(R)$ можно считать малым, то систему можно решать последовательными приближениями. В нулевом приближении имеем:

$$\left\{ \hat{T}_R + \varepsilon_m(R) \right\} \Phi_{m\nu}^0(R) = E_{m\nu}^0 \Phi_{m\nu}^0(R). \quad (11.42)$$

В этом уравнении роль потенциальной энергии для ядер играют собственные значения электронов $\varepsilon_m(R)$ – разные для разных электронных состояний. Итак, в адиабатическом приближении

$$\Psi_{m\nu}(r, R) = \Phi_{m\nu}^0(R) \varphi_m(r, R). \quad (11.43)$$

Разные электронные состояния не смешиваются, каждому m соответствует совокупность состояний движения ядер, различающиеся квантовым числом ν . Условие применимости адиабатического приближения можно свести приближенно к сравнению частот электронного и ядерного движения

$$\left| \left\langle \Phi_{m\nu}^0 \left| \hat{\Lambda}_{mn} \right| \Phi_{n\nu'}^0 \right\rangle \right| \ll E_{m\nu}^0 - E_{n\nu'}^0 \rightarrow \omega_\nu \ll \omega_{mn}. \quad (11.44)$$

§ 11.7. Молекула водорода

Рассмотрим простейшую молекулу, состоящую из двух ядер и двух электронов. Хорошим примером может служить молекула водорода – единственная, для которой удастся получить достаточно точное решение для электронного терма. Это вычисление имеет принципиальное значение. Если отсчитывать энергию от нижнего уровня энергии неподвижно разведенных атомов, то стабильной

молекуле отвечают отрицательные значения электронных термов. Эта отрицательная энергия является мерой химической связи образующих ее атомов. Таким образом, расчет электронных термов молекул является количественной теорией химической связи. Выяснение природы химической связи является одним из фундаментальных результатов квантовой механики. До ее появления не существовало каких-либо обоснованных представлений о природе химической связи, в особенности гомеополярной (ковалентной) в молекулах, состоящих из нейтральных атомов.

Используем адиабатическое приближение, т.е. считаем ядра неподвижными с координатами \mathbf{R}_a и \mathbf{R}_b , $|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b| = R$. Потенциальная энергия молекулы определяется кулоновским взаимодействием между ядрами, а также электронов с ядрами и между собой. В результате гамильтониан молекулы в адиабатическом приближении можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left\{ \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right\}. \quad (11.45)$$

Для определения стабильной конфигурации молекулы необходимо найти решение стационарного уравнения Шредингера

$$\{ \hat{H}_0 - E(R) \} \Psi(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (11.46)$$

Будем решать его приближенно, беря в качестве нулевого приближения волновые функции основного состояния изолированных атомов водорода $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a)$ и $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b)$ (основной терм атома водорода 2S). Очевидно, что энергия основного состояния каждого из атомов водорода равна ε_{1s} , но собственные функции не тождественны (разнесены в пространстве). Следовательно, уровень энергии ε_{1s} вырожден, и мы должны применять теорию возмущений для случая вырожденного уровня энергии. Однако, нам не потребуется решать секулярное уравнение для отыскания правильных линейных комбинаций волновых функций нулевого приближения. Их вид автоматически следует из требования антисимметрии волновых функций относительно перестановок фермионов. Следовательно, подобно задаче об атоме гелия в возбужденном состоянии, мы должны

использовать симметричные и антисимметричные линейные комбинации произведений указанных выше функций соответственно для синглетных и триплетных по спину состояний. Таким образом, орбитальные волновые функции нулевого приближения таковы:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{si}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= A\{\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) + \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a)\}, \\ \Psi_{\text{tr}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= B\{\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) - \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a)\}.\end{aligned}\quad (11.47)$$

Нормировочные коэффициенты легко находятся с учетом нормировки водородных функций:

$$\begin{aligned}A &= [2(1 + S^2)]^{-1/2}, \quad B = [2(1 - S^2)]^{-1/2}; \\ S(R) &= \int d^3r \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b).\end{aligned}\quad (11.47a)$$

Следует подчеркнуть, что нормировочные коэффициенты зависят от расстояния между ядрами через интеграл перекрытия волновых функций $S(R)$. Заметим также, что функции (11.47) ортогональны.

Поскольку Ψ_{si}^0 и Ψ_{tr}^0 являются правильными линейными комбинациями нулевого приближения, то поправка первого порядка находится как диагональный матричный элемент возмущения. В гамильтониане (11.47) в качестве возмущения играют роль последние четыре слагаемых потенциальной энергии: первые два являются взаимодействием каждого из электронов с чужим ядром, третье и четвертое слагаемые определяют взаимодействие между электронами и между ядрами соответственно. Остальная часть гамильтониана дает энергию двух невзаимодействующих атомов водорода. Энергия основных синглетного и триплетного состояний в первом порядке теории возмущений определяется формулами

$$\begin{aligned}E_{\text{si}} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_{\text{si}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \hat{H}_0 \Psi_{\text{si}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q + J}{1 + S^2}; \\ E_{\text{tr}} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \Psi_{\text{tr}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) \hat{H}_0 \Psi_{\text{tr}}^0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q - J}{1 - S^2}.\end{aligned}\quad (11.48)$$

Поправки к энергии двух атомов водорода содержат обычную кулоновскую энергию Q (интеграл кулоновского взаимодействия) и обменную энергию J .

$$\begin{aligned}
Q(R) &= e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi^2(r_{1a}) \varphi^2(r_{2b}) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right\} = \\
&= \frac{e^2}{R} + \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi^2(r_{1a}) \varphi^2(r_{2b}) \frac{e^2}{r_{12}} - \\
&\quad - \int d^3r_1 \varphi^2(r_{1a}) \frac{e^2}{r_{1b}} - \int d^3r_2 \varphi^2(r_{2b}) \frac{e^2}{r_{2a}}.
\end{aligned} \tag{11.49}$$

Для упрощения записи здесь всюду опущен одинаковый для всех волновых функций индекс $1s$. Два слагаемых во второй строке определяют энергию кулоновского взаимного отталкивания ядер и электронов соответственно. Корреляция в движении электронов, обусловленная симметрией волновых функций, здесь не учитывается.

$$\begin{aligned}
J(R) &= e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi(r_{1a}) \varphi(r_{2b}) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right\} \varphi(r_{2a}) \varphi(r_{1b}) = \\
&= \frac{e^2 S^2}{R} + \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi(r_{1a}) \varphi(r_{2b}) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi(r_{2a}) \varphi(r_{1b}) - \\
&\quad - S \int d^3r_1 \varphi(r_{1a}) \frac{e^2}{r_{1b}} \varphi(r_{1b}) - S \int d^3r_2 \varphi(r_{2b}) \frac{e^2}{r_{1b}} \varphi(r_{2a}).
\end{aligned} \tag{11.50}$$

Это часть кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами, обусловленная корреляцией в движении электронов. Численный расчет энергий синглетного и триплетного состояний показывает, что энергия первого из них как функция межатомного расстояния $E_{\text{si}}(R)$ имеет глубокий минимум при $R_0 = 1.51a_0 \approx 0.80 \text{ \AA}$ (Гайтлер и Лондон, 1927), в то время как $E_{\text{tr}}(R)$ монотонно спадает с увеличением расстояния между ядрами. Это означает, что только синглетное состояние пары атомов водорода способно образовать молекулу. Триплетное состояние пары атомов водорода приводит к их взаимному отталкиванию. Отметим, что для молекулы водорода экспериментальное значение $R_0 = 0,7395 \text{ \AA}$, что указывает на разумное приближение теории возмущений; вариационный метод дает более точный результат.

Различное поведение синглетного и триплетного состояний легко понять. В случае синглетного состояния электроны имеют разные

ориентации спинов, и принцип Паули не запрещает двух-электронной волновой функции иметь максимум на половине расстояния между ядрами, когда их координаты совпадают. Этот сгусток электронов притягивает положительно заряженные ядра, образуется молекула. В случае триплетного состояния спины электронов имеют одинаковую ориентацию, поэтому двухэлектронная волновая функция в указанной точке обращается в нуль вследствие принципа Паули, поэтому атомы водорода не образуют связанного состояния. Таким образом, способность атомов соединяться друг с другом связана с их спином, образование молекулы происходит так, чтобы спины атомов взаимно скомпенсировались.

Помимо химических связей между нейтральными атомами имеются и другие взаимодействия (например, на больших расстояниях, когда их волновые функции не перекрываются). В частности, хотя электрические диполь-дипольные взаимодействия равны нулю в первом порядке теории возмущений, они дают ненулевой вклад во втором порядке. Очевидно, что на больших расстояниях по сравнению с размерами атомов это взаимодействие ведет себя как $\sim 1 / R^6$. Это силы Ван-дер-Ваальса.

12. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ЭЛЕКТРОДИНАМИКУ

§ 12.1. Трудности построения релятивистской квантовой теории

До сих пор мы изучали квантовую теорию движения частиц со скоростями малыми по сравнению со скоростью света. При обобщении развитого выше аппарата квантовой теории в релятивистскую область скоростей возникают затруднения принципиального характера. Прежде всего обратим внимание на то, что волновое уравнение Шредингера (2.4) не удовлетворяет принципу инвариантности относительно преобразований Лоренца. Это видно из того, что производная по времени от волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$ входит в уравнение в первой степени, а производные по координатам – во второй, в то время как в преобразованиях Лоренца время и пространственные координаты равноправны. Очевидно, что уравнение Шредингера непригодно для описания движения частиц в релятивистской области скоростей и требует обобщения.

При таком обобщении возникает проблема с толкованием физического смысла волновой функции $\Psi(x, y, z, t)$. Действительно, квадрат ее модуля определяет вероятность получения того или иного значения координаты частицы в результате произведенного в данный момент измерения. Посмотрим, насколько можно сохранить этот смысл для отдельного электрона в релятивистской области скоростей. Пусть нам удалось локализовать электрон в пространстве, линейные размеры которого имеют порядок $\Delta x \sim \hbar/2mc$ (m – масса покоя электрона). Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга $\Delta x \Delta p \sim \hbar$, это означает неопределенность в импульсе порядка $\Delta p \sim 2mc$, что соответствует энергии $2mc^2$. Но этой энергии достаточно для образования пары частиц с массой покоя m . Таким образом, представление о координате одной частицы в таком случае теряет смысл. Для квантов света – фотонов, предельно релятивистских

частиц, понятие координаты в обычном смысле слова квантовой механики вообще отсутствует.

В настоящее время нет полной, логически замкнутой релятивистской квантовой теории. Ее построение внесло новые аспекты в характер описания состояния частиц, приобретающего черты теории поля. В наилучшем положении находится квантовая электродинамика, результаты которой находятся в хорошем согласии с опытом, что создает уверенность в ее правильности, хотя остаются проблемы с внутренней согласованностью и логической стройностью ее основных принципов. Изложение основ релятивистской квантовой теории мы начнем с построения основ аппарата квантовой электродинамики.

§ 12.2. Канонические переменные электромагнитного поля

Напомним вкратце основные уравнения классической электродинамики. При отсутствии электрических зарядов поле описывается лишь векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ (скалярный потенциал $\Phi = 0$), который для свободного электромагнитного поля удовлетворяет условию поперечности

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0. \quad (12.1)$$

Напряженности электрического и магнитного полей выражаются через векторный потенциал

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A} \quad (12.2)$$

и удовлетворяют уравнениям Максвелла:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}. \quad (12.3)$$

Используя (12.2), их можно свести к одному уравнению для векторного потенциала \mathbf{A} :

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{A} - \nabla^2 \mathbf{A} = -\Delta \mathbf{A}. \quad (12.4)$$

Учитывая (12.1), получаем уравнение

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} = 0. \quad (12.5)$$

Плоские волны являются частным решением этого уравнения

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &\sim \mathbf{e} \exp(-i\omega t + i \mathbf{k} \mathbf{r}); \\ k^2 \mathbf{e} - \frac{1}{c^2} \omega^2 \mathbf{e} &= 0. \end{aligned} \quad (12.6)$$

Здесь мы ввели единичный вещественный вектор поляризации \mathbf{e} , который вследствие условия поперечности (12.1) удовлетворяет соотношению $\mathbf{k} \mathbf{e} = 0$, т.е. $\mathbf{e} \perp \mathbf{k}$. Из (12.6) также следует, что частота связана с волновым вектором соотношением $\omega = c|\mathbf{k}|$. Общее решение уравнения (12.5) для вещественного векторного потенциала является суммой всех частных решений с произвольными коэффициентами. Запишем сумму всех плоских вещественных волн

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left\{ q_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + q_{\mathbf{k}\alpha}^*(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\}, \quad (12.7)$$

где каждому волновому вектору \mathbf{k} соответствуют две поперечные взаимно перпендикулярные вещественные поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{k}1}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{k}2}$ ($\mathbf{e}_{-\mathbf{k}\alpha} = \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$). Мы рассматриваем поле в большом объеме в форме куба $V = L^3$ с периодическими граничными условиями, поэтому волновые вектора принимают дискретные значения (бесконечный набор). Примем, что зависимость коэффициентов $q_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ от времени выражается уравнением

$$\frac{\partial q_{\mathbf{k}\alpha}(t)}{\partial t} \equiv \dot{q}_{\mathbf{k}\alpha}(t) = -i\omega_{\mathbf{k}} q_{\mathbf{k}\alpha}(t). \quad (12.8)$$

Заметим, что при фиксировании этой зависимости от времени каждый член суммы в (12.7) описывает электромагнитную волну, распространяющуюся в направлении волнового вектора \mathbf{k} . Задание коэффициентов $q_{\mathbf{k}\alpha}(t)$ полностью определяет электромагнитное поле, т.е. они могут рассматриваться как дискретный набор классических переменных этого поля. Напряженности электрического и магнитного поля находим, подставляя (12.7) в (12.2) с учетом (12.8):

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= i \sum_{\mathbf{k}\alpha} k \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left\{ q_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}\alpha}^*(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\}; \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= i \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \right] \left\{ q_{\mathbf{k}\alpha}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - q_{\mathbf{k}\alpha}^*(t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\}.\end{aligned}\quad (12.9)$$

Полная энергия электромагнитного поля определяется квадратами напряженностей электрического и магнитного полей

$$H_{\text{кл}} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left\{ \mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2 \right\}.\quad (12.10)$$

Вычислим вклады электрического и магнитного полей по отдельности. При подстановке (12.9) в (12.10) возникают интегралы вида

$$\begin{aligned}\int d^3r \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}] &= V \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}; \\ \int d^3r \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{r}] &= 0.\end{aligned}\quad (12.11)$$

Второе условие в (12.11) возникает потому, что волны с противоположными направлениями распространения \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ описывают разные решения при фиксированной зависимости от времени. Для вклада электрического поля получаем

$$\begin{aligned}\int d^3r \mathbf{E}^2 &= 2 \int d^3r \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\alpha\alpha'} k^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}) q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}'\alpha'}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} = \\ &= 2V \sum_{\mathbf{k}\alpha\alpha'} k^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}) q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha'}^* \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 2V \sum_{\mathbf{k}\alpha} k^2 q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha}^*.\end{aligned}\quad (12.12)$$

В первой строчке мы использовали нулевое значение второго интеграла в (12.11), во второй – ортонормировку разных поляризаций. Аналогичным путем будем вычислять вклад магнитного поля. Заметим сначала, что при подстановке (12.9) в квадрат магнитного поля возникнет выражение $[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k}' \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}]$, которое можно будет упростить с помощью тождества Лагранжа

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}][\mathbf{k}' \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}] = (\mathbf{k}\mathbf{k}')(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}) - (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{k}')(\mathbf{k} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}).\quad (12.13)$$

Практически сначала целесообразно взять интеграл, а потом использовать (12.13):

$$\begin{aligned}
\int d^3r \mathbf{H}^2 &= 2 \int d^3r \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] [\mathbf{k}' \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}] q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}'\alpha'}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} = \\
&= 2V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left\{ k^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}) - (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{k})(\mathbf{k}' \mathbf{e}_{\mathbf{k}'\alpha'}) \right\} q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}'\alpha'}^* = \quad (12.14) \\
&= 2V \sum_{\mathbf{k}\alpha} k^2 q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha}^*.
\end{aligned}$$

Во второй строке мы использовали перпендикулярность векторов поляризации по отношению к волновому вектору \mathbf{k} и между собой. В результате энергию электромагнитного поля можно записать в виде

$$H_{\text{кл}} = \frac{V}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}\alpha} k^2 q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha}^*. \quad (12.15)$$

Для выяснения способа перехода к квантовой теории целесообразно преобразовать переменные поля $q_{\mathbf{k}\alpha}$ и $q_{\mathbf{k}\alpha}^*$ таким образом, чтобы они удовлетворяли каноническим уравнениям Гамильтона классической механики. Введем вещественные обобщенные координаты и импульсы поля с учетом (12.8)

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (q_{\mathbf{k}\alpha} + q_{\mathbf{k}\alpha}^*); \\
P_{\mathbf{k}\alpha} &= \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (-i\omega_{\mathbf{k}}) (q_{\mathbf{k}\alpha} - q_{\mathbf{k}\alpha}^*).
\end{aligned} \quad (12.16a)$$

Обратное преобразование дает

$$\begin{aligned}
q_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{\frac{\pi c^2}{V}} \left(Q_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} P_{\mathbf{k}\alpha} \right), \\
q_{\mathbf{k}\alpha}^* &= \sqrt{\frac{\pi c^2}{V}} \left(Q_{\mathbf{k}\alpha} - \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} P_{\mathbf{k}\alpha} \right).
\end{aligned} \quad (12.16b)$$

Заметим, что введенные координаты удовлетворяют уравнениям линейного гармонического осциллятора. Дифференцируя по времени второе уравнение в (12.16a) еще раз, получаем:

$$\begin{aligned}
\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha} &= \ddot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} = -\sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} \omega_{\mathbf{k}}^2 (q_{\mathbf{k}\alpha} + q_{\mathbf{k}\alpha}^*) = -\omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}\alpha}; \\
\ddot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_{\mathbf{k}}^2 Q_{\mathbf{k}\alpha} &= 0.
\end{aligned} \quad (12.17)$$

В результате подстановки (12.16b) в (12.15) имеем:

$$\begin{aligned}
H_{\text{кл}} &= \frac{V}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}\alpha} k^2 q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha}^* = \\
&= \frac{c^2}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} k^2 \left(Q_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{i}{\omega_k} P_{\mathbf{k}\alpha} \right) \left(Q_{\mathbf{k}\alpha} - \frac{i}{\omega_k} P_{\mathbf{k}\alpha} \right) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(P_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega_k^2 Q_{\mathbf{k}\alpha}^2 \right).
\end{aligned} \tag{12.18}$$

Таким образом, классическая функция Гамильтона электромагнитного поля состоит из суммы независимых членов, содержащих по паре обобщенных координат. Каждый член имеет вид функции Гамильтона линейного гармонического осциллятора. Выполняя дифференцирование $H_{\text{кл}}$ по обобщенным координатам, с учетом (12.17) получаем:

$$\frac{\partial H_{\text{кл}}}{\partial P_{\mathbf{k}\alpha}} = P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}; \quad \frac{\partial H_{\text{кл}}}{\partial Q_{\mathbf{k}\alpha}} = \omega_k^2 Q_{\mathbf{k}\alpha} = -\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha}. \tag{12.19}$$

В результате получились классические уравнения Гамильтона для канонически сопряженных координат и импульсов $Q_{\mathbf{k}\alpha}, P_{\mathbf{k}\alpha}$.

Импульс электромагнитного поля в классической теории определяется формулой

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= \frac{1}{4\pi} \int d^3r [\mathbf{E} \times \mathbf{H}] = \\
&= \frac{V}{4\pi c} \sum_{\mathbf{k}\alpha\alpha'} k [\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}]] (q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha'}^* + q_{\mathbf{k}\alpha}^* q_{\mathbf{k}\alpha'}) = \\
&= \frac{V}{2\pi c} \sum_{\mathbf{k}\alpha} k \mathbf{k} q_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha}^*.
\end{aligned} \tag{12.20}$$

Здесь мы использовали известное правило вычисления двойного векторного произведения «бац минус цаб» с учетом ортогональности всех трех векторов:

$$\begin{aligned}
[\mathbf{a} \times [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]] &= \mathbf{b}(\mathbf{a}\mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a}\mathbf{b}); \\
[\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}]] &= \mathbf{k}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}) - \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha'}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{k}) = \delta_{\alpha\alpha'} \mathbf{k}.
\end{aligned}$$

§ 12.3. Квантование электромагнитного поля

Переход к квантовой теории становится очевидным в результате введения обобщенных координат и импульсов, удовлетворяющих уравнениям Гамильтона: мы должны их рассматривать как операторы с правилом коммутации

$$\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} = i\hbar. \quad (12.21)$$

Операторы с разными индексами $\mathbf{k}\alpha$ коммутируют друг с другом. В соответствии с введением операторов вместо канонических вещественных координат мы должны заменить операторами комплексные координаты в $q_{\mathbf{k}\alpha}$, $q_{\mathbf{k}\alpha}^*$ (12.17). В результате получаем, введя для удобства дополнительный множитель

$$\begin{aligned} \hat{q}_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{V\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} &= \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} \right) = \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}, \\ \hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}^* \sqrt{\frac{V\omega_{\mathbf{k}}}{2\pi\hbar c^2}} &= \sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} \right) = \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+. \end{aligned} \quad (12.22)$$

Вычисление коммутатора введенных операторов на основе (12.21) тривиально:

$$\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ - \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} = -\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar} \frac{i}{\omega_{\mathbf{k}}} (\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}) 2 = 1. \quad (12.23)$$

Сравнение (12.23) с правилом коммутации для операторов бозонов (10.51) позволяет заключить, что операторы $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+$, $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}$ являются операторами рождения и уничтожения одного бозона с волновым вектором и поляризацией $\mathbf{k}\alpha$. Эти бозоны являются *квантами света* и называются *фотонами*.

Для дальнейшего нужно выразить все операторы поля через $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+$, $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}$. Обратное преобразование в (12.22) дает:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}}} (\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+), \\ \hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} &= -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} (\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+). \end{aligned} \quad (12.24)$$

Оператор Гамильтона получим подстановкой (12.24) в (12.19)

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega_k^2 \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}^2 \right) = \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_k \left\{ -\left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \right)^2 + \left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \right)^2 \right\} = \quad (12.25) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \hbar\omega_k \left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ + \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \right) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \hbar\omega_k \left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right).
 \end{aligned}$$

Это выражение имеет простой физический смысл. Оператор $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} = \hat{n}_{\mathbf{k}\alpha}$ является оператором числа фотонов с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}$ (квант света). Его собственные значения принимают целочисленные значения $n_{\mathbf{k}\alpha} = 0, 1, 2, \dots$. При полном отсутствии фотонов энергия поля не равна нулю: последнее слагаемое в (12.25) является энергией нулевых колебаний электромагнитного поля E_0

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}. \quad (12.26)$$

Попытка выполнить прямое суммирование в (12.26) приводит к бесконечности вследствие бесконечного числа осцилляторов поля. Эта «расходимость» является одной из трудностей современной квантовой электродинамики; она устраняется специальными методами перенормировок. Простейший способ – отсчитывать энергию поля от ее вакуумного значения, поскольку в реальных физических процессах играют роль только разности энергий.

Оператор векторного потенциала получается прямой подстановкой операторов $\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\hat{q}_{\mathbf{k}\alpha}^*$ из (12.22) в уравнение (12.7) вместо классических величин $q_{\mathbf{k}\alpha}$ и $q_{\mathbf{k}\alpha}^*$:

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right). \quad (12.27)$$

Таким же путем из уравнений (12.9) получаем операторы электрического и магнитного полей

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}} &= i \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} (\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}); \\ \hat{\mathbf{H}} &= i \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] (\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}).\end{aligned}\quad (12.28)$$

Оператор полного импульса электромагнитного поля легко вычисляется подобно классическому случаю подстановкой выражений (12.28) в классическое определение (12.20)

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{P}} &= \frac{1}{4\pi} \int d^3r [\hat{\mathbf{E}} \times \hat{\mathbf{H}}] = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar \mathbf{k} (\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ + \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar \mathbf{k} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}\quad (12.29)$$

Сравнивая этот оператор импульса (12.29) с гамильтонианом поля (12.25), мы видим, что их собственные значения соответствуют классическому соотношению между энергией и импульсом релятивистской частицы с нулевой массой покоя $E = cP$. Этого следовало ожидать, поскольку мы исходили из уравнений Максвелла, которые являются релятивистски инвариантными.

§ 12.4. Поглощение и излучение света

Перейдем к рассмотрению системы, состоящей из электромагнитного поля и электронов. Будем по-прежнему рассматривать электрон в нерелятивистском приближении, т.е. скорость электрона мала по сравнению со скоростью света. Гамильтониан электрона в поле излучения можно записать через его обобщенный импульс

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbf{A}}^2. \quad (12.30)$$

Первое слагаемое относится к свободному электрону, остальная часть гамильтониана описывает взаимодействие электрона с электромагнитным полем. Если векторный потенциал удовлетворяет условию поперечности (12.1), то операторы импульса электрона и векторного потенциала коммутируют:

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}})\Psi &= -i\hbar(\nabla\hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}}\nabla)\Psi = -i\hbar(\Psi\nabla\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}}\nabla\Psi - \hat{\mathbf{A}}\nabla\Psi) = \\ &= -i\hbar\Psi\nabla\hat{\mathbf{A}} \equiv -i\hbar\Psi\text{div}\hat{\mathbf{A}} = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, оператор взаимодействия электрона с полем имеет вид

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\frac{e}{mc}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2}\hat{\mathbf{A}}^2. \quad (12.31)$$

Поскольку векторный потенциал линеен по операторам рождения и уничтожения фотонов, первое слагаемое здесь описывает однофотонные процессы, второе – двухфотонные.

Рассмотрим поглощение одного фотона. При этом электрон переходит из состояния ψ_1 с энергией E_1 в состояние ψ_2 с энергией E_2 , а поле фотонов $n_{\mathbf{k}\alpha} \rightarrow n_{\mathbf{k}\alpha} - 1$, теряя один квант света $\hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}$. Вероятность такого перехода определяется «золотым правилом Ферми»:

$$W_{\text{полг}}^{\mathbf{k}\alpha} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1, 2 | \hat{H}_{\text{вз}} | n_{\mathbf{k}\alpha}, 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}). \quad (12.32)$$

Дельта-функция здесь выражает закон сохранения энергии $E_2 = E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}$. Матричный элемент в (12.32) найдем, используя выражение (12.27)

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1, 2 | \hat{H}_{\text{вз}} | n_{\mathbf{k}\alpha}, 1 \rangle &= \\ &= -\frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k}'\alpha'} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}'}}} \langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1, 2 | (\hat{b}_{\mathbf{k}'\alpha'} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} + \hat{b}_{\mathbf{k}'\alpha'}^+ e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}) (\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{\mathbf{p}}) | n_{\mathbf{k}\alpha}, 1 \rangle = \\ &= -\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2 n_{\mathbf{k}\alpha}}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \langle 2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} | 1 \rangle. \end{aligned} \quad (12.33)$$

Мы здесь использовали единственное отличное от нуля значение матричного элемента оператора уничтожения фотона, согласно общим формулам для бозонов (10.55) и (10.56):

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 | \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} | n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}; \quad \langle n_{\mathbf{k}\alpha} + 1 | \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ | n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha} + 1}. \quad (12.34)$$

В результате получаем:

$$W_{\text{погл}}^{\mathbf{k}\alpha} = \frac{4\pi^2 n_{\mathbf{k}\alpha}}{V\omega_k} \left(\frac{e}{m}\right)^2 |\langle 2 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}). \quad (12.35)$$

Рассмотрим теперь вероятность излучения одного фотона, при котором электрон переходит из состояния ψ_2 с энергией E_2 в состояние ψ_1 с энергией E_1 , а число фотонов с энергией $\hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha}$ увеличивается на единицу $n_{\mathbf{k}\alpha} \rightarrow n_{\mathbf{k}\alpha} + 1$. Вероятность такого перехода равна

$$W_{\text{изл}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_{\mathbf{k}\alpha} + 1, 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | n_{\mathbf{k}\alpha}, 2 \rangle|^2 \delta(E_1 + \hbar\omega_{\mathbf{k}\alpha} - E_2). \quad (12.36)$$

Матричный элемент здесь в случае рождения фотона, согласно (12.34), равен

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} + 1, 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | n_{\mathbf{k}\alpha}, 2 \rangle = -\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2 (n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)}{V\omega_k}} \langle 1 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} | 2 \rangle. \quad (12.37)$$

В результате вероятность излучения фотона равна

$$W_{\text{изл}}^{\mathbf{k}\alpha} = \frac{4\pi^2 (n_{\mathbf{k}\alpha} + 1)}{V\omega_k} \left(\frac{e}{m}\right)^2 |\langle 1 | \mathbf{p} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} | 2 \rangle|^2 \delta(E_1 + \hbar\omega_k - E_2). \quad (12.38)$$

Вследствие четности дельта-функции и эрмитовости оператора импульса отношение вероятностей излучения и поглощения одного фотона приобретает очень простой вид:

$$\frac{W_{\text{изл}}^{\mathbf{k}\alpha}}{W_{\text{погл}}^{\mathbf{k}\alpha}} = \frac{n_{\mathbf{k}\alpha} + 1}{n_{\mathbf{k}\alpha}} \quad (12.39)$$

Это соотношение Эйнштейна было найдено им еще в 1916 г. Заметим, что при отсутствии фотонов ($n_{\mathbf{k}\alpha} = 0$) вероятность их поглощения (12.35) равна нулю. Напротив, излучение фотонов возможно и в этом случае – оно возникает под действием нулевых колебаний электромагнитного поля (*спонтанное* излучение).

Покажем теперь, что излучать и поглощать свет могут только электроны, находящиеся в связанном состоянии. В самом деле, пусть

электрон свободен, тогда $\psi_1 = Ce^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}/\hbar}$ и $\psi_2 = Ce^{i\mathbf{k}_2\mathbf{r}/\hbar}$; матричный элемент импульса в этом случае равен

$$\begin{aligned} \langle 2 | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{\mathbf{p}} | 1 \rangle &= |C|^2 \int d^3r e^{-i\mathbf{p}_2\mathbf{r}/\hbar} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle 2 | (-i\hbar\nabla) | 1 \rangle e^{i\mathbf{p}_1\mathbf{r}/\hbar} = \\ &= |C|^2 \int d^3r \langle 2 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{p}_1 | 1 \rangle e^{i(\mathbf{p}_1/\hbar + \mathbf{k} - \mathbf{p}_2/\hbar)\mathbf{r}} \propto \delta(\mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{k} - \mathbf{p}_2). \end{aligned} \quad (12.40)$$

Таким образом, должны выполняться одновременно законы сохранения энергии и импульса:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 - \hbar\omega_k &= \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} - \hbar ck = 0; \\ \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1 - \hbar\mathbf{k} &= 0. \end{aligned} \quad (12.41)$$

В случае свободного электрона эти уравнения совместны только при $\mathbf{k} = 0$, т.е. при отсутствии фотона.

§ 12.5. Спонтанное излучение света электроном в атоме

Рассмотрим более подробно вероятность спонтанного излучения фотонов электроном, находящимся в связанном состоянии в атоме. Сначала несколько преобразуем матричный элемент в (12.38). Для этого матричный элемент импульса, вычисленный на собственных функциях гамильтониана атома, выразим через координату:

$$\mathbf{p}_{21} = m\dot{\mathbf{r}}_{21} = \frac{m}{i\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}]_{21} = m\mathbf{r}_{21}(E_1 - E_2) \frac{1}{i\hbar} = im\omega_{21}\mathbf{r}_{21}. \quad (12.42)$$

Учтем также, что размеры атома гораздо меньше длины световой волны, т.е. $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sim 1$. Подставляя (12.42) в (12.38), получаем для вероятности спонтанного излучения одного фотона с заданными \mathbf{k}, α :

$$\begin{aligned} W_{\text{изл}}^{\mathbf{k}\alpha} &= \frac{4\pi^2}{V\omega_k} \left(\frac{e}{m} \right)^2 m^2 \omega_{21}^2 |\mathbf{r}_{21} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}|^2 \delta(E_1 + \hbar\omega_k - E_2) = \\ &= \frac{4\pi^2 \omega_{21}}{V\hbar} |\mathbf{d}_{21} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}|^2 \delta(\omega_k - \omega_{21}). \end{aligned} \quad (12.43)$$

Здесь введен матричный элемент электрического дипольного момента электрона в атоме $\mathbf{d}_{21} = e\mathbf{r}_{21}$. Найдем полную вероятность

спонтанного излучения всех фотонов $W_{\text{изл}}^0$, удовлетворяющих закону сохранения согласно (12.43). Для этого сложим все вероятности и перейдем от суммы по волновым векторам к интегралу:

$$\begin{aligned}
 W_{\text{сп}} &= \sum_{\mathbf{k}\alpha} W_{\text{изл}}^{\mathbf{k}\alpha} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int k^2 dk d\Omega_{\mathbf{k}} W_{\text{изл}}^{\mathbf{k}\alpha} = \\
 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int k^2 dk d\Omega_{\mathbf{k}} \frac{4\pi^2 \omega_{21}}{V\hbar} |\mathbf{d}_{21} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}|^2 \delta(ck - \omega_{21}) = \quad (12.44) \\
 &= \frac{\omega_{21}^3}{2\pi c^3 \hbar} \sum_{\alpha} \int d\Omega_{\mathbf{k}} |\mathbf{d}_{21} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}|^2.
 \end{aligned}$$

Интеграл здесь взят только по модулю волнового вектора с использованием свойств дельта-функции. Чтобы выполнить интегрирование по угловым переменным, выберем направление одного из векторов поляризации $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ в одной плоскости с \mathbf{d} и \mathbf{k} , тогда слагаемое с $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ ($\boldsymbol{\varepsilon}_2 \perp \boldsymbol{\varepsilon}_1$) не дает вклада в сумму (12.44)

$$\begin{aligned}
 \sum_{\alpha} \int d\Omega_{\mathbf{k}} |\mathbf{d}_{21} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}|^2 &= |d_{21}|^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin^3 \theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\
 &= 2\pi |d_{21}|^2 \int_{-1}^1 (1-x^2) dx = 2\pi |d_{21}|^2 \left(x - \frac{1}{3} x^3 \right) \Big|_0^1 = \frac{8\pi}{3} |d_{21}|^2.
 \end{aligned}$$

Таким образом, вероятность перехода в единицу времени для электрона из возбужденного состояния в основное вследствие спонтанного излучения фотонов равна

$$W_{\text{сп}} = \frac{4\omega_{21}^3 |d_{21}|^2}{3\hbar c^3}. \quad (12.45)$$

Эта формула позволяет определить время жизни электрона в возбужденном состоянии $\tau \simeq 1 / W_{\text{сп}}$. Согласно соотношению неопределенностей для энергии и времени (6.71) $\Delta E \tau \approx \hbar$ можно определить также *естественную ширину* возбужденного уровня энергии $\Gamma \approx \Delta E$

$$\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau} \approx \hbar W_{\text{сп}}. \quad (12.46)$$

Естественная ширина определяет предел точности измерения возбужденного уровня энергии и неопределенность частоты спонтанного излучения. Порядок величины $W_{\text{сп}}$ можно определить из следующих соображений. Дипольный момент электрона в атоме можно оценить как $d \approx ea$, где a – размер атома. Грубая оценка энергии возбужденного состояния равна $\hbar\omega_{21} \approx e^2 / a$. В результате формула (12.45) дает следующую численную оценку:

$$W_{\text{сп}} = \frac{4\omega^3(ea)^2}{3\hbar c^3} \approx \frac{\omega e^4(ea)^2}{(\hbar c)^3 a^2} = \omega \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 = \frac{\omega}{(137)^3}. \quad (12.47)$$

Здесь использована безразмерная постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1 / 137$. Эта оценка дает для оптического диапазона частот $W_{\text{сп}} \sim 10^8 \text{ сек}^{-1}$ ($\omega \sim 10^{14} \text{ сек}^{-1}$), для рентгеновских лучей $W_{\text{сп}} \sim 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ ($\omega \sim 10^{17} \text{ сек}^{-1}$).

Часть излучения в (12.38) с $n_{\mathbf{k}\alpha} \neq 0$ индуцируется уже имеющимися фотонами и называется *вынужденным излучением*. Оно лежит в основе создания квантовых генераторов когерентного излучения электромагнитного поля в диапазонах частот от радиоволн до света – мазеров и лазеров.

13. ОСНОВЫ РЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 13.1. Уравнение Клейна-Фока-Гордона

В нерелятивистской квантовой механике эволюция состояния квантовой системы описывается волновым уравнением Шредингера, которое запишем в следующей форме:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \Psi = 0, \quad \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (13.1)$$

В состояниях с определенным значением энергии гамильтониан заменяется его собственными значениями $\hat{H} \rightarrow E_n$. Поскольку в классической физике имеет место соотношение $E = p^2 / 2m + U$, то уравнение Шредингера можно формально получить путем замены классических величин энергии и импульса дифференциальными операторами

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}; \quad \mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla. \quad (13.2)$$

и подействовать получившимся оператором на волновую функцию. Такая схема наводит на мысль, что релятивистское обобщение волнового уравнения Шредингера можно получить, взяв зависимость энергии свободной частицы от импульса из специальной теории относительности

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4. \quad (13.3)$$

Релятивистское волновое уравнение для свободной частицы получим, заменяя в (13.3) энергию и импульс операторами согласно (13.2) и действуя полученным оператором на волновую функцию как в (13.1). В результате будем иметь

$$\left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 - \left[(-i\hbar c \nabla)^2 + m^2 c^4 \right] \right\} \Psi = 0. \quad (13.4)$$

Если частица движется во внешнем электромагнитном поле со скалярным и векторным потенциалами Φ и \mathbf{A} , то классическое релятивистское соотношение для энергии и импульса имеет вид

$$(E - e\Phi)^2 = (c\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + m^2 c^4. \quad (13.5)$$

В соответствии с этим уравнение (13.4) изменяется следующим образом:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi \right)^2 \Psi = \left\{ c^2 \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^4 \right\} \Psi. \quad (13.6)$$

Уравнение (13.6) носит название *уравнения Клейна-Фока-Гордона*.

Нетрудно убедиться, что в нерелятивистском пределе оно переходит в уравнение Шредингера. Поскольку в нерелятивистской теории энергия частиц отсчитывается от их энергии покоя mc^2 , преобразуем волновую функцию с помощью соотношения:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t) \exp(-imc^2 t / \hbar). \quad (13.7)$$

Дифференцируя (13.7) по времени, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi} - \frac{imc^2}{\hbar} \tilde{\Psi} \right) \exp\left(-\frac{imc^2}{\hbar} t\right), \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi &= \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\Psi} - \frac{2imc^2}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi} - \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \tilde{\Psi} \right) \exp\left(-\frac{imc^2}{\hbar} t\right). \end{aligned} \quad (13.8)$$

Подставляя (13.8) в (13.6), имеем

$$\begin{aligned} 2i\hbar mc^2 \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{\Psi} - 2e\Phi \left(mc^2 \tilde{\Psi} + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi} \right) + e^2 \Phi^2 \tilde{\Psi} = \\ = c^2 \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \tilde{\Psi}. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Поскольку скорость света очень велика, сохраним в (13.9) только слагаемые, пропорциональные c^2 . Поделив оставшуюся часть на

$2mc^2$, получаем

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi} = \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\Phi \right] \tilde{\Psi}. \quad (13.10)$$

Мы показали, таким образом, что уравнение Клейна-Фока-Гордона в нерелятивистском пределе переходит в уравнение Шредингера.

Инвариантность уравнения (13.4) относительно преобразований Лоренца особенно хорошо видна, если ввести обозначения

$$x = x_1, \quad y = x_2, \quad z = x_3, \quad ict = x_4. \quad (13.11)$$

Тогда уравнение (13.4) принимает вид

$$\left\{ \sum_{\alpha=1}^4 \hat{p}_\alpha^2 + m^2 c^2 \right\} \Psi = 0; \quad \hat{p}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\alpha}. \quad (13.12)$$

Здесь оператор $\hat{\mathbf{p}}$ является четырех-компонентным вектором.

Заметим, что в это уравнение невозможно включить матрицы Паули, не нарушая инвариантности теории. Это следует из того, что матрицы Паули преобразуются как компоненты трехмерного, а не четырехмерного вектора, а волновая функция электрона является спинором с двумя компонентами в отличие от скалярной одной функции в (13.12). Таким образом, уравнение Клейна-Фока-Гордона описывает частицу с нулевым спином. Такие частицы являются бозонами.

§ 13.2. Интегралы движения для частиц с нулевым спином

Вывод уравнения для потока вероятности выполним тем же способом, что и для уравнения Шредингера в §2.2. Рассмотрим движение свободных частиц ($\Phi = 0, \mathbf{A} = 0$). Умножим уравнение (13.6) на Ψ^* , а сопряженное ему на Ψ , и составим их разность:

$$\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial t^2} = c^2 \left\{ \Psi \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi \right\}. \quad (13.13)$$

Это уравнение преобразуем с помощью следующих тождеств:

$$\begin{aligned}\Psi^* \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi - \Psi \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi^* &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right); \\ \Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^* &= \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*).\end{aligned}\quad (13.14)$$

Уравнение (13.13) приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = c^2 \operatorname{div}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*).\quad (13.15)$$

Используем далее определение потока вероятности (2.8)

$$\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi \right).\quad (13.16)$$

С его помощью уравнение (13.15) можно записать в том же виде, что и в нерелятивистской теории (2.10):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} &= 0; \\ \rho &= \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right).\end{aligned}\quad (13.17)$$

В нерелятивистской теории величина ρ имела смысл плотности вероятности обнаружить частицу в данной точке $\rho_{\text{нерел}} = \Psi^* \Psi \geq 0$.

Нерелятивистское уравнение непрерывности (2.10) выражает одновременно закон сохранения числа частиц и, соответственно, заряда. В релятивистской теории это не так, поскольку мы получили уравнение второго порядка по времени. Это значит, что для определения изменения функции во времени надо знать в начальный момент как Ψ , так и $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$. Поскольку в начальный момент Ψ и $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ могут быть произвольными, то может быть $\rho > 0$, $\rho < 0$, и $\rho = 0$, т.е. ее нельзя интерпретировать как плотность вероятности определенных значений координат частицы. Вопрос о том, сохранение какой физической величины следует из релятивистского уравнения непрерывности (13.17), получит ответ в следующем параграфе.

§ 13.3. Частицы и античастицы

Рассмотрим решение уравнения Клейна-Фока-Гордона (13.6) для движения свободных частиц.

$$\left\{ \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \right) + m^2 c^4 \right\} \Psi = 0. \quad (13.18)$$

Ищем решение этого уравнения для состояния с определенными импульсом и энергией в виде

$$\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t) \right\}. \quad (13.19)$$

Подстановка (13.19) в (13.18) дает

$$\varepsilon = \pm E_p; \quad E_p = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}. \quad (13.20)$$

Общее решение волнового уравнения должно быть суперпозицией всех независимых частных решений:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}} \left\{ A_{\mathbf{p}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t) \right] + \right. \\ \left. + B_{-\mathbf{p}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (-\mathbf{p}\mathbf{r} + E_p t) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (13.21)$$

Здесь во втором слагаемом мы сделали под знаком суммы замену знака импульса

Существенной особенностью решения (13.21), (13.20) является двузначность кинетической энергии свободных частиц. Физический смысл решения с отрицательной энергией станет яснее, если мы обратимся к представлению вторичного квантования. Согласно уравнениям (10.64) для полевых операторов коэффициенты разложения волновой функции по некоторому базису нужно заменить операторами рождения и уничтожения частиц в соответствующем состоянии. При этом надо учесть, что в представлении Гайзенберга операторы рождения свободных частиц зависят от времени согласно уравнениям (10.70) как $\exp(iE_p t / \hbar)$, а операторы уничтожения – как $\exp(-iE_p t / \hbar)$. Поэтому при переходе к представлению вторичного

квантования волновой функции (13.21) будет соответствовать полевой оператор

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \sqrt{\frac{mc^2}{VE_p}} \left[b_{\mathbf{p}} \exp(-ipx) + \beta_{\mathbf{p}}^+ \exp(+ipx) \right], \quad (13.22)$$

$$px \equiv (\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t) / \hbar.$$

Здесь мы несколько изменили нормировку частного решения (13.19), введя дополнительный безразмерный множитель $\sqrt{mc^2 / E_p}$. Эмитово-сопряженный к (13.22) оператор имеет вид

$$\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} \sqrt{\frac{mc^2}{VE_p}} \left[b_{\mathbf{p}}^+ \exp(+ipx) + \beta_{\mathbf{p}} \exp(-ipx) \right]. \quad (13.23)$$

Таким образом, возникает представление о частицах двух типов, существующих совместно и равноправно, их называют *частицами* и *античастицами*. Одним из них соответствуют операторы рождения и уничтожения $b_{\mathbf{p}}^+$ и $b_{\mathbf{p}}$, другим – $\beta_{\mathbf{p}}^+$ и $\beta_{\mathbf{p}}$. Полевой оператор оказался их суперпозицией, что указывает, что они имеют одинаковую массу.

Эти результаты позволяют понять, какой величине соответствует закон сохранения, вытекающий из уравнения непрерывности (13.17):

$$\int \rho d^3r = \frac{i\hbar}{2mc^2} \int d^3r \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) = Q. \quad (13.24)$$

Заменяя волновые функции в (13.24) полевыми операторами и выполняя интегрирование по координатам, получаем:

$$\hat{Q} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} \left(\hat{b}_{\mathbf{p}} \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ + \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}} - \hat{\beta}_{\mathbf{p}} \hat{\beta}_{\mathbf{p}}^+ - \hat{\beta}_{\mathbf{p}}^+ \hat{\beta}_{\mathbf{p}} \right) = \sum_{\mathbf{p}} \left(\hat{N}_{\mathbf{p}} - \hat{\tilde{N}}_{\mathbf{p}} \right); \quad (13.25)$$

$$\hat{N}_{\mathbf{p}} = \hat{b}_{\mathbf{p}}^+ \hat{b}_{\mathbf{p}}, \quad \hat{\tilde{N}}_{\mathbf{p}} = \hat{\beta}_{\mathbf{p}}^+ \hat{\beta}_{\mathbf{p}}.$$

Мы использовали здесь перестановочные соотношения бозонных операторов. Операторы числа частиц и античастиц $\hat{N}_{\mathbf{p}}, \hat{\tilde{N}}_{\mathbf{p}}$ имеют целочисленные собственные значения. Следовательно, закон сохранения величины (13.25) говорит о том, что рождение и уничтожение частиц в различных процессах может происходить только парами «частица-античастица». Если частица имеет заряд, то ее

античастица должна иметь заряд противоположного знака, иначе нарушался бы строгий закон природы сохранения полного заряда.

В случае, когда античастица совпадает с частицей, то такую частицу называют *истинно нейтральной* (в отличие от электрически нейтральных частиц). В этом случае уравнение (13.25) не накладывает никаких ограничений, и истинно нейтральные частицы могут рождаться и уничтожаться по одной. Примером таких частиц являются фотоны.

§ 13.4. Уравнение Дирака

Перейдем к построению релятивистского волнового уравнения для частиц со спином. При релятивистском обобщении уравнения Шредингера для частиц с нулевым спином мы пришли к дифференциальному уравнению второго порядка по времени. Следствием этого оказалось, что величина ρ , которая в нерелятивистской квантовой теории имеет смысл плотности вероятности, может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Чтобы эта трудность не возникала, волновое уравнение должно содержать только первую производную по времени. Но требование релятивистской инвариантности приводит к тому, что волновое уравнение должно содержать только первые производные по координатам. Кроме того, принцип суперпозиции состояний требует, чтобы волновое уравнение было линейным. На основе этих соображений Дирак сформулировал в 1928 г. следующее уравнение для описания движения свободного электрона:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}_D \Psi, \quad (13.26)$$

$$\hat{H}_D = c(\hat{\alpha}_x \hat{p}_x + \hat{\alpha}_y \hat{p}_y + \hat{\alpha}_z \hat{p}_z) + \hat{\beta} mc^2 = c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta} mc^2.$$

Смысл введенных операторов $\hat{\alpha}_x$, $\hat{\alpha}_y$, $\hat{\alpha}_z$ и $\hat{\beta}$ (не путать с $\hat{\beta}_p$ из предыдущего параграфа!) проясняется на основе следующих рассуждений. В нерелятивистской квантовой механике электрон описывается двухкомпонентной волновой функцией, которую можно записать в виде столбца (в дальнейшем используем жирный шрифт также для обозначения столбца):

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (13.27)$$

Следует ожидать, что волновая функция электрона в релятивистской квантовой механике должна также состоять из нескольких компонент, которые должны удовлетворять уравнениям, инвариантным при преобразованиях Лоренца. Допустим, что для этого потребуется n компонент:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_n \end{pmatrix}. \quad (13.28)$$

Это означает, что операторы $\hat{\alpha}_x, \hat{\alpha}_y, \hat{\alpha}_z$ и $\hat{\beta}$ должны быть матрицами размерности n .

Чтобы определить вид этих матриц, воспользуемся принципом соответствия:

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + m^2c^2 \rightarrow \frac{\hat{H}^2}{c^2} = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 + m^2c^2. \quad (13.29)$$

Подставляя сюда гамильтониан Дирака, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_D^2}{c^2} &= (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}})^2 + (\hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}} \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}})mc + \hat{\beta}^2 m^2 c^2 = \\ &= \hat{\alpha}_x^2 p_x^2 + \hat{\alpha}_y^2 p_y^2 + \hat{\alpha}_z^2 p_z^2 + (\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x) p_x p_y + \dots \\ &+ [(\hat{\alpha}_x \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_x) \hat{p}_x + \dots] mc + \hat{\beta}^2 m^2 c^2. \end{aligned} \quad (13.30)$$

Из сравнения с (13.29) следует

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_x^2 = \hat{\alpha}_y^2 = \hat{\alpha}_z^2 = \hat{1}, \quad \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_l + \hat{\alpha}_l \hat{\alpha}_k = 0 \quad (l \neq k); \\ \hat{\alpha}_k \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_k = 0, \quad \hat{\beta}^2 = \hat{1}. \end{aligned} \quad (13.31)$$

Какие матрицы могут удовлетворить этим соотношениям? Соотношениям первой строки в (13.31) удовлетворяют матрицы Паули (матрицы второго ранга). Действительно, согласно (9.4) имеем

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{1}, \quad \hat{\sigma}_k \hat{\sigma}_l + \hat{\sigma}_l \hat{\sigma}_k = 0 \quad (k \neq l). \quad (13.32)$$

Однако, потребуется еще учесть соотношения между $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$. Это неизбежно повышает ранг матрицы – минимум до 4-го. Необходимые операторы можно сконструировать, используя матрицы Паули:

$$\begin{aligned}\hat{\alpha}_x &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}, \hat{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \\ \hat{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix}, \\ \hat{\alpha}_z &= \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix}, \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (13.33)$$

Нетрудно видеть, что все эти операторы эрмитовы и удовлетворяют перестановочным соотношениям (13.31). Таким образом, получаем *уравнение Дирака*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (c\hat{\alpha} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta} mc^2) \Psi, \quad (13.34)$$

где

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}; \quad \Phi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (13.35)$$

В дальнейшем нам понадобится уравнение Дирака, выраженное через введенные в (13.35) двухкомпонентные волновые функции Φ и χ . Перепишем уравнение (13.34), используя эти векторы и матрицы (13.33)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} = \left[c \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & -\hat{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (13.36)$$

Выписывая это равенство построчно, получаем:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} \chi + mc^2 \Phi; \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} \Phi - mc^2 \chi.\end{aligned}\quad (13.37)$$

При наличии внешнего электромагнитного поля с векторным и скалярным потенциалами \mathbf{A} и Φ соответственно, гамильтониан

Дирака приобретает вид

$$\hat{H}_D = c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + \hat{\beta} m c^2 + e \Phi. \quad (13.38)$$

§ 13.5. Свободное движение электрона, оператор спина

При отсутствии внешних полей энергия и импульс электрона сохраняются, так что ищем решение в виде плоских волн:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} \exp[i(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t) / \hbar]. \quad (13.39)$$

После подстановки этого выражения в уравнения Дирака (13.37) получаем:

$$\begin{aligned} \varepsilon \Phi &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{p} \chi + m c^2 \Phi, \\ \varepsilon \chi &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{p} \Phi - m c^2 \chi. \end{aligned} \quad (13.40)$$

Условие нетривиальности решения этой системы линейных однородных уравнений дает

$$\begin{aligned} (\varepsilon^2 - m^2 c^4) - c^2 (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{p})^2 &= 0; \\ \varepsilon_p &= \pm E_p, \quad E_p = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}. \end{aligned} \quad (13.41)$$

Здесь мы воспользовались свойствами матриц Паули (9.4):

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{p})^2 &= \hat{\sigma}_x^2 p_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 p_y^2 + \hat{\sigma}_z^2 p_z^2 + (\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x) p_x p_y + \dots = \\ &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2. \end{aligned}$$

Во второй строке подразумевается умножение на единичную матрицу второго ранга. Из (13.40) следует, что Φ и χ можно выразить друг через друга:

$$\chi = \frac{c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}}}{m c^2 + \varepsilon_p} \Phi. \quad (13.42)$$

Заметим, что помимо энергии и импульса имеется еще одна сохраняющаяся величина:

$$\begin{pmatrix} \hat{\sigma} \hat{p} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \hat{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{pmatrix} \hat{p} = \hat{\Sigma} \hat{p}. \quad (13.43)$$

Условием существования интеграла движения некоторой величины является равенство нулю коммутатора оператора этой величины с гамильтонианом. Нам нужно найти коммутатор оператора (13.43) с гамильтонианом Дирака для свободной частицы (13.26). Сразу можно заметить, что оператор (13.43) коммутирует с второй частью этого гамильтониана, поскольку она не содержит матриц Паули и координат электрона. Таким образом, достаточно вычислить коммутатор только с первым слагаемым:

$$\begin{aligned} & \hat{H}_D \hat{\Sigma} \hat{p} - \hat{\Sigma} \hat{p} \hat{H}_D = \\ & = c \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \hat{p} \\ \hat{\sigma} \hat{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\sigma} \hat{p} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \hat{p} \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} \hat{\sigma} \hat{p} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \hat{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \hat{p} \\ \hat{\sigma} \hat{p} & 0 \end{pmatrix} = \quad (13.44) \\ & = c \begin{pmatrix} 0 & (\hat{\sigma} \hat{p})^2 \\ (\hat{\sigma} \hat{p})^2 & 0 \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 0 & (\hat{\sigma} \hat{p})^2 \\ (\hat{\sigma} \hat{p})^2 & 0 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что если импульс \mathbf{p} является интегралом движения, то проекция вектора $\boldsymbol{\sigma}$ на направление импульса – тоже интеграл движения и имеет два значения ± 1 . Это соответствует наличию спина $s = 1/2$, его оператором является $\hat{s} = \hat{\sigma} / 2$. При свободном движении, определенное значение имеет только проекция спина по направлению импульса или против него. Таким образом, рассмотрение свободного движения электрона с учетом релятивистской инвариантности уравнений движения автоматически приводит к необходимости введения спина электрона. В нерелятивистской квантовой теории наличие спина электрона постулируется на основе экспериментальных данных.

Таким образом, состояние свободного электрона с определенным значением импульса, проекцией спина на направление импульса и определенным значением энергии $\varepsilon_p = \lambda E_p$ ($\lambda = \pm 1$) описывается значениями $\mathbf{p}, \sigma, \lambda$. Волновая функция может быть представлена с учетом (13.39), (13.41) и (13.42) как

$$\Psi_{\mathbf{p}\sigma\lambda}(\mathbf{r}, t) = N_{\lambda} \mathbf{u}_{\mathbf{p}\sigma\lambda} \exp\left[i(\mathbf{p}\mathbf{r} - \lambda E_p t) / \hbar\right];$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{p}\sigma\lambda} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\eta}_{\sigma} \\ \frac{c\sigma p \boldsymbol{\eta}_{\sigma}}{mc^2 + \lambda E_p} \end{pmatrix}, \quad N_{\lambda} = \left(\frac{mc^2 + \lambda E_p}{2V\lambda E_p} \right)^{1/2}. \quad (13.45a)$$

Здесь $\boldsymbol{\eta}_{\sigma}$ является двухкомпонентным спиновым вектором состояния, нормированным условием $\boldsymbol{\eta}_{\sigma}^+ \boldsymbol{\eta}_{\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}$. Вектор $\mathbf{u}_{\mathbf{p}\sigma\lambda}$ является четырехкомпонентным столбцом, а нормировочный коэффициент N_{λ} обеспечивает ортонормированность функций (13.45a):

$$\int d^3r \Psi_{\mathbf{p}\sigma\lambda}^+ \Psi_{\mathbf{p}'\sigma'\lambda'} = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (13.45b)$$

Общее решение запишем как линейную комбинацию всех частных решений (13.44), выделив слагаемые со значениями $\lambda = \pm 1$, подобно общему решению для нулевого спина (13.21):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ c_{\mathbf{p}\sigma} N_1 \mathbf{u}_{\mathbf{p}\sigma 1} e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t) / \hbar} + \right. \\ \left. + d_{\mathbf{p}\sigma} N_{-1} \mathbf{u}_{-\mathbf{p}-\sigma-1} e^{-i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t) / \hbar} \right\}. \quad (13.46)$$

§ 13.6. Момент импульса, поток вероятности

Мы видим, что в релятивистской квантовой механике сохраняется только величина $\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}$, а не отдельно спин. В нерелятивистской квантовой механике для свободной частицы интегралами движения являются спин и орбитальный момент по отдельности. Возникает вопрос, как обстоит дело с орбитальным моментом и полным моментом электрона – суммой орбитального и спинового момента $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} = \mathbf{l} + \boldsymbol{\sigma} / 2$. Вычислим коммутаторы операторов одной из проекций орбитального момента и спина с гамильтонианом Дирака по отдельности. Поскольку оператор орбитального момента коммутирует со второй частью гамильтониана, а также с матрицами проекций оператора $\hat{\mathbf{u}}$, то вычисление очень упрощается.

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_z, \hat{H}_D] &= [\hat{l}_z, c \hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{p}} + mc^2 \hat{\beta}] = c [\hat{l}_z, \hat{\mathbf{a}} \hat{\mathbf{p}}]; \\
[\hat{l}_z, \hat{p}_x] &= i\hat{p}_y, \quad [\hat{l}_z, \hat{p}_y] = -i\hat{p}_x; \\
[\hat{l}_z, \hat{H}_D] &= ic(\hat{\alpha}_x \hat{p}_y - \hat{\alpha}_y \hat{p}_x) = ic[\hat{\mathbf{a}} \times \hat{\mathbf{p}}]_z.
\end{aligned} \tag{13.47}$$

Аналогичные результаты получаются для других компонент орбитального момента. Видим, что орбитальный момент не является интегралом движения.

Рассмотрим коммутатор $\hat{\sigma}_z$ (точнее $\hat{\Sigma}_z$) с тем же гамильтонианом.

$$\begin{aligned}
[\hat{\Sigma}_z, \hat{H}_D] &= c \left[\begin{pmatrix} \hat{\sigma}_z & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \right] = \\
&= c \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_z (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}}) \\ \hat{\sigma}_z (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}}) & 0 \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 0 & (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}}) \hat{\sigma}_z \\ (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{p}}) \hat{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix} = \\
&= 2ic \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_y \hat{p}_x - \hat{\sigma}_x \hat{p}_y \\ \hat{\sigma}_y \hat{p}_x - \hat{\sigma}_x \hat{p}_y & 0 \end{pmatrix} = \\
&= 2ic(\hat{\alpha}_y \hat{p}_x - \hat{\alpha}_x \hat{p}_y) = -2ic[\hat{\mathbf{a}} \times \hat{\mathbf{p}}]_z.
\end{aligned} \tag{13.48}$$

Из (13.47) и (13.48) следует для компоненты полного момента:

$$[\hat{j}_z, \hat{H}_D] = \left[\left[\hat{l}_z + \frac{1}{2} \sigma_z \right], \hat{H}_D \right] = 0. \tag{13.49}$$

Очевидно, что такой же результат получится для других компонент полного момента. Отсюда видно, что оператор полного момента электрона $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}} / 2 = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$ (в единицах \hbar) коммутирует с \hat{H}_D и является интегралом движения электрона в пустом пространстве. Оператор $\hat{\mathbf{s}}$ соответствует внутренней степени свободы электрона – спиновому моменту.

Рассмотрим теперь, какому интегралу движения соответствует уравнение непрерывности для величины $\rho = \Psi^+ \Psi$. Поскольку уравнение Дирака содержит только первую производную по времени, то нет трудности в интерпретации этой величины как плотности вероятности. Рассмотрим ее эволюцию во времени. Для удобства выпишем уравнение Дирака для электрона во внешнем электромагнитном поле и сопряженное ему уравнение. На основе Гамильтониана (13.38) имеем:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= c \hat{\alpha} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi + e \Phi \Psi + mc^2 \hat{\beta} \Psi, \\
-i\hbar \frac{\partial \Psi^+}{\partial t} &= c \left(i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \Psi^+ \hat{\alpha} + e \Phi \Psi^+ + mc^2 \Psi^+ \hat{\beta}.
\end{aligned} \tag{13.50}$$

При этом мы использовали правило сопряжения произведения матриц $(ab)^+ = b^+ a^+$. Мы учли также, что операторы $\hat{\alpha}$ и $\hat{\beta}$ эрмитовы: $\hat{\alpha}^+ = \hat{\alpha}$, $\hat{\beta}^+ = \hat{\beta}$. Используя (13.50), запишем производную по времени от оператора плотности вероятности:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} (\Psi^+ \Psi) &= \left(\frac{\partial \Psi^+}{\partial t} \Psi + \Psi^+ \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) = \\
&= -c \left\{ \Psi^+ \hat{\alpha} \nabla \Psi + \nabla \Psi^+ \hat{\alpha} \Psi \right\} = -c \operatorname{div} \Psi^+ \hat{\alpha} \Psi.
\end{aligned} \tag{13.51}$$

В результате получаем уравнение непрерывности

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} &= 0; \\
\rho &= \Psi^+ \Psi, \quad \mathbf{J} = c \Psi^+ \hat{\alpha} \Psi.
\end{aligned} \tag{13.52}$$

Следствием этого уравнения является существование интеграла движения

$$Q = \int \rho d^3 r. \tag{13.53}$$

Чтобы понять смысл этого закона сохранения, полезно перейти к представлению вторичного квантования, подобно случаю нулевого спина.

§ 13.7. Электроны и позитроны.

Запишем выражение для полевого оператора, заменив в общем решении уравнения Дирака для свободного электрона (13.46) произвольные коэффициенты на операторы уничтожения и рождения частиц в соответствии с соответствующей «правильной» зависимостью от времени:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma} N_1 \mathbf{u}_{\mathbf{p}\sigma 1} e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t)/\hbar} + \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}^+ N_{-1} \mathbf{u}_{-\mathbf{p}-\sigma-1} e^{-i(\mathbf{p}\mathbf{r} - E_p t)/\hbar} \right\}. \quad (13.54)$$

Здесь мы снова приходим к представлению о частицах и античастицах, операторами рождения и уничтожения которых являются $\hat{c}_{\mathbf{p}\sigma}^+$, $\hat{c}_{\mathbf{p}\sigma}$ и $\hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}^+$, $\hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}$ соответственно. Античастица электрона имеет противоположный заряд и называется *позитроном*.

Подставим (13.54) в выражение для интеграла движения (13.53), интеграл по пространственным координатам легко вычисляется на основе условия ортогональности и нормировки (13.48):

$$\begin{aligned} \int d^3r \hat{\Psi}^+ \hat{\Psi} &= \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma} + \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma} \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \right\} = \\ &= \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma} - \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}^+ \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma} + 1 \right\} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma}^{\text{эл}} - \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma}^{\text{поз}} + 1 \right\}. \end{aligned} \quad (13.55)$$

Здесь мы использовали перестановочные соотношения для фермионных операторов. Собственные значения операторов числа электронов $N_{\mathbf{p}\sigma}^{\text{эл}}$ и позитронов $N_{\mathbf{p}\sigma}^{\text{поз}}$ принимают целочисленные значения. Из закона сохранения величины (13.54) следует, что электроны и позитроны рождаются и уничтожаются парами «электрон + позитрон» при сохранении общего электрического заряда.

Гамильтониан электронно-позитронного поля в представлении вторичного квантования можно легко получить, если учесть, что

$$\hat{H}_{\text{Д}} \Psi_{\mathbf{p}\sigma\lambda} = \lambda E_p \Psi_{\mathbf{p}\sigma\lambda}.$$

Воспользовавшись далее правилом (10.65) перехода операторов к представлению вторичного квантования и учитывая ортонормировку собственных функций (13.45), получаем:

$$\begin{aligned} \int d^3r \hat{\Psi}^+ \hat{H}_{\text{Д}} \hat{\Psi} &= \int d^3r \hat{\Psi}^+ \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ \hat{c}_{\mathbf{p}\sigma} E_p \Psi_{\mathbf{p}\sigma 1} - \hat{d}_{\mathbf{p}\sigma}^+ E_p \Psi_{-\mathbf{p}-\sigma-1} \right\} = \\ &= \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left\{ E_p c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} - E_p d_{\mathbf{p}\sigma} d_{\mathbf{p}\sigma}^+ \right\} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} E_p \left\{ c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} + d_{\mathbf{p}\sigma}^+ d_{\mathbf{p}\sigma} - 1 \right\}. \end{aligned} \quad (13.56)$$

В результате получилось выражение, имеющее ясный физический смысл: сумма положительных энергий свободных частиц (электронов и позитронов) плюс константа, которая не играет роли в реальных

процессах. Подчеркнем здесь связь спина со статистикой: если бы спин был равен нулю, то мы должны были бы использовать перестановочные соотношения операторов бозонов. Тогда вместо суммы энергий электронов и позитронов возникла бы их разность:

$$E_p \left(c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} - d_{\mathbf{p}\sigma}^+ d_{\mathbf{p}\sigma} \right)_{\text{бозоны}} \rightarrow E_p \left(c_{\mathbf{p}\sigma}^+ c_{\mathbf{p}\sigma} - d_{\mathbf{p}\sigma}^+ d_{\mathbf{p}\sigma} - 1 \right)_{\text{бозоны}}. \quad (13.57)$$

В результате получился бы бессмысленный результат, что энергия свободных частиц становится отрицательной.

§ 13.8. Электрон во внешнем поле. Релятивистские поправки первого порядка по $1/c$

Уравнение Дирака для электрона во внешнем электромагнитном поле, согласно (13.38), имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + e\Phi + mc^2 \hat{\beta} \right] \Psi. \quad (13.58)$$

Преобразуем волновую функцию, выделяя энергию покоя:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= \tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t) \exp(-imc^2 t / \hbar), \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left[i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} + mc^2 \tilde{\Psi} \right] e^{-imc^2 t / \hbar} = \hat{H}_D \tilde{\Psi} e^{-imc^2 t / \hbar}; \\ i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} &= \left[c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) + e\Phi + mc^2 (\hat{\beta} - 1) \right] \tilde{\Psi}. \end{aligned} \quad (13.59)$$

Перейдем к двухкомпонентным функциям, введенным в (13.35); в результате имеем:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varphi} \\ \boldsymbol{\chi} \end{pmatrix} &= \left\{ c \begin{bmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) & 0 \end{bmatrix} + \right. \\ &+ e\Phi \begin{pmatrix} \hat{1} & 0 \\ 0 & \hat{1} \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\hat{1} \cdot 2 \end{pmatrix} \left. \right\} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\varphi} \\ \boldsymbol{\chi} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13.60)$$

Выписывая это уравнение построчно, получаем систему уравнений

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\varphi} &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \hat{\chi} + e\Phi \boldsymbol{\varphi}; \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\chi} &= c \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \boldsymbol{\varphi} + e\Phi \boldsymbol{\chi} - 2mc^2 \boldsymbol{\chi}.
\end{aligned}
\tag{13.61}$$

Решение этой системы уравнений будем искать в квазирелятивистском приближении, в виде разложения по степеням $1/c$. В первом порядке этого разложения получим из второго уравнения приближенное соотношение

$$\boldsymbol{\chi} = \frac{1}{2mc} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \boldsymbol{\varphi}.
\tag{13.62}$$

Подставим этот результат в первое уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\varphi} = \frac{1}{2m} \left[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right]^2 \boldsymbol{\varphi} + e\Phi \boldsymbol{\varphi}.
\tag{13.63}$$

Преобразуем правую часть, используя тождество (9.5)

$$\begin{aligned}
&\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right) = \\
&= \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left[\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \times \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right].
\end{aligned}
\tag{13.64}$$

Второе слагаемое здесь можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned}
&\hat{\boldsymbol{\sigma}} \left[\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \times \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \right] = \\
&= \hat{\sigma}_x \left\{ \left(\hat{p}_y - \frac{e}{c} A_y \right) \left(\hat{p}_z - \frac{e}{c} A_z \right) - \left(\hat{p}_z - \frac{e}{c} A_z \right) \left(\hat{p}_y - \frac{e}{c} A_y \right) \right\} + \dots = \\
&= \frac{e}{c} \hat{\sigma}_x \left\{ -\hat{p}_y A_z + A_z \hat{p}_y - A_y \hat{p}_z + \hat{p}_z A_y \right\} + \dots = \\
&= \frac{ie\hbar}{c} \hat{\sigma}_x \left\{ \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \right\} + \dots = \frac{ie\hbar}{c} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \text{ rot } \mathbf{A}.
\end{aligned}$$

Здесь было использовано значение коммутатора оператора импульса с произвольной функцией координат: $\hat{p}_x f - f \hat{p}_x = -i\hbar \partial f / \partial x$. В результате уравнение (13.63) приобретает следующий вид:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\varphi} = \left\{ \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \operatorname{rot} \mathbf{A} \right\} \boldsymbol{\varphi} + e\Phi \boldsymbol{\varphi}. \quad (13.65)$$

Это уравнение было найдено Паули в 1928 г. и его называют *уравнением Паули*. Согласно этому уравнению запишем гамильтониан Дирака с учетом соотношений $\operatorname{rot} \mathbf{A} = \mathbf{H}$ и $\hat{\mathbf{s}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}} / 2$, введя значение магнетона Бора $\mu_B = e\hbar / 2mc$:

$$\hat{H}_D = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - 2\mu_B (\mathbf{sH}) + e\Phi. \quad (13.66)$$

Отсюда видно, что гиромагнитное отношение спинового момента электрона в 2 раза больше гиромагнитного отношения для его орбитального момента. Этот гамильтониан не содержит скорости света и используется в нерелятивистской квантовой теории для рассмотрения движения электрона в электрических и магнитных полях; релятивистское происхождение зеемановской энергии «спрятано» в магнетоне Бора.

Плотности вероятности в первом приближении совпадает с шредингеровским определением:

$$\rho = \Psi^+ \Psi = \boldsymbol{\varphi}^+ \boldsymbol{\varphi} + \boldsymbol{\chi}^+ \boldsymbol{\chi} \approx \boldsymbol{\varphi}^+ \boldsymbol{\varphi}.$$

Плотность же тока содержит другую компоненту вектора состояния. Согласно (13.52) имеем:

$$\mathbf{J} = c\Psi^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} \Psi = c \left(\boldsymbol{\varphi}^+ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{\chi} + \boldsymbol{\chi}^+ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{\varphi} \right). \quad (13.67)$$

Подставив сюда (13.62), получаем:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= c\Psi^+ \hat{\boldsymbol{\alpha}} \Psi = \\ &= \frac{1}{2m} \left\{ \boldsymbol{\varphi}^+ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(-i\hbar \nabla \hat{\boldsymbol{\varphi}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \boldsymbol{\varphi} \right) + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(i\hbar \nabla \boldsymbol{\varphi}^+ - \frac{e}{c} \mathbf{A} \boldsymbol{\varphi}^+ \right) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{\varphi} \right\} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\boldsymbol{\varphi} \nabla \boldsymbol{\varphi}^+ - \boldsymbol{\varphi}^+ \nabla \boldsymbol{\varphi} \right) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \boldsymbol{\varphi}^+ \boldsymbol{\varphi} + \frac{\hbar}{2m} \operatorname{rot} \left(\boldsymbol{\varphi}^+ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{\varphi} \right). \end{aligned} \quad (13.68)$$

Здесь мы использовали тождества

$$\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{a} \right) \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{a} + i[\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \mathbf{a}], \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}} \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \mathbf{a} \right) = \mathbf{a} + i[\mathbf{a} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}}], \quad (13.69)$$

которые получаются подобно тождеству (9.5). Выражение (13.68) используется в нерелятивистской квантовой теории.

§ 13.9. Релятивистские поправки к движению электрона в электростатическом поле

В гамильтониане (13.66) отсутствуют релятивистские поправки, обусловленные электрическим полем, они появляются лишь во втором порядке разложения решения уравнения Дирака по степеням $1/c$. Чтобы несколько упростить вычисление этих поправок, положим векторный потенциал равным нулю $\mathbf{A} = 0$.

Рассмотрим стационарные состояния $\varphi, \chi \sim \exp(-i\epsilon t / \hbar)$, тогда уравнения (13.61) примут следующий вид:

$$\begin{aligned} (\epsilon - e\Phi)\varphi &= c\hat{\sigma}\hat{p}\chi; \\ (\epsilon - e\Phi + 2mc^2)\chi &= c\hat{\sigma}\hat{p}\varphi. \end{aligned} \quad (13.70)$$

В разложении решения второго уравнения сохраним члены только второго порядка по $1/c$:

$$\chi = \frac{c\hat{\sigma}\hat{p}}{\epsilon - e\Phi + 2mc^2}\varphi \approx \left(1 - \frac{\epsilon - e\Phi}{2mc^2}\right)\frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2mc}\varphi. \quad (13.71)$$

Подставив это выражение в первое уравнение, получим уравнение на функцию φ :

$$\begin{aligned} (\epsilon - e\Phi)\varphi &= \hat{\sigma}\hat{p}\left(1 - \frac{\epsilon - e\Phi}{2mc^2}\right)\frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{\hat{\sigma}\hat{p}(\epsilon - e\Phi)\hat{\sigma}\hat{p}}{4m^2c^2}\right)\varphi; \\ \epsilon\varphi &= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\epsilon\hat{p}^2}{4m^2c^2} + \frac{e\hat{\sigma}\hat{p}\Phi\hat{\sigma}\hat{p}}{4m^2c^2}\right)\varphi. \end{aligned} \quad (13.72)$$

Это уравнение выглядит как уравнение на собственные функции и собственные значения для стационарного уравнения Шредингера. Однако, это не так по двум причинам. Во-первых, в правой части уравнения, обычно играющей роль гамильтониана, содержится искомое собственное значение энергии ϵ . Во-вторых, волновая

функция φ здесь имеет несколько иной смысл по сравнению с уравнением Шредингера.

Рассмотрим сначала вторую трудность. Для ее разрешения запишем сначала выражение для оператора плотности вероятности Дирака:

$$\begin{aligned}\rho &= \Psi^+ \Psi = (\varphi^+ \varphi + \chi^+ \chi) \approx \varphi^+ \varphi + \frac{(\hat{\sigma} \hat{p} \varphi)^+ (\hat{\sigma} \hat{p} \varphi)}{4m^2 c^2} = \\ &= \varphi^+ \varphi + \frac{\hbar^2 (\nabla \varphi^+ \hat{\sigma}) (\hat{\sigma} \nabla \varphi)}{4m^2 c^2} = \varphi^+ \varphi + \frac{\hbar^2 \nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi}{4m^2 c^2}.\end{aligned}\quad (13.73)$$

В нерелятивистской теории сохраняющейся величиной является интеграл по объему от плотности вероятности Шредингера $\rho_{\text{Шр}} = \varphi_{\text{Шр}}^+ \varphi_{\text{Шр}}$. Очевидно, что интеграл движения должен оставаться тем же самым в квазирелятивистском приближении:

$$\begin{aligned}\int d^3 r \varphi_{\text{Шр}}^+ \varphi_{\text{Шр}} &= \int d^3 r \left[\varphi^+ \varphi + \frac{\hbar^2 \nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi}{4m^2 c^2} \right]; \\ \nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi &= (\nabla \psi_1^*, \nabla \psi_2^*) \begin{pmatrix} \nabla \psi_1 \\ \nabla \psi_2 \end{pmatrix} = \nabla \psi_1^* \cdot \nabla \psi_1 + \nabla \psi_2^* \cdot \nabla \psi_2.\end{aligned}\quad (13.74)$$

Используем далее теорему Грина

$$\int d^3 r \nabla U_1 \cdot \nabla U_2 = \oint d\mathbf{S} U_1 \nabla U_2 - \int d^3 r U_1 \Delta U_2.$$

Подставляя сюда $U_1 = \psi^*$, $U_2 = \psi$, получим:

$$\int d^3 r \nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi = - \int d^3 r (\psi_1^* \Delta \psi_1 + \psi_2^* \Delta \psi_2) = - \int d^3 r \varphi^+ \Delta \varphi.\quad (13.75a)$$

Интеграл по поверхности равен нулю вследствие периодических граничных условий. Аналогичный результат получится при другом порядке интегрирования по частям $\nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi \rightarrow \nabla \varphi \cdot \nabla \varphi^+$, в результате можем записать:

$$\int d^3 r \nabla \varphi^+ \cdot \nabla \varphi = - \frac{1}{2} \int d^3 r (\varphi^+ \Delta \varphi + \varphi \Delta \varphi^+).\quad (13.75b)$$

Подставляя результат (13.75б) в (13.74), получаем

$$\int d^3r \varphi_{\text{Шр}}^+ \varphi_{\text{Шр}} = \int d^3r \left[\varphi^+ \varphi - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} (\varphi^+ \Delta \varphi + \varphi \Delta \varphi^+) \right]. \quad (13.76)$$

Отсюда следует соотношение (с точностью до $1/c^2$) между функциями

$$\varphi_{\text{Шр}} = \left(1 - \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta \right) \varphi = \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi; \quad \varphi = \left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi_{\text{Шр}}. \quad (13.77)$$

Подставляя его в (13.69) и сохраняя слагаемые с точностью до $1/c^2$, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon \varphi_{\text{Шр}} = & \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \varepsilon}{8m^2c^2} - \right. \\ & \left. - \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi \right) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} + \frac{e \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \Phi \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] \varphi_{\text{Шр}}. \end{aligned} \quad (13.78)$$

Поскольку слагаемое в правой части, содержащее энергию ε , уже содержит малый множитель второго порядка, то в духе итераций заменим в этом слагаемом

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \varepsilon \varphi_{\text{Шр}} \rightarrow \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2} \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi \right) \varphi_{\text{Шр}}.$$

В результате имеем

$$\varepsilon \varphi_{\text{Шр}} = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} - \frac{e(\hat{\mathbf{p}}^2\Phi + \Phi\hat{\mathbf{p}}^2)}{8m^2c^2} + \frac{e \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \Phi \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}}{4m^2c^2} \right] \varphi_{\text{Шр}}. \quad (13.79)$$

Справа здесь перед функцией Шредингера стоит искомый гамильтониан. Для его дальнейшего преобразования вычислим действие следующего коммутатора на функцию Шредингера:

$$\begin{aligned}
& \left\{ (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}})(\Phi \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) - (\Phi \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}})(\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) \right\} \Phi_{\text{Шр}} = \\
& = (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \Phi) \cdot (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \Phi_{\text{Шр}}) = \left\{ (\hat{\mathbf{p}} \Phi) \hat{\mathbf{p}} + i \hat{\sigma} [\hat{\mathbf{p}} \Phi \times \hat{\mathbf{p}}] \right\} \Phi_{\text{Шр}} = \quad (13.80) \\
& = \left\{ (\hat{\mathbf{p}} \Phi) \hat{\mathbf{p}} + \hbar \hat{\sigma} [\nabla \Phi \times \hat{\mathbf{p}}] \right\} \Phi_{\text{Шр}}.
\end{aligned}$$

Здесь мы использовали формулу (13.64) для матриц Паули. Подставив этот результат в (13.79), получаем гамильтониан в следующем виде:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} - \frac{e(\hat{\mathbf{p}}^2\Phi - \Phi\hat{\mathbf{p}}^2)}{8m^2c^2} + \\
& + \frac{e\left\{(\hat{\mathbf{p}}\Phi)\hat{\mathbf{p}} + \hbar\hat{\sigma}[\nabla\Phi \times \hat{\mathbf{p}}]\right\}}{4m^2c^2}. \quad (13.81)
\end{aligned}$$

Вычисляем действие появившегося в (13.80) коммутатора:

$$\left\{ \hat{\mathbf{p}}^2\Phi - \Phi\hat{\mathbf{p}}^2 \right\} \Phi_{\text{Шр}} = \left\{ -\hbar^2\Delta\Phi + 2(\hat{\mathbf{p}}\Phi)\hat{\mathbf{p}} \right\} \Phi_{\text{Шр}}. \quad (13.82)$$

Наконец, получаем окончательно:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar\hat{\sigma}[\nabla\Phi \times \hat{\mathbf{p}}]}{4m^2c^2} + \frac{e\hbar^2\Delta\Phi}{8m^2c^2}. \quad (13.83)$$

Последние три слагаемых являются искомыми поправками порядка $1/c^2$. Первое из них своим происхождением обязано релятивистской зависимости кинетической энергии от импульса:

$$\begin{aligned}
& \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} - mc^2 \approx (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2} - mc^2 \approx \\
& \approx mc^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc^2} \right)^4 + \dots \right\} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}. \quad (13.84)
\end{aligned}$$

Четвертое слагаемое в (13.83) является *спин-орбитальным взаимодействием* вследствие движения магнитного момента в электрическом поле. Это становится особенно ясным для центрального поля, тогда оператор спин-орбитального взаимодействия \hat{H}_{so} принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
\nabla\Phi = & \frac{\partial\Phi}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = \hbar\hat{\mathbf{l}}; \\
\hat{H}_{\text{so}} = & \frac{e\hbar\hat{\sigma}[\nabla\Phi \times \hat{\mathbf{p}}]}{4m^2c^2} = \frac{e\hbar^2}{2m^2c^2r} \frac{\partial\Phi}{\partial r} (\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}). \quad (13.85)
\end{aligned}$$

Здесь $\hat{\mathbf{I}}$ – оператор орбитального момента. Последнее слагаемое в (13.83) отлично от нуля только в тех точках, где находятся заряды, создающие внешнее поле вследствие уравнения Лапласа (11.33). Поскольку в атоме внешнее поле для электронов создается ядром, то последнее слагаемое играет роль только для состояний с нулевым орбитальным моментом (для s -состояний).

§ 13.10. Тонкая структура уровней энергии атома водорода

Определим релятивистские поправки к уровням энергии атома водорода – электрона в кулоновском поле неподвижного ядра. Скорость электрона в атоме водорода $v/c \ll 1$, так что поправки можно вычислять по теории возмущений как среднее по невозмущенному состоянию. Оператором возмущения являются последние три слагаемых в (13.83)

$$\hat{V} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2r^3}(\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}) + \frac{\pi e^2\hbar^2}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}). \quad (13.86)$$

Вычисления облегчаются, если заметить

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi_{nl}^0 = \left(\varepsilon_{nl}^0 + Ze^2/r\right)\psi_{nl}^0. \quad (13.87)$$

Тогда

$$\langle nl|\hat{\mathbf{p}}^4|nl\rangle = 4m^2 \left\langle nl \left| \left(\varepsilon_{ne}^0 + Ze^2/r \right)^2 \right| nl \right\rangle.$$

После вычисления $\langle 1/r^3 \rangle$, $\langle 1/r^2 \rangle$ и т.д. поправка оказывается равной

$$\Delta\varepsilon_{nj} = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right); \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \quad (13.88)$$

Таким образом, каждый уровень с главным квантовым числом n расщепляется на n компонент, характеризуемых полным моментом j . Эти расщепления называют *тонкой структурой* уровней, а α – *постоянной тонкой структуры*. Вырождение снимается не полностью – остаются двукратно вырожденными уровни с одинаковыми n, j , но

разными $l = j \pm 1 / 2$. Оставшееся расщепление снимается радиационными поправками вследствие взаимодействия с вакуумом – лэмбовский сдвиг уровней энергии. Это взаимодействие приводит к поправке величины массы электрона и его магнитного момента.

§ 13.11. Нейтрино

Теория нейтрино основана на предположении, что его масса не просто мала, но точно равна нулю. Поскольку нейтрино имеет спин $s = 1 / 2$, его движение описывается уравнениями Дирака (13.40) для нейтральной частицы, в которых нужно положить значение массы $m = 0$. Их решение можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi &= \mathbf{n} \hat{\sigma} \chi, & \chi &= \mathbf{n} \hat{\sigma} \varphi; \\ \varepsilon_p &= \pm p c, & \mathbf{n} &= c \mathbf{p} / \varepsilon_p. \end{aligned} \quad (13.89)$$

Для выяснения характеристик движения нейтрино удобно ввести линейные комбинации функций (13.89)

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \frac{1}{2}(\varphi + \chi) = \frac{1}{2}(1 + \mathbf{n} \sigma) \varphi, \\ \mathbf{w} &= \frac{1}{2}(\varphi - \chi) = \frac{1}{2}(1 - \mathbf{n} \sigma) \varphi. \end{aligned} \quad (13.90)$$

Эти функции являются собственными функциями оператора $\hat{\sigma} \mathbf{n}$ – проекции оператора спина на направление импульса.

$$\begin{aligned} \hat{\sigma} \mathbf{n} \mathbf{u} &= \frac{1}{2} \left[\hat{\sigma} \mathbf{n} + (\hat{\sigma} \mathbf{n})^2 \right] \varphi = \frac{1}{2} (\hat{\sigma} \mathbf{n} + 1) \varphi = \mathbf{u}, \\ \hat{\sigma} \mathbf{n} \mathbf{w} &= \frac{1}{2} \left[\hat{\sigma} \mathbf{n} - (\hat{\sigma} \mathbf{n})^2 \right] \varphi = \frac{1}{2} (\hat{\sigma} \mathbf{n} - 1) \varphi = -\mathbf{w}. \end{aligned} \quad (13.91)$$

Два собственных значения этого оператора ± 1 называются *спиральностью*. В состоянии с определенной спиральностью имеется только одно спиновое состояние. При $\varepsilon_p = cp$ спиральность соответствует правому винту, при $\varepsilon_p = -cp$ она соответствует левому винту. Спиральность – свойство частицы, движущейся со скоростью света. Если масса $m \neq 0$, то всегда можно перейти в систему координат, где частица покоится. Тогда нарушилась бы связь между

импульсом и спином.

Решения с $\varepsilon_p = \pm cp$, аналогично решениям для электрона и позитрона, соответствуют частице и античастице. Как говорилось выше, если частица тождественна античастице, то такие частицы являются истинно нейтральными, подобно фотону. Однако нейтрино не является таковой: оно выделяется при позитронном распаде протона, антинейтрино выделяется при электронном распаде нейтрона. Нейтрино обладает левой спиральностью. При зеркальном отражении левый винт переходит в правый, т.к. импульс меняет знак, а спин – нет; нейтрино должно переходить в антинейтрино.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика, том 3, Квантовая механика (нерелятивистская теория). – Издание 6-е, исправленное. – М.: Физматлит, 2008. – 800 с.
2. В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Теоретическая физика, том 3, Квантовая электродинамика. – Издание 4-е, исправленное. — М.: Физматлит, 2002. – 720 с.
3. А.С. Давыдов. Квантовая механика. – Издание 3-е. – Санкт-Петербург: БХВ-Петербург, 2011. – 704 с.
4. В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган. Задачи по квантовой механике (в 2 частях), М.: Едиториал УРСС, 2001.

Дополнительная литература

1. К. Коэн-Таннуджи, Б. Диу, Ф. Лалоз. Квантовая механика (в двух томах). Издательство Уральского университета, Екатеринбург, 2000.
2. П.А.М. Дирак. Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960
3. А. Мессиа. Квантовая механика (в двух томах). Наука, Москва, 1979
4. Г. Бете. Квантовая механика. Мир, Москва, 1965
5. В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. Курс теоретической физики. Т 2. М.: Наука, 1971
6. Учебные задания по квантовой механике, Казань, КГУ, 1990
7. Методические указания по квантовой механике, Казань, КГУ, 1990