

1 Квантовая природа света

Споры о корпускулярной либо волновой природе света идут ещё со времён Гюйгенса и Ньютона. Однако после изучения явлений интерференции и дифракции света и их объяснения Юнгом и Френелем в начале XIX века, волновая теория света стала доминирующей. В противовес этому в конце XIX века считалась твёрдо установленной атомистическая теория вещества. Была создана молекулярная теория газов, открыты атомы, электроны, явление радиоактивности. Но на рубеже веков ситуация стала меняться и две, казалось бы, взаимоисключающие теории (корпускулярная и волновая) начали сближаться. Причиной этого послужило то, что были открыты явления, которые не удавалось объяснить используя представления классической физики. Рассмотрим некоторые из таких явлений подробнее.

1.1 Излучение абсолютно чёрного тела

Абсолютно чёрным называют тело, которое поглощает всё падающее на него излучение. В соответствии с теоремой Кирхгофа (отношение коэффициентов излучения и поглощения зависит только от температуры, но не от природы тела) излучение чёрного тела должно зависеть только от его температуры.

Вычислим среднюю энергию излучения в одной моде, пользуясь распределением Больцмана ($\beta = 1/kT$):

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} dE} = -\frac{d}{d\beta} \ln \int e^{-\beta E} dE = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} = kT. \quad (1.1)$$

Этот результат хорошо известен, так как в соответствии с законом равнораспределения энергии по степеням свободы на каждую колебательную степень свободы приходится энергия kT . Полная энергия излучения в диапазоне волновых векторов $d^3\mathbf{k}$ должна быть пропорциональна $dI \sim \bar{E} d^3\mathbf{k} \sim \bar{E} \frac{\omega^2 d\omega}{c^3}$. Тогда

$$\frac{dI}{d\omega} \sim kT \frac{\omega^2}{c^3}. \quad (1.2)$$

Мы получили закон излучения Рэля-Джинса (1900), который правильно описывает спектр в области малых частот. Однако при больших частотах он приводит к ультрафиолетовой катастрофе, так как $\int dI = \infty$.

Чтобы решить эту проблему, нужно было модифицировать закон излучения в области больших частот. Планк предположил (1900), что энергия излучается не непрерывно, а дискретными порциями. Причём имеется связь между излучённой энергией и частотой $\omega = 2\pi\nu$, а именно энергия кванта излучения $E = h\nu = \hbar\omega$, где $h = 6,63 \cdot 10^{-27}$ эрг \cdot с — постоянная Планка ($\hbar = 1,06 \cdot 10^{-27}$ эрг \cdot с). В этом случае для излучения с частотой ω возможен только дискретный набор энергий $E_n = n\hbar\omega$, и средняя энергия будет равна

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\beta n\hbar\omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (1.3)$$

Тогда спектр излучения абсолютно чёрного тела принимает вид

$$\frac{dI}{d\omega} \sim \frac{1}{c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (1.4)$$

что согласуется с измерениями как в области малых, так и в области больших частот. Таким образом, в физике появилась новая фундаментальная константа: постоянная Планка.

1.2 Фотоэффект

К началу XX века были известны основные законы фотоэффекта: наличие “красной границы” — минимальной частоты света, независимость энергии электронов от интенсивности падающей волны, пропорциональность количества электронов интенсивности света. Для объяснения этих эффектов Эйнштейн предположил (1905, Нобелевская премия 1921 года), что кванты излучения можно рассматривать как реальные частицы (фотоны) с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$. Тогда энергия электронов, выбитых в процессе $\gamma + A \rightarrow e + A^+$,

$$E = \frac{mv^2}{2} = \hbar\omega - I, \quad (1.5)$$

где I — работа выхода (или потенциал ионизации). В этом случае очевидно, что минимальная частота фотона, при которой фотоэффект имеет место $\omega_{\min} = I/\hbar$.

1.3 Эффект Комптона

В 1923 году Комптон обнаружил, что частота рассеянного на веществе рентгеновского света зависит от угла рассеяния. С точки зрения корпускулярной теории света этот эффект легко объяснить. Рассмотрим упругое рассеяние фотона с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$ и импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ на электроне. Пусть начальный четырёх-вектор импульса фотона $q = (\frac{\hbar\omega}{c}, \hbar\mathbf{k})$, а электрона $p = (mc, \mathbf{0})$. Используем закон сохранения энергии-импульса:

$$\begin{aligned} q + p &= q' + p' \implies (q - q')^2 = (p' - p)^2, \\ -2\hbar^2 \left(\frac{\omega\omega'}{c^2} - kk' \cos \theta \right) &= 2m^2 c^2 - 2mE', \\ \hbar^2 kk' (1 - \cos \theta) &= 2\hbar^2 kk' \sin^2 \frac{\theta}{2} = m(E' - mc^2) = m\hbar(\omega - \omega'), \\ 2\hbar kk' \sin^2 \frac{\theta}{2} = mc(k - k') &\implies \frac{1}{k'} - \frac{1}{k} = \frac{2\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Таким образом, $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 4\pi\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}$, где $\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} = 3,86 \cdot 10^{-11}$ см — комптоновская длина волны электрона.

2 Волновые свойства частиц

2.1 Опыт Резерфорда, модель Бора

Опыт Резерфорда (1911) по рассеянию α -частиц на золотой фольге показал, что в центре атомов существует плотное ядро, радиус которого $R_{\text{я}} \sim 10^{-13} \div 10^{-12}$ см, тогда как размер электронной оболочки атомов $R_{\text{а}} \sim 10^{-8}$ см. Однако, предложенная Резерфордом планетарная модель атомов противоречила принципам классической физики. Действительно, быстро вращающиеся электроны, согласно законам электродинамики, должны терять энергию на излучение и падать на ядро. При этом частота излучаемого света должна увеличиваться.

Взаимодействие с соседними атомами также должно сильно влиять на орбиты электронов. Всё это противоречит наблюдаемым линейчатым спектрам атомов.

Для разрешения имеющихся противоречий Бор предложил (1913) полуклассическую модель атома. Согласно этой модели электрон в атоме может находиться только в определённых дискретных стационарных состояниях с энергиями E_0, E_1, \dots . При переходе между этими состояниями атом излучает свет определённой частоты в соответствии с уравнением $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$. Стационарные же состояния должны подчиняться условию квантования: момент импульса электрона в таких состояниях $L = \hbar n$, где n — целое число. Приравнявая кулоновскую и центробежную силу, находим

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \implies L = mvr = \frac{e^2}{v} = \hbar n \implies v = \frac{e^2}{\hbar n} \implies r = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2}. \quad (2.1)$$

Отсюда получаем выражение для энергии стационарных состояний

$$E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{me^4}{\hbar^2 n^2} = -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad \text{Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 1 \text{ Ридберг}. \quad (2.2)$$

Такое выражение для энергии воспроизводит наблюдавшиеся на опыте серии линий излучения атома водорода

$$\nu_{mn} \sim \text{Ry} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.3)$$

Соотношение между уровнями энергии и частотами излучения было подтверждено опытами Франка и Герца (1914), в которых атомы бомбардировались электронами, и измерялась энергия электронов после взаимодействия, а также частота излучённого света. Ещё один важный постулат, сформулированный Бором, так называемый *принцип соответствия*: любая новая физическая теория должна в предельном случае макроскопических объектов переходить в классическую.

Модель Бора позволяет получить некоторые правильные квантовомеханические результаты, однако, боровский принцип квантования является несколько искусственным и не следует ни из какой теории.

2.2 Волна де Бройля

Де Бройль предположил (1924), что не только свет может проявлять корпускулярные свойства, но и частицы могут проявлять волновые свойства. По аналогии с фотоном, частице с энергией E и импульсом \mathbf{p} сопоставляется волна

$$\psi = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} = e^{i\left(\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar}\right)}. \quad (2.4)$$

Если рассмотреть такую волну, распространяющуюся вдоль орбиты электрона в атоме, то требование однозначности функции ψ приводит к условию

$$k \cdot l = \frac{p}{\hbar} 2\pi r = 2\pi n \implies L = p \cdot r = n\hbar. \quad (2.5)$$

Таким образом, гипотеза волн де Бройля приводит к квантовому принципу Бора. Иначе это условие можно записать так: $n\lambda = n \frac{2\pi\hbar}{p} = 2\pi r = l$, то есть на стационарной орбите электрона должно укладываться целое число длин волн.

Дифракция электронов

Открытие дифракции электронов на кристаллах Томсоном и Дэвиссоном в 1927 году подтвердило предположение де Бройля. Оценим характерный размер щели, необходимый для наблюдения дифракции медленных электронов с энергией $E = 1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$:

$$d \sim \lambda \sim \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{см}}{\sqrt{10^6 \text{ эВ} \cdot 1 \text{ эВ}}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2 \text{ \AA}. \quad (2.6)$$

2.3 Корпускулярно-волновой дуализм

Мы видим, что и свет, и электроны в разных условиях могут проявлять как свойства волн, так и свойства частиц. Такая ситуация называется *корпускулярно-волновым дуализмом*. При этом важно понимать, что не существует опытов, в которых проявлялись бы и корпускулярные и волновые свойства одновременно. Наоборот, в каждом конкретном эксперименте можно наблюдать либо волны, либо частицы. Так если, например, в интерференционном опыте Юнга попытаться определить траекторию света, закрывая одну из щелей, то интерференционная картина пропадает.

Аналогия с геометрической оптикой

Отношение между квантовой механикой и классической механикой аналогично отношению между волновой оптикой и геометрической оптикой. Если длина волны сопоставима с размером изучаемой системы, то проявляются чисто волновые свойства: дифракция, интерференция. В такой ситуации трудно говорить о движении частицы. Если же длину волны можно считать пренебрежимо малой, то частицы, как и свет в геометрической оптике, движутся по прямой.

2.4 Вероятностная интерпретация

Обратимся к аналогии с электромагнитной волной, падающей на некоторый экран. Освещённость экрана в данной точке пропорциональна энергии волны, то есть $\frac{E^2 + H^2}{8\pi}$. С точки зрения же корпускулярной теории освещённость должна быть пропорциональна количеству фотонов, падающих на данный элемент поверхности. Теперь перейдём к рассмотрению отдельного фотона, разделив интенсивность волны на полное число фотонов. Мы приходим к выводу, что квадратичное по электромагнитным полям выражение $\frac{E^2 + H^2}{8\pi}$ должно быть пропорционально вероятности нахождения фотона в данной точке.

Точно также мы постулируем, что выражение $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ пропорционально вероятности обнаружения частицы в точке с координатой \mathbf{r} в момент времени t . Сама волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ при этом является амплитудой плотности вероятности. При этом фаза волновой функции не является наблюдаемой величиной.

Если движение частицы является финитным, то есть частица не уходит на бесконечность, а существует лишь в ограниченной области пространства, то нормировку волновой функции удобно выбрать так, чтобы $\int |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = 1$. Это соответствует тому, что полная вероятность обнаружить частицу где-либо равна 100%. Если же частица уходит на бесконечность, то такой интеграл разойдётся, поэтому в таких случаях выбирают другую нормировку волновой функции.

3 Уравнение Шредингера

Если есть волна де Бройля, то должно быть и волновое уравнение. Чтобы сформулировать это уравнение, приведём некоторые наводящие соображения. Напишем волновое уравнение для функции $\psi(\mathbf{r}, t)$:

$$\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{v_{\Phi}^2} \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (3.1)$$

где фазовая скорость

$$v_{\Phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{p} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2m(E - U(\mathbf{r}))}}. \quad (3.2)$$

В стационарном состоянии энергия сохраняется, поэтому $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{Et}{\hbar}} = \psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$. Подставляя в уравнение (3.1), получаем

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{v_{\Phi}^2} \psi(\mathbf{r}) = \Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m(E - U(\mathbf{r}))}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.3)$$

Перепишем получившееся уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) называется *стационарным уравнением Шредингера*. Конечно же нельзя проведённые рассуждения воспринимать, как вывод квантового уравнения. Из частной теории в принципе невозможно вывести более общую. Наши рассуждения лишь показывают, что если мы постулируем уравнение Шредингера в таком виде, то из него следует осмысленная связь между энергией и импульсом волны де Бройля.

3.1 Оператор Гамильтона

Более аксиоматический способ введения уравнения Шредингера состоит в следующем. Рассмотрим некоторую механическую систему, описывающуюся канонической координатой \mathbf{r} и каноническим импульсом \mathbf{p} . Энергия такой системы равна её функции Гамильтона:

$$E = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

Теперь введём вместо импульса — оператор импульса $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, а вместо энергии — оператор энергии $\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$. Подействовав уравнением (3.5) на функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$, получаем *нестационарное уравнение Шредингера*:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.6)$$

Комплексная функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ называется *волновой функцией* системы, а оператор в правой части уравнения (3.6) называется оператором Гамильтона уравнения Шредингера или просто *гамильтонианом*

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Волновая функция стационарного состояния

Назовём *стационарным* такое состояние, в котором распределение плотности вероятности не зависит от времени. Значит вся возможная зависимость от времени сосредоточена в фазе волновой функции. Поэтому будем искать решение уравнения (3.6) в виде $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{iS(t)}$. Подставляя такую функцию в уравнение и разделяя переменные, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \\ -\hbar \dot{S}(t) = E. \end{cases} \quad (3.8)$$

Решение второго уравнения даёт $S(t) = -\frac{Et}{\hbar}$, то есть волновая функция стационарного состояния имеет вид $\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$, где E , очевидно, является энергией частицы. Тогда первое из уравнений системы переходит в стационарное уравнение Шредингера.

Фактически, стационарное уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ представляет из себя задачу на собственные значения и собственные функции оператора Гамильтона. Если при этом потенциал $U(\mathbf{r}) = 0$, то решением уравнения $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$ будет $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}$, где $p = \sqrt{2mE}$. Таким образом, плоская волна де Бройля $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar})}$ является решением свободного уравнения Шредингера. Отметим также, что плоская волна является собственной функцией операторов энергии и импульса: $\hat{\mathbf{p}}\psi = \mathbf{p}\psi$, $\hat{E}\psi = E\psi$. Говорят, что такая волновая функция имеет определённое значение импульса и определённую энергию.

Важным свойством уравнения (3.6) является его линейность. Это значит, что любая суперпозиция двух решений уравнения Шредингера также будет его решением. Отсюда следуют свойства интерференции и дифракции.

Временная эволюция

Кроме того, уравнение Шредингера первого порядка по времени, то есть значение волновой функции в начальный момент времени однозначно определяет дальнейшую эволюцию системы. Для стационарных состояний эта эволюция определяется просто множителем $e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$. В общем случае всегда можно составить линейную комбинацию стационарных решений с разными энергиями

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \quad (3.9)$$

Такая волновая функция определяет нестационарное состояние, так как плотность вероятности $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ уже будет зависеть от времени. Коэффициенты c_n в этом разложении определяются значением волновой функции при $t = 0$.

3.2 Фазовая и групповая скорости

Распространение плоской волны $\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} = e^{i(\frac{px}{\hbar} - \frac{Et}{\hbar})}$ мало похоже на движение классической частицы. Действительно, такая волна никак не локализована в пространстве, а вероятность нахождения частицы в любой точке пространства $|\psi(x, t)|^2 = 1$. Кроме того, она имеет нелинейный закон дисперсии $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$, а скорость движения поверхности постоянной фазы не совпадает с классической скоростью частицы:

$$v_\Phi = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m} = \frac{v}{2}. \quad (3.10)$$

Понятно, что для локализации частицы в пространстве необходимо рассмотреть волновой пакет

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk, \quad (3.11)$$

где $A(k) \approx A(k_0)$ — медленно меняющаяся функция частоты, а $\Delta k \ll k_0$. Очевидно, такой волновой пакет уже не является стационарным состоянием. Напротив, волновой пакет представляет из себя суперпозицию стационарных состояний, каждое из которых эволюционирует со своей частотой. Для определения временной эволюции пакета разложим частоту в ряд по малому отклонению $q = k - k_0$:

$$\omega(k) = \omega(k_0) + q \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} = \omega_0 + vq, \quad (3.12)$$

где $\left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} = v$ — групповая скорость волны. Тогда

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= A(k_0) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{iq(x - vt)} dq = B e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \cdot f(x - vt), \\ B &= A(k_0) \cdot 2\Delta k, \quad f(x - vt) = \frac{1}{2\Delta k} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{iq(x - vt)} dq = \frac{\sin \Delta k (x - vt)}{\Delta k (x - vt)}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Мы получили закон распространения плоской волны, модулированной функцией $f(x - vt)$, имеющей максимум при $x = vt$. Таким образом, максимум плотности вероятности обнаружить частицу $|\psi(x, t)|^2 = |B f(x - vt)|^2$ распространяется со скоростью v , равной классической скорости частицы. При этом пакет будет расплываться, так как фазовая скорость разная для волн разной частоты.

4 Координатное и импульсное представления

Рассмотрим мысленный опыт с прохождением электрона через две узкие щели. Волновая функция в точке \mathbf{r} на экране будет равна

$$\psi(\mathbf{r}) = A_1 e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} + A_2 e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}}, \quad (4.1)$$

где \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 — волновые вектора, направленные от соответствующей щели к точке \mathbf{r} . Вероятность обнаружения электрона пропорциональна

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2 \operatorname{Re} A_1 A_2^* e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \mathbf{r}}. \quad (4.2)$$

Это выражение можно интерпретировать так: $w_1 = \frac{|A_1|^2}{|A_1|^2 + |A_2|^2}$ — вероятность найти электрон с волновым вектором \mathbf{k}_1 , а $w_2 = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2 + |A_2|^2}$ — вероятность найти электрон с волновым вектором \mathbf{k}_2 (интерференционное слагаемое быстро осциллирует и в среднем даёт ноль). В этом случае A_i — амплитуда вероятности найти электрон с соответствующим волновым вектором (с точностью до нормировки).

Рассмотрим теперь задачу с N щелями, где $N \rightarrow \infty$. Волновая функция электрона будет иметь вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N A_n e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \mathbf{r}}, \quad (4.3)$$

где $\varphi(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ — амплитуда вероятности обнаружить электрон с волновым вектором \mathbf{k} .

Таким образом, мы можем описывать состояние системы либо в координатном представлении с помощью волновой функции $\psi(\mathbf{r})$, либо в импульсном представлении с помощью функции $\varphi(\mathbf{p})$. Они связаны друг с другом преобразованиями Фурье:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}) e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}, \quad \varphi(\mathbf{p}) = \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}. \quad (4.4)$$

Тогда вероятность найти частицу в окрестности точки \mathbf{r} будет $dw(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}$, а вероятность найти частицу с импульсом, близким к \mathbf{p} , равна $dw(\mathbf{p}) = |\varphi(\mathbf{p})|^2 \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$.

4.1 Соотношение неопределённостей

Рассмотрим в координатном представлении волновую функцию плоской волны, ограниченной в пространстве:

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ik_0x} & -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Найдём соответствующую ей волновую функцию в импульсном представлении:

$$\varphi(k) = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} e^{ik_0x} e^{-ikx} dx = 2 \frac{\sin \frac{(k_0-k)a}{2}}{k_0 - k}. \quad (4.6)$$

Эта функция имеет максимум при $k = k_0$, однако, она зануляется при $k = k_0 + \frac{2\pi}{a}$. Таким образом, можно сказать, что неопределённость импульса в такой волне будет $\Delta k \sim \frac{1}{a}$. Тогда

$$\Delta x \cdot \Delta p \sim a \cdot \frac{\hbar}{a} \sim \hbar. \quad (4.7)$$

Это утверждение называется *соотношением неопределённостей Гейзенберга*. Позже мы выведем точную форму этого соотношения: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$. Кроме соотношения неопределённостей для импульса и координаты существует аналогичное соотношение для энергии и времени, а именно $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$.

Оценки энергии основного состояния

Соотношение неопределённостей можно использовать для оценки характерных для системы расстояний, импульсов, энергий. Рассмотрим, например, атом водорода, энергия которого имеет вид

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}. \quad (4.8)$$

Пусть характерный радиус атома (он же — неопределённость координаты) равен a . Тогда мы можем оценить среднеквадратичный импульс электрона как $\overline{\mathbf{p}^2} = \overline{\Delta p^2} \sim \frac{\hbar^2}{a^2}$. Мы получаем оценку для энергии связи электрона, как функцию радиуса атома:

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}. \quad (4.9)$$

Найдём минимальное значение энергии:

$$\frac{dE}{da} = -\frac{\hbar^2}{ma^3} + \frac{e^2}{a^2} = 0 \implies a = a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \implies E = \frac{me^4}{2\hbar^2} - \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\text{Ry}. \quad (4.10)$$

5 Операторы физических величин

Мы выяснили, что волновую функцию можно интерпретировать, как амплитуду плотности вероятности. Значит среднее значение координаты x в состоянии с определённой волновой функцией $\psi(x)$ будет

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(x)|^2 dx = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx. \quad (5.1)$$

Аналогично для произвольной функции координат $\langle F(x) \rangle = \int \psi^*(x) F(x) \psi(x) dx$. Точно такие же рассуждения можно провести в импульсном пространстве:

$$\langle p \rangle = \int \varphi^*(p) p \varphi(p) \frac{dp}{2\pi\hbar}. \quad (5.2)$$

Выразим теперь среднее значение импульса через волновую функцию $\psi(x)$, используя формулу (4.4):

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \left(\int dx \psi(x) e^{-i\frac{px}{\hbar}} \right)^* p \left(\int dx' \psi(x') e^{-i\frac{px'}{\hbar}} \right) = \int dx dx' \psi^*(x) \psi(x') \int \frac{dp}{2\pi\hbar} p e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}} = \\ &= \int dx dx' \psi^*(x) \psi(x') \int \frac{dp}{2\pi\hbar} i\hbar \frac{d}{dx'} e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar}} = \int dx dx' \psi^*(x) \psi(x') i\hbar \frac{d}{dx'} \delta(x - x') = \\ &= \int dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x) \right). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Вспоминая, что оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$, мы можем выразить средний импульс как

$$\langle p \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{p} \psi(x). \quad (5.4)$$

В квантовой механике постулируется, что все *наблюдаемые величины описываются операторами*, а среднее значение наблюдаемой величины в данном состоянии может быть вычислено как

$$\langle A \rangle = \int dx \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi^*(p) \hat{A} \varphi(p). \quad (5.5)$$

Так операторы координаты и импульса имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{x} = x, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} & \quad \text{— в координатном представлении,} \\ \hat{x} = i\hbar \frac{d}{dp}, \quad \hat{p} = p & \quad \text{— в импульсном представлении.} \end{aligned}$$

Из этих операторов строятся и другие операторы, например, оператор момента импульса $\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$. Или уже знакомый нам оператор Гамильтона $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$.

Найдём собственные функции оператора импульса в координатном представлении:

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx} = p_0\psi(x) \implies \psi_{p_0}(x) = e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}}. \quad (5.6)$$

Также найдём собственную функцию оператора координаты:

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x) = x_0\psi(x) \implies \psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0). \quad (5.7)$$

Эта же функция в импульсном представлении имеет вид

$$\varphi_{x_0}(p) = \int \delta(x - x_0) e^{-i \frac{px}{\hbar}} dx = e^{-i \frac{px_0}{\hbar}}. \quad (5.8)$$

То есть полная определённости координаты в таком состоянии приводит к полной неопределённости импульса.

5.1 Измерение физических величин

Собственные значения α оператора физической величины A дают набор всех возможных значений этой величины. Если некоторая волновая функция является собственной функцией оператора \hat{A} с собственным значением α , то именно это значение физической величины будет с определённой измерено в эксперименте. Говорят, что такое состояние является состоянием с определённым значением величины A . В противном случае волновая функция не соответствует определённому значению физической величины, а результаты эксперимента дадут среднее значение оператора в этом состоянии согласно формуле (5.5).

Связь с соотношением неопределённостей

Если в каком-то состоянии две физических величины с определённой принимают некоторые значения, то говорят, что эти физические величины являются *одновременно измеримыми*. Понятно тогда, что такое состояние должно быть собственным для обоих операторов. Возможность одновременного измерения разных параметром системы тесно связана с соотношением неопределённостей. По сути, это соотношение говорит нам, что в квантовой механике не все физические величины могут быть одновременно измерены с высокой точностью.

Предположим, например, что мы хотим максимально точно измерить координату микроскопического объекта. Для этого мы можем наблюдать за ним в микроскоп, либо светить лазером. Понятно, что точность определения координаты объекта в таком случае будет порядка длины волны излучения λ . Однако, чем меньше длина волны, тем больше импульс фотонов $p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$. Таким образом, если мы хотим точно измерить положение частицы в данный момент времени, мы должны передать ей большой импульс. Значит одновременное точное измерение и координаты, и импульса частицы невозможно (в соответствии с соотношением неопределённостей). Мы не можем предсказать координату частицы в следующий момент времени, и понятие траектории частицы в квантовой механике теряет смысл.

6 Плотность вероятности и ток

Рассмотрим два решения нестационарного уравнения Шредингера:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_1(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}, t), \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_2(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Найдём, как изменяется во времени величина $\int \psi_2^*(\mathbf{r}, t) \psi_1(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}$, называемая скалярным произведением в функциональном пространстве. Будем предполагать, что такой интеграл

сходится, то есть функции достаточно быстро убывают на бесконечности. Для этого умножим первое уравнение на ψ_2^* , а сопряжённое к второму уравнению на ψ_1 и вычислим их разность:

$$i\hbar \left(\psi_2^* \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_2^*}{\partial t} \psi_1 \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi_2^* \psi_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi_2^* \Delta \psi_1 - \psi_1 \Delta \psi_2^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla (\psi_2^* \nabla \psi_1 - \psi_1 \nabla \psi_2^*). \quad (6.2)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \psi_2^* \psi_1 d^3 \mathbf{r} = \frac{i\hbar}{2m} \int \nabla (\psi_2^* \nabla \psi_1 - \psi_1 \nabla \psi_2^*) d^3 \mathbf{r} = \frac{i\hbar}{2m} \oint (\psi_2^* \nabla \psi_1 - \psi_1 \nabla \psi_2^*) d\mathbf{S} = 0. \quad (6.3)$$

Интеграл по замкнутой поверхности зануляется в силу того, что волновая функция убывает на бесконечности. Таким образом, скалярное произведение двух решений уравнения Шредингера сохраняется во времени.

Уравнение непрерывности

Считая обе волновые функции одинаковыми, $\psi_1 = \psi_2$, мы получим под интегралом плотность вероятности $\rho = |\psi|^2$. При этом уравнение (6.3) даст закон сохранения полной вероятности: $\int \rho d^3 \mathbf{r} = \text{const}$. В свою очередь, из равенства (6.2) получаем уравнение непрерывности в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (6.4)$$

Таким образом, введённое ранее определение для плотности вероятности оправдано, так как такая вероятность может перетекать из одной области пространства в другую, но полная вероятность обнаружения частицы остаётся постоянной.

Теперь вычислим плотность потока вероятности, соответствующую плоской волне де Бройля $\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} - i\frac{Et}{\hbar}}$:

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mVi} \left(e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \nabla e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} - e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \nabla e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \right) = \frac{\hbar}{2mVi} \left(\frac{i\mathbf{p}}{\hbar} + \frac{i\mathbf{p}}{\hbar} \right) = \frac{\mathbf{p}}{mV} = \frac{\mathbf{v}}{V}, \quad (6.5)$$

что совпадает с классическим результатом. Такая нормировка волновой функции соответствует одной частице в объёме V .

7 Одномерное уравнение Шредингера

Рассмотрим подробнее одномерное стационарное уравнение Шредингера (при этом везде подразумевается временная зависимость волновой функции $e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x). \quad (7.1)$$

Понятно, что волновая функция, являющаяся решением этого уравнения, должна быть непрерывна, а также её модуль не должен расти на $\pm\infty$. Поведение же производной $\psi'(x)$ определяется видом потенциала. Для того, чтобы получить условие на $\psi'(x)$, проинтегрируем равенство (7.1) в малой окрестности некоторой точки $x = a$:

$$\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} \psi''(x) dx = \psi'(a+\varepsilon) - \psi'(a-\varepsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} (U(x) - E) \psi(x) dx = \frac{2m}{\hbar^2} \psi(a) \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} U(x) dx. \quad (7.2)$$

Таким образом, производная $\psi'(x)$ непрерывна в точке $x = a$, если потенциал непрерывен или имеет конечный скачок в этой точке. Если же потенциал в точке $x = a$ уходит на бесконечность, $\psi'(x)$ может иметь разрыв.

В качестве примера такого потенциала рассмотрим $U(x) = -G \delta(x - a)$. Получаем

$$\psi'(a + \varepsilon) - \psi'(a - \varepsilon) = -\frac{2m}{\hbar^2} \psi(a) \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} G \delta(x - a) dx = -\frac{2mG}{\hbar^2} \psi(a). \quad (7.3)$$

7.1 Дискретный спектр

Рассмотрим качественно уравнение Шредингера в потенциале, убывающем на бесконечности, то есть $U(x) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0$. Вид волновой функции на конечных расстояниях, конечно же, определяется видом потенциала, однако, при $x \rightarrow \pm\infty$ потенциал становится несущественным, и уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \psi(x) \implies \psi''(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (7.4)$$

где $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Общее решение этого уравнения имеет вид

$$\psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}, \quad \text{при } E > 0. \quad (7.5)$$

Такая асимптотика решения соответствует двум плоским волнам, распространяющимся в разных направлениях. При этом энергия может принимать любые значения, то есть спектр является непрерывным.

Если энергия отрицательна, то движение является финитным, а частица находится в связанном состоянии. В этом случае удобнее ввести параметр $\kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$, через который решение запишется следующим образом:

$$\psi(x) = C_1 e^{\kappa x} + C_2 e^{-\kappa x}, \quad \text{при } E < 0. \quad (7.6)$$

Очевидно, что волновая функция должна быть конечна как при $x \rightarrow +\infty$, так и при $x \rightarrow -\infty$. Кроме того, на волновую функцию можно наложить условие нормировки, которое, в случае финитного движения обычно пишут в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (7.7)$$

Итого мы имеем три условия, ограничивающие вид волновой функции связанного состояния. Однако общее решение уравнения второго порядка содержит только два произвольных параметра. Понятно, что все условия могут быть одновременно удовлетворены только при определённых значениях энергии $E = E_n$. Таким образом, мы приходим к выводу, что спектр энергий связанных состояний является дискретным.

7.2 Невырожденность уровней энергии

Докажем, что дискретные уровни энергии в одномерной задаче всегда невырождены, то есть каждому уровню энергии соответствует только одна волновая функция. Предположим

обратное: пусть есть две линейно независимы волновые функции, отвечающие одному значению энергии. Тогда

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2} \implies \psi_1''\psi_2 - \psi_1\psi_2'' = 0 = \frac{d}{dx} (\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2'). \quad (7.8)$$

Отсюда следует, что $\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \text{const} = 0$ из-за поведения волновых функций на бесконечности. Значит

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} \implies \ln \psi_1 = \ln \psi_2 + \ln C \implies \psi_1 = C \psi_2. \quad (7.9)$$

Мы пришли к выводу, что две функции, соответствующие одному значению энергии должны быть линейно зависимы.

7.3 Ортогональность состояний с разными энергиями

Рассмотрим теперь два связанных состояния с разными энергиями. Их волновые функции удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1''(x) + U(x)\psi_1(x) &= E_1\psi_1(x), \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2''(x) + U(x)\psi_2(x) &= E_2\psi_2(x). \end{aligned} \quad (7.10)$$

Умножая первое уравнение на ψ_2^* , а сопряжённое второму уравнению на ψ_1 и интегрируя их разность, мы получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int (\psi_2^*\psi_1'' - \psi_1\psi_2^{*''}) dx = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi_2^*\psi_1' - \psi_1\psi_2^{*'})|_{-\infty}^{\infty} = 0 = (E_1 - E_2) \int \psi_2^*(x)\psi_1(x) dx. \quad (7.11)$$

При $E_1 \neq E_2$ должно быть выполнено условие ортогональности $\int \psi_2^*(x)\psi_1(x) dx = 0$.

7.4 Решения в чётном потенциале

Рассмотрим решение уравнения Шредингера в чётном потенциале, то есть $U(-x) = U(x)$. Очевидно, что при этом гамильтониан также является чётной функцией координат. Если некоторая функция $\psi(x)$ является решением уравнения, то

$$\hat{H}(x)\psi(x) = E\psi(x) \implies \hat{H}(x)\psi(-x) = E\psi(-x), \quad (7.12)$$

то есть $\psi(-x)$ также будет его решением с тем же значением энергии. В соответствии с результатами, полученными ранее, эти функции должны быть линейно зависимы: $\psi(-x) = C\psi(x)$. Тогда

$$\psi(-x) = C^2\psi(-x) \implies C = \pm 1. \quad (7.13)$$

Таким образом волновые функции дискретного спектра в чётном потенциале могут быть либо чётными ($\psi(-x) = \psi(x)$), либо нечётными ($\psi(-x) = -\psi(x)$).

7.5 Яма с бесконечными стенками

Найдём спектр уравнения Шредингера в потенциальной яме

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < x < a, \\ \infty & \text{при } x < 0 \text{ или } x > a. \end{cases} \quad (7.14)$$

Уравнение в области потенциала будет иметь вид $\psi''(x) = -k^2\psi(x)$, где $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Общее решение данного уравнения

$$\psi(x) = C_1 \sin kx + C_2 \cos kx. \quad (7.15)$$

Понятно, что вероятность обнаружения частицы за пределами ямы в точности равна нулю, значит волновая функция должна занулиться на границах ямы: $\psi(0) = \psi(a) = 0$. Отсюда следует, что коэффициент $C_2 = 0$, а кроме того $\sin ka = 0$, то есть $ka = n\pi$. Мы получаем дискретный спектр $k_n = \frac{n\pi}{a}$, $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$, где $n = 1, 2, \dots$. Качественно этот спектр можно получить, используя соотношение неопределённостей.

Классический предел

Оценим расстояние между уровнями в спектре в пределе больших квантовых чисел:

$$\Delta E = \frac{dE}{dn} \Delta n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n}{ma^2} \Delta n \implies \frac{\Delta E}{E} = \frac{2\Delta n}{n} = \frac{2}{n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

То есть в высокоэнергетической части спектра уровни расположены почти непрерывно.

Теперь сравним распределение вероятности. В классическом случае вероятность обнаружить частицу в интервале dx может быть написана в виде

$$dW = \frac{2dt}{T_{\text{кл}}} = \frac{v}{a} \frac{dx}{v} = \frac{dx}{a}. \quad (7.16)$$

В квантовом случае нормированные волновые функции имеют вид $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$. Значит вероятность обнаружения частицы равна

$$dW = |\psi(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{dx}{a}, \quad (7.17)$$

что совпадает с классическим пределом. Таким образом, можно заключить, что в пределе $n \rightarrow \infty$ решение квантовой задачи стремится к классическому.

Осцилляционная теорема

На примере такого простого потенциала можно продемонстрировать важную осцилляционную теорему: волновая функция n -го уровня имеет $n - 1$ нулей, за исключением, возможно, крайних точек. Действительно, волновая функция основного состояния $\sin \frac{\pi x}{a}$ не имеет нулей между точками 0 и a . С увеличением квантового числа n на единицу число нулей возрастает на 1.

7.6 Прямоугольная потенциальная яма

Найдём спектр уравнения Шредингера в прямоугольной потенциальной яме

$$U(x) = \begin{cases} -V & \text{при } |x| < a, \\ 0 & \text{при } |x| > a. \end{cases} \quad (7.18)$$

Связанным состояниям отвечает $E < 0$, при которой уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} \psi'' + k^2 \psi &= 0 & \text{при } |x| < a, & \quad \text{где } k = \frac{\sqrt{2m(V - |E|)}}{\hbar}, \\ \psi'' - \kappa^2 \psi &= 0 & \text{при } |x| > a, & \quad \text{где } \kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Ищем чётные либо нечётные решения, удовлетворяющие условиям непрерывности волновой функции и её производной, а также убывающие на бесконечности.

Чётные решения имеют вид

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos kx & \text{при } |x| < a, \\ B e^{-\kappa|x|} & \text{при } |x| > a. \end{cases} \quad (7.20)$$

Условие непрерывности отношения $\frac{\psi'}{\psi}$ в точке $x = a$ приводит к условию квантования

$$-k \operatorname{tg} ka = -\kappa \implies \operatorname{tg} ka = \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2 k^2} - 1}, \quad (7.21)$$

дающему дискретный набор значений k_n и E_n .

Нечётные решения имеют вид

$$\psi(x) = \begin{cases} C \sin kx & \text{при } |x| < a, \\ \pm D e^{-\kappa|x|} & \text{при } |x| \geq a. \end{cases} \quad (7.22)$$

Условие сшивки в точке $x = a$ приводит к условию квантования

$$k \operatorname{ctg} ka = -\kappa \implies -\operatorname{ctg} ka = \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{2mV}{\hbar^2 k^2} - 1}. \quad (7.23)$$

Можно показать, что чётные и нечётные уровни чередуются, причём уровнем с наименьшей энергией (основным) является чётный. Чётный уровень в одномерной прямоугольной яме присутствует всегда, тогда как первый нечётный уровень появляется при $V > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$.

7.7 Мелкая яма

Найдём уровень энергии основного состояния в пределе $V \ll \frac{\hbar^2}{2ma^2}$. Понятно, что энергия связанного состояния по абсолютной величине не может превосходить глубину ямы, то есть $|E| < V$. Тогда $ka \ll 1$ и уравнение (7.21) примет вид

$$ka = \frac{\kappa}{k} \implies \frac{2ma^2(V - |E|)}{\hbar^2} \approx \frac{|E|}{V - |E|}. \quad (7.24)$$

Поскольку левая часть равенства мала, мы видим, что $|E| \ll V$. В этом случае решение будет иметь вид $E = -|E| = -\frac{2mV^2a^2}{\hbar^2}$. Такая яма, в которой присутствует только один уровень, энергия которого к тому же мала по сравнению с глубиной ямы, называется *мелкой ямой* (или узкой ямой).

Характерный размер волновой функции связанного состояния в мелкой яме определяется “хвостами” волновой функции и равен $\lambda = \frac{1}{\kappa} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}} = \frac{\hbar^2}{2mVa} \gg a$. Масштаб волновой функции много больше ширины ямы, то есть большую часть времени частица проводит вне мелкой ямы.

Мы видим, что энергия уровня в мелкой яме зависит от произведения глубины ямы на её ширину $G = 2Va$, а именно $E = -\frac{mG^2}{2\hbar^2}$. Поскольку частица находится в основном за пределами мелкой ямы, она не чувствует детали потенциала. Важным параметром является только интегральная сила потенциала $G = \int |U(x)| dx$. Устремляя ширину ямы к нулю, но сохраняя при этом её интегральную силу, мы получим потенциал вида $U(x) = -G\delta(x)$. В таком потенциале в одномерье всегда есть один мелкий уровень, и любую мелкую яму можно моделировать таким δ -потенциалом.

8 Одномерное рассеяние

Теперь рассмотрим движение частицы с положительной энергией в некотором одномерном потенциале. Для определённости будем считать, что $U(x) \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} 0$, а $U(x) \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} V$. Это значит, что в пределе $x \rightarrow -\infty$ решениями уравнения Шредингера будут плоские волны $e^{\pm ikx}$, где $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, а в пределе $x \rightarrow +\infty$ — $e^{\pm ik_1x}$, где $k_1 = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$. Граничные условия на волновую функцию зависят от постановки задачи.

Пусть у нас есть поток частиц, налетающих слева на некоторый потенциальный барьер. После взаимодействия с барьером частицы могут либо пройти сквозь него, либо отразиться обратно. В таком случае граничные условия имеют следующий вид: при $x \rightarrow +\infty$ будет прошедшая волна (идущая направо), а при $x \rightarrow -\infty$ будет как падающая волна (идущая направо), так и отражённая волна (идущая налево).

Таким образом, граничные условия можно записать в виде

$$\begin{aligned}\psi(x \rightarrow -\infty) &= \psi_{\text{пад}}(x) + \psi_{\text{отр}}(x) = e^{ikx} + A e^{-ikx}, \\ \psi(x \rightarrow +\infty) &= \psi_{\text{пр}}(x) = B e^{ik_1x}.\end{aligned}\tag{8.1}$$

В соответствии с формулой (6.5), падающий, отражённый и прошедший токи будут равны

$$j_{\text{пад}} = \frac{\hbar k}{m}, \quad j_{\text{отр}} = -|A|^2 \frac{\hbar k}{m}, \quad j_{\text{пр}} = |B|^2 \frac{\hbar k_1}{m}.\tag{8.2}$$

Коэффициенты отражения и прохождения определяются следующим образом:

$$R = \frac{|j_{\text{отр}}|}{j_{\text{пад}}} = |A|^2, \quad T = \frac{j_{\text{пр}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{k_1}{k} |B|^2.\tag{8.3}$$

Вследствие сохранения числа частиц для стационарной задачи должно выполняться равенство $R + T = 1$. Действительно, из уравнения непрерывности следует, что

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{dj}{dx} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \implies \quad j(x) = \text{const},\tag{8.4}$$

значит $j_{\text{пад}} = |j_{\text{отр}}| + j_{\text{пр}}$.

8.1 Рассеяние на ступеньке

Отдельно рассмотрим в качестве примера одномерное рассеяние на прямоугольной ступеньке, то есть

$$U(x) = \begin{cases} 0 & x < 0, \\ V & x > 0. \end{cases} \quad (8.5)$$

В этом случае волновая функция будет равна

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + A e^{-ikx} & x < 0, \\ B e^{ik_1 x} & x > 0, \end{cases} \quad (8.6)$$

где волновые вектора падающей и отражённой волны $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, а волновой вектор прошедшей волны $k_1 = \sqrt{\frac{2m(E-V)}{\hbar^2}}$. Запишем условия непрерывности волновой функции и её производной в точке $x = 0$:

$$\begin{cases} 1 + A = B \\ ik - ikA = ik_1 B \end{cases} \implies A = \frac{k - k_1}{k + k_1}, \quad B = \frac{2k}{k + k_1}. \quad (8.7)$$

Коэффициенты отражения и прохождения оказываются равны

$$R = \frac{|k - k_1|^2}{|k + k_1|^2}, \quad T = \frac{4k k_1}{|k + k_1|^2}. \quad (8.8)$$

Здесь можно сразу обратить внимание на важное отличие от классического рассеяния. Если в классике частица, имеющая энергию $E > V$, всегда проходит через барьер, то в квантовой механике всегда есть как прохождение, так и отражение. Этот эффект называется *надбарьерным отражением*. Отметим, что коэффициенты прохождения и отражения симметричны относительно замены $k \leftrightarrow k_1$.

Интересно также рассмотреть случай, когда энергия $E < V$. При этом волновой вектор прошедшей волны становится мнимым, то есть $k_1 = i\kappa$, а волновая функция прошедшей волны имеет вид $\psi_{\text{пр}} = B e^{-\kappa x}$. Коэффициент прохождения обращается в 0, а коэффициент отражения $R = 1$. Этот эффект аналогичен полному внутреннему отражению в оптике.

В последнем случае волновая функция прошедшей волны экспоненциально затухает под барьером, однако, если ширина барьера достаточно мала, то на правой границе барьера волновая функция ещё будет отлична от нуля. Решением уравнения Шредингера за барьером снова станет плоская волна, то есть возможно прохождение частицы через классически непроходимый барьер. Этот эффект называется *подбарьерным прохождением*.

9 Эрмитовы операторы

Оператор \hat{B} называется *эрмитово сопряжённым* к оператору \hat{A} , если выполнено равенство

$$\int \psi_1^* (\hat{A} \psi_2) dx = \int (\hat{B} \psi_1)^* \psi_2 dx. \quad (9.1)$$

Тогда $\hat{B} = \hat{A}^+$. Если же оказывается, что $\hat{A}^+ = \hat{A}$, то оператор \hat{A} называется *самосопряжённым* или *эрмитовым*. Важным свойством операции эрмитова сопряжения является то, что $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+ \hat{A}^+$.

Пусть ψ_λ — собственная функция эрмитова оператора \hat{A} , соответствующая собственному значению λ , то есть $\hat{A}\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$. Тогда

$$\int \psi_\lambda^* (\hat{A}\psi_\lambda) dx = \lambda \int \psi_\lambda^* \psi_\lambda dx = \int (\hat{A}\psi_\lambda)^* \psi_\lambda dx = \lambda^* \int \psi_\lambda^* \psi_\lambda dx, \quad (9.2)$$

то есть $\lambda = \lambda^*$ — *собственные значения эрмитова оператора всегда вещественны*. Очевидно, среднее значение эрмитова оператора в любом состоянии также вещественно.

Поскольку именно среднее значение оператора может быть измерено в эксперименте, а результат любого измерения физической величины обязан быть вещественным, можно заключить, что все *операторы физических величин эрмитовы*.

Используя интегрирование по частям, убедимся, что введённый нами оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ действительно эрмитов:

$$\int \psi_1^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_2 \right) dx = \int i\hbar \frac{d}{dx} (\psi_1^*) \psi_2 dx = \int \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_1 \right)^* \psi_2 dx. \quad (9.3)$$

Ортогональность собственных функций

Пусть две волновые функции соответствуют разным собственным значениям: $\hat{A}\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda$, а $\hat{A}\psi_\mu = \mu\psi_\mu$. Тогда

$$\int \psi_\mu^* \hat{A}\psi_\lambda dx = \lambda \int \psi_\mu^* \psi_\lambda dx = \mu \int \psi_\mu^* \psi_\lambda dx. \quad (9.4)$$

Поскольку $\mu \neq \lambda$, значит $\int \psi_\mu^* \psi_\lambda dx = 0$, то есть собственные функции эрмитова оператора, соответствующие разным собственным значениям ортогональны. Если же некоторое собственное значение вырождено, то соответствующие собственные функции всё равно можно выбрать ортогональными друг другу. Таким образом *всегда можно выбрать ортонормированный набор собственных функций* эрмитова оператора:

$$\begin{aligned} \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx &= \delta_{mn} && \text{для дискретного спектра,} \\ \int \psi_\mu^*(x) \psi_\lambda(x) dx &= \delta(\mu - \lambda) && \text{для непрерывного спектра.} \end{aligned} \quad (9.5)$$

Исходя из такого определения, нормированные собственные функции оператора импульса имеют вид $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}}$. Действительно,

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{p'x}{\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}} dx = \delta(p - p'). \quad (9.6)$$

Полнота базиса

Рассмотрим некоторый эрмитов оператор физической величины \hat{Q} , собственные значения и собственные функции которого удовлетворяют равенству $\hat{Q}\psi_q(x) = q\psi_q(x)$. Можно показать, что система собственных функций эрмитова оператора всегда образует *полный базис* в рассматриваемом классе функций. Значит любую функцию можно разложить по базисным собственным функциям

$$f(x) = \sum_q a_q \psi_q(x), \quad \text{где } a_q = \int \psi_q^*(x) f(x) dx. \quad (9.7)$$

Коэффициенты разложения a_q представляют собой амплитуды вероятности измерения значения физической величины q для системы, имеющей волновую функцию f . Действительно, среднее значение этой физической величины равно

$$\begin{aligned}\langle Q \rangle &= \int f^*(x) \hat{Q} f(x) dx = \int \sum_q a_q^* \psi_q^*(x) \hat{Q} \sum_{q'} a_{q'} \psi_{q'}(x) dx = \\ &= \sum_{q, q'} a_q^* a_{q'} q' \int \psi_q^*(x) \psi_{q'}(x) dx = \sum_{q, q'} a_q^* a_{q'} q' \delta_{qq'} = \sum_q q |a_q|^2, \quad (9.8)\end{aligned}$$

значит $W(q) = |a_q|^2$. Видно, что амплитуды a_q являются проекцией функции f на собственные функции ψ_q .

Подставляя значения коэффициентов в разложение, находим

$$f(x) = \sum_q \psi_q(x) \int \psi_q^*(x') f(x') dx' = \int \left(\sum_q \psi_q(x) \psi_q^*(x') \right) f(x') dx'. \quad (9.9)$$

Так как равенство верно для произвольной функции $f(x)$, должно выполняться *условие полноты* системы собственных функций:

$$\sum_q \psi_q(x) \psi_q^*(x') = \delta(x - x'). \quad (9.10)$$

Если спектр собственных значений q является непрерывным, то вместо суммы будет интеграл. Так для собственных функций оператора импульса имеем

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{i\frac{px}{\hbar}} e^{-i\frac{px'}{\hbar}} dp = \delta(x - x'). \quad (9.11)$$

Матричные элементы

Часто представляют интерес не только средние значения оператора по некоторому состоянию, но и его *матричные элементы* между двумя состояниями:

$$A_{mn} = \int \psi_m^*(x) \hat{A} \psi_n(x) dx. \quad (9.12)$$

Определение набора матричных элементов является альтернативным способом задания оператора физической величины. К слову, именно такая формулировка матричной механики была изначально предложена Гейзенбергом.

9.1 Дираковские обозначения

Мы видели, что одно и то же состояние системы можно описывать в разных представлениях. Скажем, волновая функция в координатном представлении даёт амплитуду вероятности обнаружения частицы в окрестности точки x , а в импульсном представлении — амплитуду вероятности найти частицу с импульсом p . При этом само состояние не зависит от того, в каком представлении мы его описываем. По сути, эта ситуация эквивалентна тому, что один

и тот же вектор можно задавать его координатами в разных базисах. Аналогия становится ещё точнее, так как состояния квантовой системы, действительно, образуют гильбертово векторное пространство.

В квантовой механике используют предложенные Дираком обозначения для *бра* и *кет* векторов (bra-ket, bracket). Вектор состояния обозначают $|\psi\rangle$, сопряжённый ему вектор — $\langle\psi|$, скалярное произведение двух состояний — $\langle m|n\rangle$, матричный элемент — $A_{mn} = \langle m|\hat{A}|n\rangle$.

В связи с вышесказанным, волновая функция, являющаяся амплитудой вероятности найти частицу с координатой x , представляет собой проекцию некоторого состояния с определённым q на состояние с определённой координатой, то есть $\psi_q(x) = \langle x|q\rangle$. Аналогично, волновая функция в импульсном представлении есть $\varphi_q(p) = \langle p|q\rangle$. К примеру, $\langle x|p\rangle = e^{i\frac{px}{\hbar}}$, $\langle p|x\rangle = e^{-i\frac{px}{\hbar}}$, $\langle x|x_0\rangle = \delta(x - x_0)$ и т.д.

Напишем некоторые известные нам соотношения в дираковских обозначениях:

- Эрмитово сопряжение: $\langle q_1|\hat{A}|q_2\rangle^* = \langle q_2|\hat{A}^\dagger|q_1\rangle$.
- Ортонормированность: $\langle q_1|q_2\rangle = \int \langle q_1|x\rangle \langle x|q_2\rangle dx = \delta_{q_1q_2}$, значит $\int |x\rangle \langle x| dx = \mathbb{I}$.
- Полнота: $\sum_q \langle x'|q\rangle \langle q|x\rangle = \delta(x - x') = \langle x'|x\rangle$, значит $\sum_q |q\rangle \langle q| = \mathbb{I}$.

9.2 Коммутаторы

Величина

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (9.13)$$

называется *коммутатором* операторов \hat{A} и \hat{B} . Если коммутатор операторов \hat{A} и \hat{B} равен 0, то говорят, что эти операторы *коммутируют*. Некоторые свойства коммутаторов:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{A}] &= 0, \\ [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}], \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C}, \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}\hat{A}] + [\hat{C}, \hat{A}\hat{B}] &= 0. \end{aligned} \quad (9.14)$$

Легко показать, что коммутатор двух эрмитовых операторов можно записать в виде

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}, \quad (9.15)$$

где оператор \hat{C} тоже эрмитов. К примеру, коммутатор операторов импульса и координаты в одномерном случае равен $[\hat{p}, x] = -i\hbar$. Обобщение этого равенства на трёхмерный случай, очевидно, имеет вид $[\hat{p}_i, r_j] = -i\hbar\delta_{ij}$.

Очевидно, что матричный элемент эрмитова оператора \hat{A} между состояниями, соответствующими различным собственным значениям $a \neq a'$, равен нулю: $\langle\psi_{a'}|\hat{A}|\psi_a\rangle = a\langle\psi_{a'}|\psi_a\rangle = 0$. Покажем, что это же верно и для эрмитова оператора \hat{B} , коммутирующего с \hat{A} . Действительно,

$$0 = \langle\psi_{a'}|\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}|\psi_a\rangle = (a' - a)\langle\psi_{a'}|\hat{B}|\psi_a\rangle \implies \langle\psi_{a'}|\hat{B}|\psi_a\rangle = 0. \quad (9.16)$$

Теперь покажем, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют тогда и только тогда, когда существует полный набор волновых функций, собственных и для оператора \hat{A} , и для оператора \hat{B} . В этом случае соответствующие физические величины называются *одновременно измеримыми*, так как их измерения с достоверностью дают однозначные результаты (обе физические величины имеют определённое значение). Пусть такая система ψ_n существует, то есть $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$, $\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n$. Представим произвольную функцию в виде суперпозиции $\psi = \sum_n c_n\psi_n$. Тогда

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}\hat{B}\sum_n c_n\psi_n = \sum_n a_nb_nc_n\psi_n = \hat{B}\hat{A}\sum_n c_n\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi, \quad (9.17)$$

значит $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Обратно, пусть $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, а ψ_a — собственная функция оператора \hat{A} ($\hat{A}\psi_a = a\psi_a$). Тогда

$$\hat{A}\hat{B}\psi_a = \hat{B}\hat{A}\psi_a = a\hat{B}\psi_a, \quad (9.18)$$

то есть $\hat{B}\psi_a$ тоже является собственной функцией оператора \hat{A} с тем же собственным значением. Если спектр невырожден, то эти функции линейно зависимы, значит $\hat{B}\psi_a = b\psi_a$ — действительно, является собственной функцией. В случае вырожденного спектра также можно выбрать такие линейные комбинации $\sum_i c_i\psi_{ai}$, которые будут собственными функциями оператора \hat{B} .

Докажем ещё одну теорему: если $[\hat{H}, \hat{A}] = [\hat{H}, \hat{B}] = 0$, но $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, то среди собственных значений оператора \hat{H} (гамильтониана) есть вырожденные. Предположим, что это не так. Возьмём произвольную собственную функцию гамильтониана ψ_E . Тогда $\hat{H}\hat{A}\psi_E = \hat{A}\hat{H}\psi_E = E\hat{A}\psi_E$, то есть $\hat{A}\psi_E$ тоже собственная функция, соответствующая той же энергии. Если вырождения нет, то $\hat{A}\psi_E = a\psi_E$, и аналогично $\hat{B}\psi_E = b\psi_E$. Но если все собственные функции гамильтониана (образующие полный базис) являются собственными функциями и операторов \hat{A} и \hat{B} , то эти операторы будут коммутировать, что противоречит первоначальному условию.

9.3 Вывод соотношения неопределённостей

Пусть коммутатор двух эрмитовых операторов $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, где \hat{C} также эрмитов. Определим средние значения физических величин и их дисперсии в состоянии ψ равенствами

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, & (\Delta A)^2 &= \left\langle \left(\hat{A} - \langle A \rangle \right)^2 \right\rangle, \\ \langle B \rangle &= \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle, & (\Delta B)^2 &= \left\langle \left(\hat{B} - \langle B \rangle \right)^2 \right\rangle. \end{aligned} \quad (9.19)$$

Введём для краткости операторы $\hat{a} = \hat{A} - \langle A \rangle$ и $\hat{b} = \hat{B} - \langle B \rangle$, коммутатор которых $[\hat{a}, \hat{b}] = i\hat{C}$.

Вычислим теперь норму состояния $|\tilde{\psi}\rangle = (\beta\hat{a} + i\hat{b})|\psi\rangle$, где β — вещественное число:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle &= \langle \psi | \beta^2 \hat{a}^2 + i\beta(\hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}) + \hat{b}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \beta^2 \hat{a}^2 - \beta\hat{C} + \hat{b}^2 | \psi \rangle = \\ &= \beta^2 (\Delta A)^2 - \beta \langle C \rangle + (\Delta B)^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Поскольку норма состояния заведомо неотрицательна, дискриминант квадратного уравнения относительно β должен быть отрицателен:

$$\langle C \rangle^2 - 4 (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \leq 0 \implies \Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{|\langle C \rangle|}{2}. \quad (9.21)$$

В частности, зная, что $[\hat{p}, x] = -i\hbar$, мы получаем соотношение неопределённостей Гейзенберга в виде

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (9.22)$$

10 Временное уравнение Шредингера

Обсудим теперь решение нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (10.1)$$

Обычно задача формулируется так, что нужно определить эволюцию состояния при условии, что волновая функция в начальный момент времени известна. Пользуясь линейностью уравнения и полнотой системы собственных функций гамильтониана $\psi_n(x)$, волновую функцию в любой момент времени можно представить в виде суперпозиции

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n(\mathbf{r}). \quad (10.2)$$

Подставляя это разложение в уравнение Шредингера, получаем

$$i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t) \psi_n(\mathbf{r}) = \sum_n C_n(t) E_n \psi_n(\mathbf{r}). \quad (10.3)$$

Умножая левую и правую часть на $\int \psi_m^*(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ и пользуясь ортогональностью собственных функций, получаем систему уравнений

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = E_m C_m(t) \implies C_m(t) = C_m(0) e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}}. \quad (10.4)$$

Таким образом,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n(0) \psi_n(\mathbf{r}) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} = \sum_n C_n(0) \psi_n(\mathbf{r}, t). \quad (10.5)$$

Значения коэффициентов $C_n(0)$ можно найти, умножив уравнение (10.2) при $t = 0$ на $\psi_m^*(\mathbf{r})$ и проинтегрировав:

$$C_m(0) = \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, 0) d^3\mathbf{r} \implies \psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}, t) \int \psi_n^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', 0) d^3\mathbf{r}'. \quad (10.6)$$

10.1 Пример эволюции в двойной δ -яме

Рассмотрим потенциал $U(x) = -G(\delta(x+a) + \delta(x-a))$, считая ямы далёкими друг от друга, то есть волновые функции в разных ямах перекрываются слабо. Как мы знаем, волновая функция и энергия в одной δ -яме равны $\psi_0(x) = \sqrt{\kappa_0} e^{-\kappa_0|x|}$, $E_0 = -\frac{mG^2}{2\hbar^2}$, $\kappa_0 = \frac{mG}{\hbar^2}$. В симметричном потенциале волновые функции могут быть либо симметричными, либо антисимметричными. В нашем потенциале эти решения имеют вид

$$\psi_{S,A}(x) = \begin{cases} A e^{\kappa(x+a)}, & x < -a, \\ B(e^{-\kappa(x+a)} \pm e^{\kappa(x-a)}), & |x| < a, \\ \pm A e^{-\kappa(x-a)}, & x > a. \end{cases} \quad (10.7)$$

Условие сшивки логарифмической производной при $x = -a$ даёт для симметричного решения

$$-\kappa \frac{1 - e^{-2\kappa a}}{1 + e^{-2\kappa a}} - \kappa = -\frac{2mG}{\hbar^2} \implies \kappa = \kappa_0 (1 + e^{-2\kappa_0 a}) \approx \kappa_0 (1 + e^{-2\kappa_0 a}). \quad (10.8)$$

Для антисимметричного решения получим

$$-\kappa \frac{1 + e^{-2\kappa a}}{1 - e^{-2\kappa a}} - \kappa = -\frac{2mG}{\hbar^2} \implies \kappa = \kappa_0 (1 - e^{-2\kappa_0 a}) \approx \kappa_0 (1 - e^{-2\kappa_0 a}). \quad (10.9)$$

В результате находим энергии двух состояний $E_{S,A} \approx E_0 (1 \pm 2e^{-2\kappa_0 a})$. С такой же точностью можно считать, что соответствующие волновые функции равны

$$\psi_{S,A}(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(x+a) \pm \psi_0(x-a)). \quad (10.10)$$

Пусть теперь частица в начальный момент времени находится в левой яме, то есть её волновая функция $\psi(x, 0) = \psi_0(x+a)$. Для определения её временной эволюции разложим эту волновую функцию по собственным функциям гамильтониана:

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_S(x) + \psi_A(x)). \quad (10.11)$$

Каждая из собственных функций эволюционирует во времени со своей частотой, значит

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_S(x) e^{-i\frac{E_S t}{\hbar}} + \psi_A(x) e^{-i\frac{E_A t}{\hbar}} \right). \quad (10.12)$$

Найдём распределение плотности вероятности нахождения частицы в точке x в момент времени t

$$\begin{aligned} w(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\psi_S^2(x) + \psi_A^2(x) + 2\psi_S(x)\psi_A(x) \cos \frac{\Delta E t}{\hbar} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left((\psi_S(x) + \psi_A(x))^2 - 4\psi_S(x)\psi_A(x) \sin^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar} \right) = \\ &= \psi_0^2(x+a) \cos^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar} + \psi_0^2(x-a) \sin^2 \frac{\Delta E t}{2\hbar}, \end{aligned} \quad (10.13)$$

где $\Delta E = E_A - E_S$. Таким образом, с течением времени частица перемещается из одной ямы в другую и обратно.

10.2 Эволюция при изменении потенциала

Рассмотрим теперь одну δ -яму, но пусть её глубина резко меняется в момент времени $t = 0$. То есть

$$U(x) = \begin{cases} -G\delta(x), & t < 0, \\ -\alpha G\delta(x), & t > 0, \end{cases} \quad (10.14)$$

причём будем считать, что потенциал меняется за время $\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_0}$. Пусть в начальный момент частица находится в связанном состоянии, то есть её волновая функция равна $\psi(x, 0) = \sqrt{\kappa}e^{-\kappa x}$, где $\kappa = \frac{mG}{\hbar^2}$. Найдём вероятность того, что после изменения потенциала частица останется связанной. Волновая функция связанного состояния в новом потенциале имеет вид $\psi_0(x) = \sqrt{\alpha\kappa}e^{-\alpha\kappa x}$. Вычислим их перекрытие:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0(x) \psi(x, 0) dx = 2\kappa\sqrt{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\kappa(1+\alpha)x} dx = \frac{2\sqrt{\alpha}}{1+\alpha}. \quad (10.15)$$

Значит вероятность остаться в основном состоянии равна $w_0 = \frac{4\alpha}{(1+\alpha)^2}$, а вероятность ионизации такой системы

$$w_I = 1 - w_0 = \frac{(1-\alpha)^2}{(1+\alpha)^2}. \quad (10.16)$$

Заметим, что вероятность ионизации стремится к единице как при $\alpha \rightarrow 0$, так и при $\alpha \rightarrow \infty$. То есть любое сильное воздействие на систему может привести к её разрушению.

10.3 Квазистационарные состояния

В реальных системах все состояния, кроме основного, как правило являются нестационарными. Либо под действием какого-нибудь возмущения, либо в результате излучения система переходит из возбуждённых состояний в основное. Однако во многих случаях возбуждённые состояния живут достаточно долго (много периодов собственных колебаний), чтобы их можно было считать почти стационарными. Такие состояния называются *квазистационарными*.

Известным примером квазистационарных состояний являются радиоактивные ядра, имеющие конечное время жизни. Из эксперимента известно, что количество ядер, распадающихся за некоторое время пропорционально начальному числу ядер и промежутку времени, то есть

$$dN(t) = -\gamma N dt \implies N(t) = N(0) e^{-\gamma t}. \quad (10.17)$$

Величина $\tau = \frac{1}{\gamma}$ называется *временем жизни* квазистационарного состояния (иногда вместо него используют период полураспада $T_{\frac{1}{2}} = \tau \ln 2$). Часто используют также величину $\Gamma = \hbar\gamma = \frac{\hbar}{\tau}$, называемую *шириной* квазистационарного состояния.

Если от ансамбля распадающихся частиц перейти к одной частице, то очевидно, что вероятность остаться в исходном состоянии зависит от времени как $W(t) = e^{-\gamma t} = e^{-\frac{\Gamma t}{\hbar}}$. Такую вероятность можно получить, если принять, что временная зависимость волновой функции квазистационарного состояния имеет вид

$$\psi(t) \propto e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\Gamma t}{2\hbar}} = e^{-i(E_0 - i\frac{\Gamma}{2})\frac{t}{\hbar}}. \quad (10.18)$$

Поэтому о квазистационарных состояниях можно говорить, как о состояниях с комплексной энергией $E_0 - i\frac{\Gamma}{2}$. При этом, конечно, нужно потребовать, чтобы ширина была мала по сравнению с энергией состояния, то есть $\Gamma \ll E_0$.

В соответствии с соотношением неопределённостей состояние, живущее конечное время, имеет разброс по энергии $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \sim \Gamma$. Значит можно ожидать, что квазистационарное состояние содержит набор стационарных состояний с разными энергиями, разница между которыми определяется шириной этого квазистационарного состояния.

Действительно, мы знаем, что любую волновую функцию можно разложить по собственным волновым функциям гамильтониана, то есть

$$\psi(x, t) = \int dE C(E) \psi_E(x, t), \quad (10.19)$$

где $\psi_E(x, t) = \psi_E(x) e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$ — стационарные волновые функции с определённой энергией. Найдём коэффициенты разложения $C(E)$, которые и определяют энергетический спектр. Для этого вычислим амплитуду вероятности того, что через некоторое время частица осталась в исходном состоянии (используем ортогональность собственных функций непрерывного спектра)

$$\begin{aligned} a(t) &= \int \psi^*(x, 0) \psi(x, t) dx = \int dE' C^*(E') \psi_{E'}^*(x) dE C(E) \psi_E(x) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} dx = \\ &= \int dE' dE C^*(E') C(E) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \delta(E - E') = \int dE |C(E)|^2 e^{-i\frac{Et}{\hbar}}. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Мы показали, что временной закон распада полностью определяется энергетическим распределением исходного состояния. Исходя из сказанного раньше, амплитуда вероятности $a(t) = e^{-i(E_0 - i\frac{\Gamma}{2})\frac{t}{\hbar}}$. Мы приходим к уравнению на $C(E)$, имеющему вид

$$\int dE' |C(E')|^2 e^{-i\frac{E't}{\hbar}} = e^{-i(E_0 - i\frac{\Gamma}{2})\frac{t}{\hbar}}. \quad (10.21)$$

Умножим его на $e^{i\frac{Et}{\hbar}}$ и проинтегрируем по времени. Для правой части получим

$$\int_0^\infty dt e^{i(E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2})\frac{t}{\hbar}} = \frac{i\hbar}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}}. \quad (10.22)$$

Для левой же части уравнения (10.21) имеем

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \int dE' |C(E')|^2 e^{i(E - E')\frac{t}{\hbar} - \frac{\varepsilon t}{\hbar}} &= \int dE' |C(E')|^2 \frac{i\hbar}{E - E' + i\varepsilon} \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \\ &\rightarrow i\hbar \left(\text{v.p.} \int \frac{dE' |C(E')|^2}{E - E'} - i\pi |C(E)|^2 \right). \end{aligned} \quad (10.23)$$

Теперь разделим правые части равенств (10.22) и (10.23) на $i\hbar$ и приравняем мнимые части:

$$\text{Im} \frac{1}{E - E_0 + i\frac{\Gamma}{2}} = -\frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} = -\pi |C(E)|^2 \implies |C(E)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (10.24)$$

Таким образом, мы получили для квазистационарного состояния колоколообразное распределение по энергии со средним значением E_0 и шириной Γ .

10.4 Оператор эволюции

Вернёмся к решению нестационарного уравнения Шредингера (10.5). Его можно переписать в следующем виде:

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n(0) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \psi_n(x) = \sum_n C_n(0) e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \psi_n(x) = e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \psi(x, 0). \quad (10.25)$$

Оператор $\hat{U} = e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}}$ называется *оператором эволюции*. Формально он удовлетворяет уравнению Шредингера $i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}(t)$ с начальным условием $\hat{U}(0) = \mathbb{I}$. Эрмитовосопряжённый к нему оператор совпадает с обратным, то есть $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{I}$. Это означает, что оператор эволюции является *унитарным оператором*.

Унитарные операторы

В квантовой механике операторы перехода от одного базиса к другому или от одного представления к другому должны быть унитарными. Свойство унитарности обеспечивает сохранение нормировки состояний. Действительно, норма состояния $\hat{U} |\psi\rangle$ равна

$$\langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle. \quad (10.26)$$

Если при некотором унитарном преобразовании состояние $|\psi\rangle$ переходит в $|\psi'\rangle = \hat{U} |\psi\rangle$, то должны измениться и операторы, чтобы физически наблюдаемые матричные элементы остались прежними. Это означает, что оператор \hat{A} должен перейти в $\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger$, тогда

$$\langle A \rangle = \langle \psi' | \hat{A}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (10.27)$$

10.5 Представление Гейзенберга

Зависимость среднего значения физической величины A в некотором состоянии можно вычислить пользуясь выражением

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) | \psi(0) \rangle. \quad (10.28)$$

Однако последнюю формулу можно интерпретировать иначе. Введём оператор, зависящий от времени согласно выражению

$$\hat{A}(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) = e^{i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \hat{A} e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}}. \quad (10.29)$$

Тогда мы приходим к равенству

$$\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{A}(t) | \psi(0) \rangle. \quad (10.30)$$

Таким образом, возможны два эквивалентных представления. Ранее мы всегда считали, что зависимость от времени содержится в волновых функциях, в то время как операторы являются постоянными. Такое представление называется *представлением Шредингера*. Однако вместо этого мы можем использовать *представление Гейзенберга*, в котором состояния системы являются постоянными, а зависимость от времени перенесена на операторы. Для решения многих задач представление Гейзенберга оказывается более удобным.

Найдём производную от гейзеберговского оператора, определённого согласно формуле (10.29) (учтём также возможную зависимость оператора от времени, как от параметра). Имеем (в случае, когда гамильтониан системы не зависит от времени явно)

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} \hat{A}(t) - \hat{A}(t) \hat{H} \right) = \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}(t)]. \quad (10.31)$$

Обратим внимание, что полученное уравнение движения для операторов очень похоже на классическое уравнение гамильтоновой механики

$$\frac{dA(t)}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{H, A\}, \quad (10.32)$$

где $\{, \}$ — скобка Пуассона. Это сходство отнюдь не случайно. Можно показать, что коммутатор операторов в квантовой механике связан со скобками Пуассона из аналитической механики соотношением $[\hat{A}, \hat{B}] = -i\hbar \{A, B\}$.

Из формулы (10.31) видно, что не зависящий явно от времени оператор сохраняется, если он коммутирует с гамильтонианом системы. Теперь посмотрим, каким уравнениям движения подчиняются операторы координаты и импульса частицы в одномерном потенциале, описываемой гамильтонианом $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, x] = \frac{i}{2m\hbar} (\hat{p} [\hat{p}, x] + [\hat{p}, x] \hat{p}) = \frac{\hat{p}}{m}, \\ \frac{d\hat{p}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}] = \frac{i}{\hbar} [U(x), \hat{p}] = -\frac{\partial U}{\partial x} = F(x). \end{aligned} \quad (10.33)$$

Мы получили уравнения, формально совпадающие с классическими уравнениями ньютоновской динамики. Комбинируя два последних уравнения, получаем так называемую *теорему Эренфеста* для средних значений:

$$m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} = - \left\langle \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle. \quad (10.34)$$

Отметим, что $\langle \nabla U(\mathbf{r}) \rangle$, вообще говоря, не равно $\nabla U(\langle \mathbf{r} \rangle)$. Однако в случае медленного изменения потенциала эти два выражения будут близки, и мы получим второй закон Ньютона для средней координаты волнового пакета: $m \frac{d^2 \langle \mathbf{r} \rangle}{dt^2} \approx -\nabla U(\langle \mathbf{r} \rangle)$.

10.6 Теорема вириала

Величина $\mathbf{r} \nabla U(\mathbf{r})$ называется *вириалом* механической системы. Докажем теорему о вириале, применимую к состояниям дискретного спектра. Используем свойства коммутатора

$$\langle n | [\hat{H}, \hat{A}] | n \rangle = \langle n | E_n \hat{A} - \hat{A} E_n | n \rangle = (E_n - E_n) \langle n | \hat{A} | n \rangle = 0. \quad (10.35)$$

В частности,

$$\begin{aligned} 0 &= \langle n | [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}} \mathbf{r}] | n \rangle = \langle n | \hat{\mathbf{p}} [\hat{H}, \mathbf{r}] + [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \mathbf{r} | n \rangle = \left\langle n \left| -i\hbar \hat{\mathbf{p}} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} + i\hbar \mathbf{r} \nabla U \right| n \right\rangle = \\ &= i\hbar \left\langle n \left| \mathbf{r} \nabla U - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m} \right| n \right\rangle. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Таким образом, средние значения кинетической энергии и вириала связаны соотношением

$$2 \cdot \left\langle n \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right| n \right\rangle = \langle n | \mathbf{r} \cdot \nabla U | n \rangle. \quad (10.37)$$

Пусть теперь потенциальная энергия является однородной функцией координат, то есть $U(\lambda r) = \lambda^k U(r)$. Тогда производная по λ будет равна

$$r U'(\lambda r) = k \lambda^{k-1} U(r) = \frac{k}{\lambda} U(\lambda r) \implies U'(\lambda r) = \frac{k}{\lambda r} U(\lambda r). \quad (10.38)$$

Отсюда получаем, что

$$\mathbf{r} \cdot \nabla U(r) = \mathbf{r} U'(r) \frac{\mathbf{r}}{r} = r \frac{k}{r} U(r) = k U(r). \quad (10.39)$$

То есть для однородного потенциала теорема вириала принимает вид

$$2 \cdot \left\langle n \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right| n \right\rangle = k \langle n | U | n \rangle. \quad (10.40)$$

Используя также соотношение $\left\langle n \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U \right| n \right\rangle = E_n$, получаем

$$\left\langle n \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \right| n \right\rangle = \frac{k}{k+2} E_n, \quad \langle n | U | n \rangle = \frac{2}{k+2} E_n. \quad (10.41)$$

11 Гармонический осциллятор

Задача о гармоническом осцилляторе является особенно важной по нескольким причинам. Во-первых, любой потенциал вблизи локального минимума (положения равновесия) можно приближённо описывать потенциалом гармонического осциллятора. Во-вторых, это одна из немногих квантовых задач, которую можно решить точно.

Рассмотрим квантовую задачу о движении частицы массы m в потенциале $U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$. Характерная для этой задачи единица длины $l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$. Введём безразмерную координату $x' = \frac{x}{l}$ и энергию $\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega}$. Уравнение Шредингера в новых координатах примет вид

$$\psi''(x') + (2\varepsilon - x'^2) \psi(x') = 0. \quad (11.1)$$

В пределе $x \rightarrow \pm\infty$ получаем уравнение $\psi'' = x^2 \psi$ (здесь и далее опускаем штрихи), приближённое решение которого имеет вид $\psi = e^{\pm \frac{x^2}{2}}$. Поэтому будем искать решение уравнения (11.1) в виде $\psi(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} v(x)$, где $v(x)$ удовлетворяет уравнению

$$v''(x) - 2xv'(x) + (2\varepsilon - 1)v(x) = 0. \quad (11.2)$$

Ищем решение в виде ряда $v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k$. Приходим к уравнению

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^k ((k+1)(k+2)c_{k+2} + (2\varepsilon - 1 - 2k)c_k) = 0, \quad (11.3)$$

откуда следует рекуррентное соотношение

$$c_{k+2} = \frac{2k+1-2\varepsilon}{(k+1)(k+2)} c_k. \quad (11.4)$$

Условие

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{c_{k+2}}{c_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k} = 0 \quad (11.5)$$

гарантирует сходимость ряда при конечных x . Однако при $x \rightarrow \infty$ получаем асимптотику ряда, коэффициенты которого подчиняются соотношению $c_k = \frac{2}{k} c_{k-2}$, $c_0 = 1$:

$$v(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \sum_{k-\text{чёт}} \frac{2^{\frac{k}{2}} x^k}{k!!} = \sum_k \frac{x^{2k}}{k!} = e^{x^2}. \quad (11.6)$$

Таким образом, для обеспечения конечности функции $v(x)$ при $x \rightarrow \pm\infty$ необходимо, чтобы ряд оборвался при некотором конечном $k = n$. Это означает, что должно выполняться равенство $2n+1-2\varepsilon = 0$, то есть $\varepsilon_n = n + \frac{1}{2}$. Мы получили дискретный спектр энергий, в обычных единицах имеющий вид

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (11.7)$$

Полученные функции $v(x)$ с точностью до нормировки совпадают с полиномами Эрмита, значит волновые функции гармонического осциллятора имеют вид

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2^n n!} \sqrt{a}} e^{-\frac{x^2}{2l^2}} H_n \left(\frac{x}{l} \right). \quad (11.8)$$

11.1 Операторы рождения и уничтожения

Введём вместо операторов импульса и координаты новые операторы, так что

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^+) \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+), \quad (11.9)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right), \quad \hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - i \frac{\hat{p}}{\sqrt{m\omega\hbar}} \right). \quad (11.10)$$

Определим, каким коммутационным соотношениям они удовлетворяют:

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \frac{i}{2\hbar} ([\hat{p}, x] - [x, \hat{p}]) = 1. \quad (11.11)$$

Выразим гамильтониан через новые операторы

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \frac{\hbar\omega}{4} \left((\hat{a} + \hat{a}^+)^2 - (\hat{a} - \hat{a}^+)^2 \right) = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}) = \hbar\omega \left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (11.12)$$

Кроме того, находим коммутаторы

$$[\hat{H}, \hat{a}] = \hbar\omega [\hat{a}^+, \hat{a}] \hat{a} = -\hbar\omega \hat{a}, \quad [\hat{H}, \hat{a}^+] = \hbar\omega \hat{a}^+ [\hat{a}, \hat{a}^+] = \hbar\omega \hat{a}^+. \quad (11.13)$$

Тогда для некоторого состояния $|\psi\rangle$, имеющего энергию E

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{a}|\psi\rangle &= \hat{a}\left(\hat{H} - \hbar\omega\right)|\psi\rangle = (E - \hbar\omega)\hat{a}|\psi\rangle, \\ \hat{H}\hat{a}^+|\psi\rangle &= \hat{a}^+\left(\hat{H} + \hbar\omega\right)|\psi\rangle = (E + \hbar\omega)\hat{a}^+|\psi\rangle.\end{aligned}\quad (11.14)$$

То есть состояние $\hat{a}|\psi\rangle$ соответствует энергии, меньшей на $\hbar\omega$, а состояние $\hat{a}^+|\psi\rangle$ — большей на $\hbar\omega$. Мы получили лестницу состояний с интервалом по энергии, равным $\hbar\omega$.

Однако спектр энергий в осцилляторе должен быть ограничен снизу, значит существует низшее состояние, отвечающее наименьшей возможной энергии. Обозначим его $|0\rangle$. Это состояние удовлетворяет условию что $\hat{a}|0\rangle = 0$, так как из него невозможно получить состояние с меньшей энергией. Тогда $\hat{H}|0\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle$, то есть энергия основного состояния $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом: $|n\rangle$ будем рассматривать, как состояние, содержащее n квантов возбуждения, каждый из которых имеет энергией $\hbar\omega$. Оператор \hat{a} называется *оператором уничтожения* квантов (или понижающим), а \hat{a}^+ — *оператором рождения* квантов (или повышающим).

Состояние $|0\rangle$ называется *вакуумным состоянием*, так как оно имеет наименьшую возможную энергию $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Состояние с n квантами возбуждения, очевидно, будет иметь энергию на $n\hbar\omega$ больше, то есть

$$\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle, \quad E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (11.15)$$

Из последней формулы, в частности, следует, что $\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle$, поэтому оператор $\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}$ называют *оператором числа частиц* (квантов возбуждения).

Теперь определим правильную нормировку введённых состояний. Пусть вакуумное состояние $|0\rangle$ нормировано на 1, то есть $\langle 0|0\rangle = 1$. Действуя на него оператором рождения, мы последовательно получим состояния с бóльшим числом квантов возбуждения, так как $|n\rangle = \alpha_n \hat{a}^+|n-1\rangle$. Запишем условие нормировки таких состояний:

$$\langle n|n\rangle = 1 = \alpha_n^2 \langle n-1|\hat{a}\hat{a}^+|n-1\rangle = \alpha_n^2 \langle n-1|\hat{a}^+\hat{a} + 1|n-1\rangle = \alpha_n^2 n \langle n-1|n-1\rangle. \quad (11.16)$$

Таким образом, для сохранения правильной нормировки нужно положить $\alpha_n = \frac{1}{\sqrt{n}}$, тогда

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}^+|n-1\rangle = \dots = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle. \quad (11.17)$$

Отметим, что все матричные элементы от операторов рождения и уничтожения равны нулю, кроме близких к диагонали элементов

$$\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle = \langle n|\hat{a}|n+1\rangle = \sqrt{n+1}. \quad (11.18)$$

Используя формализм операторов рождения и уничтожения можно найти и волновые функции осциллятора в координатном представлении. Действительно, основное состояние удовлетворяет дифференциальному уравнению, в безразмерных координатах имеющему вид

$$\hat{a}\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\psi_0(x) = 0 \quad \implies \quad \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}e^{-\frac{x^2}{2}}. \quad (11.19)$$

Волновые функции возбуждённых состояний можно получить, действуя оператором рождения на волновую функцию $\psi_0(x)$.

11.2 Когерентные состояния

Найдём зависимость от времени гейзеберговских операторов рождения и уничтожения. В соответствии с общим рецептом имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{a}}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}] = -i\omega\hat{a}, & \hat{a}(t) &= \hat{a} e^{-i\omega t}, \\ \frac{d\hat{a}^+}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}^+] = i\omega\hat{a}^+, & \hat{a}^+(t) &= \hat{a}^+ e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (11.20)$$

Значит гейзеберговские операторы координаты и импульса имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{x}(t) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} e^{-i\omega t} + \hat{a}^+ e^{i\omega t}), \\ \hat{p}(t) &= -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a} e^{-i\omega t} - \hat{a}^+ e^{i\omega t}). \end{aligned} \quad (11.21)$$

Очевидно, что средние значения этих операторов в произвольном стационарном состоянии равны $\langle n | \hat{x}(t) | n \rangle = 0$, $\langle n | \hat{p}(t) | n \rangle = 0$. То есть квантовые стационарные состояния не отвечают классическому гармоническому движению.

Рассмотрим теперь такое состояние, которое является собственным состоянием оператора уничтожения с собственным значением $\alpha = Ae^{i\varphi}$, то есть $\hat{a} |\alpha\rangle = Ae^{i\varphi} |\alpha\rangle$. Зависимость средней координаты от времени в таком состоянии имеет вид

$$x(t) = \langle \alpha | \hat{x}(t) | \alpha \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (Ae^{i\varphi} e^{-i\omega t} + Ae^{-i\varphi} e^{i\omega t}) = A\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \cos(\omega t - \varphi). \quad (11.22)$$

Видим, что это выражение совпадает с классическим законом движения частицы в осцилляторе. Такие состояния $|\alpha\rangle$ называются *когерентными*, потому что в них соблюдается определённое соотношение между фазами различных стационарных состояний. Для определения этих соотношений запишем когерентное состояние в виде суперпозиции $|\alpha\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$. Тогда

$$\langle n | \alpha \rangle = c_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \langle n-1 | \hat{a} | \alpha \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} \langle n-1 | \alpha \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} c_{n-1}. \quad (11.23)$$

Применяя полученное рекуррентное соотношение, находим $c_n = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0$. В итоге, с точностью до нормировки мы получаем разложение

$$|\alpha\rangle \propto \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha^k}{\sqrt{k!}} |k\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^+)^k}{k!} |0\rangle. \quad (11.24)$$

Вычислим квадрат такого состояния:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left\langle k \left| \frac{\alpha^{2k}}{k!} \right| k \right\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2k}}{k!} = e^{\alpha^2}. \quad (11.25)$$

Значит нормированное когерентное состояние имеет вид

$$|\alpha\rangle = e^{-\alpha^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha^k}{\sqrt{k!}} |k\rangle = e^{-\alpha^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^+)^k}{k!} |0\rangle. \quad (11.26)$$

Когерентные состояния интересны тем, что в них достигается наименьшее возможное произведение неопределённостей координаты и импульса $\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}$.

12 Периодический потенциал

12.1 Оператор сдвига

Определим оператор сдвига на расстояние a соотношением $\hat{T}_a \psi(x) = \psi(x + a)$. Используя разложение в ряд, находим

$$\psi(x + a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} \psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{ia}{\hbar} \hat{p} \right)^n \psi(x) = e^{i \frac{\hat{p}a}{\hbar}} \psi(x). \quad (12.1)$$

Таким образом, оператор сдвига выражается через оператор импульса: $\hat{T}_a = e^{i \frac{\hat{p}a}{\hbar}}$. Оператор сдвига является унитарным, так как $\hat{T}_a^\dagger = e^{-i \frac{\hat{p}a}{\hbar}} = \hat{T}_a^{-1}$. Отметим также, что оператор бесконечно малого сдвига имеет вид $\hat{T}_{\delta a} = 1 + i \frac{\delta a}{\hbar} \hat{p}$, то есть оператор импульса является инфинитезимальным оператором сдвига (*генератором сдвига*).

Оператор сдвига коммутирует с гамильтонианом свободного движения $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. Значит мы можем выбрать систему волновых функций, собственных и для гамильтониана, и для оператора сдвига:

$$\hat{H} \psi_{E\lambda}(x) = E \psi_{E\lambda}(x), \quad \hat{T}_a \psi_{E\lambda}(x) = \lambda \psi_{E\lambda}(x). \quad (12.2)$$

Очевидно, такие волновые функции являются плоскими волнами $\psi_{E\lambda}(x) = A e^{ikx}$, соответствующие собственные значения равны $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $\lambda = e^{ika}$.

12.2 Движение в периодическом потенциале

Пусть потенциал является периодической функцией координат: $U(x + a) = U(x)$. Покажем, что такой потенциал (а значит и гамильтониан $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)$) коммутирует с оператором сдвига \hat{T}_a . Действительно,

$$\hat{T}_a U(x) \psi(x) = U(x + a) \psi(x + a) = U(x) \psi(x + a) = U(x) \hat{T}_a \psi(x) \implies \hat{T}_a U(x) = U(x) \hat{T}_a. \quad (12.3)$$

Поскольку гамильтониан коммутирует с оператором сдвига на a , можно искать волновые функции, являющиеся собственными функциями и гамильтониана, и оператора сдвига в соответствии с формулой (12.2).

Потребуем, чтобы волновая функция была конечной на всей оси x . Тогда из соотношения $\psi_{E\lambda}(x \pm na) = \hat{T}_a^{\pm n} \psi_{E\lambda}(x) = \lambda^{\pm n} \psi_{E\lambda}(x)$ следует, что модуль собственного числа λ должен быть равен 1. То есть его можно записать в виде $\lambda = e^{iqa}$, где $\hbar q$ называется *квазиимпульсом*. Отметим, что квазиимпульс определён с точностью до константы, кратной $\frac{2\pi}{a}$, поэтому можно получить весь диапазон значений, считая $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$. В отсутствии потенциала квазиимпульс совпадает с обычным импульсом.

Перепишем волновую функцию в виде $\psi_{E\lambda}(x) = u_q(x) e^{iqx}$. Из соотношения $\psi_{E\lambda}(x + a) = e^{iqa} \psi_{E\lambda}(x)$ следует, что функция $u_q(x)$ должна иметь период a . Таким образом, мы доказали *теорему Блоха*, утверждающую, что в потенциале с периодом a волновую функцию можно записать в виде

$$\psi_{E\lambda}(x) = \psi_q(x) = u_q(x) e^{iqx}, \quad \text{где } u_q(x + a) = u_q(x). \quad (12.4)$$

12.3 Периодическое поле дельта ям

В качестве примера рассмотрим потенциал

$$U(x) = -G \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na). \quad (12.5)$$

Несмотря на простоту, такой потенциал является неплохой одномерной моделью кристаллической решётки, позволяющей изучить основные особенности. Рассмотрим случай $E < 0$. Тогда решениями уравнения Шредингера вне дельта ям будут линейные комбинации экспонент $e^{\kappa x}$ и $e^{-\kappa x}$, где $\kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Выберем следующую линейную комбинацию:

$$\psi_{E\lambda}(x) = A(\lambda \operatorname{sh} \kappa x + \operatorname{sh} \kappa(a - x)), \quad 0 < x < a. \quad (12.6)$$

Очевидно, что она является решением, а кроме того, такая комбинация обладает удобным свойством $\psi_{E\lambda}(a) = \lambda \psi_{E\lambda}(0)$. Для нахождения волновой функции вне диапазона $0 < x < a$ нужно воспользоваться свойством

$$\psi_{E\lambda}(x) = \lambda^n \psi_{E\lambda}(x - na), \quad na < x < (n+1)a. \quad (12.7)$$

В частности, при $-a < x < 0$ имеем

$$\psi_{E\lambda}(x) = \lambda^{-1} \psi_{E\lambda}(x + a) = A(\operatorname{sh} \kappa(x + a) - \lambda^{-1} \operatorname{sh} \kappa x). \quad (12.8)$$

Определённая таким образом волновая функция непрерывна при $x = 0$. Условие сшивки производной в потенциале с δ -функцией имеет вид

$$\psi'_{E\lambda}(+0) - \psi'_{E\lambda}(-0) = -2\kappa_0 \psi_{E\lambda}(0), \quad \text{где } \kappa_0 = \frac{mG}{\hbar^2}, \quad (12.9)$$

$$\lambda \kappa + \lambda^{-1} \kappa - 2\kappa \operatorname{ch} \kappa a = -2\kappa_0 \operatorname{sh} \kappa a. \quad (12.10)$$

Учитывая, что $\lambda = e^{iqa}$, получаем условие

$$\cos qa = \operatorname{ch} \kappa a - \frac{\kappa_0}{\kappa} \operatorname{sh} \kappa a. \quad (12.11)$$

Это условие даёт связь между энергией частицы $E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$ и её квазиимпульсом $\hbar q$.

Рассмотрим случай “глубокой” дельта ямы, когда $\kappa_0 a \gg 1$. Тогда решением уравнения (12.11) будет $\kappa \approx \kappa_0 \gg \frac{1}{a}$. Эти условия позволяют получить приближённое уравнение

$$\cos qa = \frac{1}{2} e^{\kappa_0 a} \left(1 - \frac{\kappa_0}{\kappa}\right) \implies \kappa \approx \kappa_0 (1 + 2e^{-\kappa_0 a} \cos qa). \quad (12.12)$$

Таким образом, энергия частицы зависит от квазиимпульса и может принимать значения внутри разрешённой зоны:

$$E \approx -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} (1 + 4e^{-\kappa_0 a} \cos qa). \quad (12.13)$$

В пределе малых квазиимпульсов $qa \ll 1$ выражение для энергии можно записать в виде

$$E \approx -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} (1 - 2e^{-\kappa_0 a} q^2 a^2) = -\frac{\hbar^2 \kappa_0^2}{2m} + e^{-\kappa_0 a} \frac{\hbar^2 \kappa_0^2 q^2 a^2}{m} = E_0 + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}, \quad (12.14)$$

где $m^* = \frac{m}{2\kappa_0^2 a^2} e^{\kappa_0 a}$ — *эффективная масса* частицы. Большая величина эффективной массы в пределе $\kappa_0 a \gg 1$ связана с малой вероятностью частице перейти из одной ямы в другую.

В случае положительной энергии частицы $E > 0$ можно провести точно такие же рассуждения, введя вещественный волновой вектор $k = i\kappa = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Для него получится уравнение

$$\cos qa = \cos ka - \frac{\kappa_0}{k} \sin ka = \sqrt{1 + \frac{\kappa_0^2}{k^2}} \cos \left(ka + \arctan \frac{\kappa_0}{k} \right). \quad (12.15)$$

Таки образом, имеется набор разрешённых зон, расстояния между которыми уменьшаются с ростом энергии.

13 Трёхмерная задача

13.1 Задача двух тел

Гамильтониан системы из двух невзаимодействующих частиц представляет собой сумму $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. В таком случае можно искать волновую функцию в виде произведения $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)$. Разделяя переменные в уравнении Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$, мы получаем систему

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \psi_1(\mathbf{r}_1) &= E_1 \psi_1(\mathbf{r}_1), \\ \hat{H}_2 \psi_2(\mathbf{r}_2) &= E_2 \psi_2(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (13.1)$$

Таким образом, волновая функция двух невзаимодействующих систем является произведением волновых функций этих систем.

Гамильтониан системы из двух частиц со взаимодействием между ними имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (13.2)$$

Перейдём к новым переменным: $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ — относительная координата и $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$ — координата центра масс. Тогда операторы импульсов частиц примут вид

$$\begin{aligned} \hat{p}_1^i &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_1^i} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r^i} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R^i} \right) = \hat{p}^i + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{P}^i, \\ \hat{p}_2^i &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_2^i} = -i\hbar \left(-\frac{\partial}{\partial r^i} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R^i} \right) = -\hat{p}^i + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{P}^i, \end{aligned} \quad (13.3)$$

где $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор относительного импульса, а $\hat{\mathbf{P}}$ — оператор импульса центра масс. Теперь перепишем гамильтониан системы в новых координатах:

$$\hat{H} = \frac{\left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} \right)^2}{2m_1} + \frac{\left(-\hat{\mathbf{p}} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{\mathbf{P}} \right)^2}{2m_2} + U(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}). \quad (13.4)$$

Здесь $M = m_1 + m_2$ — общая масса системы, а $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведённая масса.

Сразу видно, что получившийся гамильтониан не зависит от координаты центра масс \mathbf{R} , а значит коммутирует с импульсом $\hat{\mathbf{P}}$. Поэтому волновая функция системы должна бы собственной функцией оператора $\hat{\mathbf{P}}$, так что будем искать её в виде $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = e^{i\frac{\mathbf{P}\mathbf{R}}{\hbar} - i\frac{Et}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}, t)$, где $E = \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$. Получаем уравнение Шредингера в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \implies \left(E + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (13.5)$$

Сокращая энергию центра масс в левой и правой частях уравнения, приходим к равенству

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (13.6)$$

Таким образом, в задаче двух тел центр масс системы движется свободно с импульсом \mathbf{P} , а вся динамика описывается привычным уравнением Шредингера для одной частицы с приведённой массой μ . Далее мы всегда будем говорить о движении одной частицы вокруг центра.

13.2 Разделение переменных в центрально-симметричном поле

Рассмотрим наиболее важный тип трёхмерных потенциалов, когда взаимодействие зависит только от расстояния до центра, то есть $U(\mathbf{r}) = U(r)$. В этом случае удобно решать уравнение Шредингера в сферических координатах. Вспоминая вид лапласиана

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\Omega}, \quad (13.7)$$

напишем стационарное уравнение в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \Delta_{\Omega} + U(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi). \quad (13.8)$$

Поскольку вся зависимость от переменных θ и φ содержится в угловой части лапласиана, будем искать волновую функцию в виде $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$. Воспользовавшись методом разделения переменных, получим два уравнения

$$\begin{cases} \Delta_{\Omega} Y(\theta, \varphi) = C Y(\theta, \varphi), \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2 C}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = E R(r). \end{cases} \quad (13.9)$$

Сравнивая полученное радиальное уравнение с классическим аналогом, где $U_{\text{эфф}} = U + \frac{M^2}{2mr^2}$, мы приходим к выводу, что множитель $-\hbar^2 C$ соответствует квадрату момента импульса \mathbf{M}^2 .

Для начала сосредоточимся на угловом уравнении, которое имеет универсальный вид для любого центрального поля:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = C Y(\theta, \varphi). \quad (13.10)$$

Будем искать его решение в виде $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$, и снова используем разделение переменных:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 \Phi(\varphi), \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = C \Theta(\theta). \end{cases} \quad (13.11)$$

Решения первого уравнения имеют вид $\Phi(\varphi) = e^{\pm im\varphi}$. Так как волновая функция должна быть однозначной, мы должны потребовать периодичности $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$, то есть число m должно быть целым. Не теряя общности, будем считать $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$, где квантовое число m может иметь любой знак.

Осталось разобраться со вторым уравнением из системы (13.11). Можно показать, что его решением являются так называемые присоединённые полиномы Лежандра

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta), \quad (13.12)$$

при этом $C = -l(l+1)$. При $m = 0$ они совпадают с привычными полиномами Лежандра. Поскольку нам нужно решение, не имеющее особенностей при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$, мы приходим к ещё одному условию квантования: число l должно быть целым и неотрицательным. Кроме того должно быть выполнено условие $|m| \leq l$. Таким образом, собственные числа оператора квадрата момента импульса \hat{M}^2 должны быть равны $\hbar^2 l(l+1)$.

Суммируя полученные результаты, мы получаем для нормированной угловой волновой функции выражение

$$Y(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (13.13)$$

Функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ обычно называют *сферическими функциями* (или *шаровыми функциями*, или *сферическими гармониками*).

14 Орбитальный момент

Оператор момента импульса выражается через операторы координаты и импульса стандартным соотношением $\hat{\mathbf{M}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$. В квантовой механике удобнее рассматривать безразмерный оператор $\hat{\mathbf{l}} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$, который называют обычно оператором *орбитального момента*. Мы видели, что этот оператор тесно связан с движением частицы в центральном поле, поэтому изучим его подробнее. В явном виде компоненты оператора орбитального момента имеют вид

$$\hat{l}_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{l}_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{l}_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (14.1)$$

однако, в большинстве применений можно обойтись без использования этих выражений. Далее мы покажем, что многие свойства оператора орбитального момента являются следствием его коммутационных соотношений.

Поэтому вычислим коммутаторы

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_i, \hat{l}_j] &= \frac{1}{\hbar^2} [\varepsilon_{ikl} r_k \hat{p}_l, \varepsilon_{jmn} r_m \hat{p}_n] = \frac{1}{\hbar^2} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jmn} \left(r_k [\hat{p}_l, r_m] \hat{p}_n + r_m [r_k, \hat{p}_n] \hat{p}_l \right) = \\
&= -\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jmn} (r_k \hat{p}_n \delta_{lm} - r_m \hat{p}_l \delta_{kn}) = \frac{i}{\hbar} \left((\delta_{ij} \delta_{kn} - \delta_{in} \delta_{jk}) r_k \hat{p}_n - (\delta_{ij} \delta_{lm} - \delta_{im} \delta_{jl}) r_m \hat{p}_l \right) = \\
&= \frac{i}{\hbar} (-r_j \hat{p}_i + r_i \hat{p}_j) = \frac{i}{\hbar} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} r_l \hat{p}_m = i \varepsilon_{ijk} \hat{l}_k, \quad (14.2)
\end{aligned}$$

$$[\hat{l}_i, \hat{l}^2] = [\hat{l}_i, \hat{l}_j \hat{l}_j] = [\hat{l}_i, \hat{l}_j] \hat{l}_j + \hat{l}_j [\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i \varepsilon_{ijk} (\hat{l}_k \hat{l}_j + \hat{l}_j \hat{l}_k) = 0. \quad (14.3)$$

Итак, разные компоненты оператора орбитального момента не коммутируют друг с другом: $[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i \varepsilon_{ijk} \hat{l}_k$, но они все коммутируют с оператором квадрата орбитального момента. Это значит, что одновременно могут быть измерены только значения \hat{l}^2 и одной из компонент (обычно выбирают \hat{l}_z). Только эти два оператора могут иметь совместную систему собственных функций.

14.1 Повышающие и понижающие операторы

Теперь обсудим вопрос о системе собственных функций и собственных значениях операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z . Очевидно, что при заданном значении квадрата орбитального момента существует максимальная возможная его проекция. Будем характеризовать состояния квантовыми числами m и l , где m — проекция орбитального момента на ось z , а l — максимальная возможная проекция при фиксированном значении \hat{l}^2 . О таком состоянии говорят, как о состоянии с моментом l и проекцией m . Тогда должны выполняться равенства

$$\hat{l}_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle, \quad \hat{l}^2 |l, m\rangle = C(l) |l, m\rangle. \quad (14.4)$$

В силу симметрии понятно, что коэффициент C не может зависеть от проекции m . К слову, рассматриваемые состояния в представлении сферических углов как раз и являются сферическими функциями, то есть $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$. Но мы хотим найти спектр операторов не обращаясь к явному виду его собственных функций.

Введём ещё два оператора: $\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i \hat{l}_y$, и вычислим коммутаторы

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_{\pm}] = [\hat{l}_z, \hat{l}_x \pm i \hat{l}_y] = i \hat{l}_y \pm \hat{l}_x = \pm \hat{l}_{\pm}, \quad [\hat{l}^2, \hat{l}_{\pm}] = 0. \quad (14.5)$$

Обратим внимание, что эти коммутаторы очень похожи на рассмотренные ранее коммутаторы гамильтониана гармонического осциллятора с операторами рождения и уничтожения. Действительно,

$$\begin{aligned}
\hat{l}^2 \hat{l}_{\pm} |l, m\rangle &= \hat{l}_{\pm} \hat{l}^2 |l, m\rangle = C(l) \hat{l}_{\pm} |l, m\rangle, \\
\hat{l}_z \hat{l}_{\pm} |l, m\rangle &= (\hat{l}_{\pm} \hat{l}_z \pm \hat{l}_{\pm}) |l, m\rangle = (m \pm 1) \hat{l}_{\pm} |l, m\rangle.
\end{aligned} \quad (14.6)$$

То есть состояния $\hat{l}_{\pm} |l, m\rangle$ имеют то же значение квадрата орбитального момента, что и исходное $|l, m\rangle$, но на единицу отличаются проекцией на ось z . Мы приходим к выводу, что $\hat{l}_{\pm} |l, m\rangle = C_{\pm}(l, m) |l, m \pm 1\rangle$. Эти операторы называются *повышающим* и *понижающим* оператором.

Теперь преобразуем оператор

$$\hat{l}_- \hat{l}_+ = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + i (\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x) = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 - \hat{l}_z = \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z. \quad (14.7)$$

Используя равенство $\hat{l}_+ |l, l\rangle = 0$, следующие из определения квантового числа l (наибольшая возможная проекция), находим

$$\hat{l}^2 |l, l\rangle = (\hat{l}_- \hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z) |l, l\rangle = l(l+1) |l, l\rangle. \quad (14.8)$$

Таким образом, мы нашли собственное значение оператора квадрата орбитального момента $C(l) = l(l+1)$. Последовательно действуя на состояние $|l, l\rangle$ понижающим оператором мы можем получать состояния с меньшей проекцией момента. Наконец, сделав $2l+1$ итерацию, мы получим состояние $|l, -l\rangle$ с наименьшей возможной проекцией. Из этих рассуждений следует, что в самом общем случае число $2l+1$ должно быть целым, то есть l — полуцелое. В случае орбитального момента m , а следовательно и l , обязаны быть целыми.

Резюмируя, мы выяснили, что состояние $|l, m\rangle$ соответствует собственным числам операторов

$$\hat{l}_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle, \quad \hat{l}^2 |l, m\rangle = l(l+1) |l, m\rangle, \quad (14.9)$$

где l и m , вообще говоря, могут быть полуцелыми. Однако, как мы видели раньше, в случае вращения трёхмерного пространства мы должны ограничиться целыми числами.

Теперь рассмотрим подробнее повышающий и понижающий операторы и определим, как они преобразуют состояния $|l, m\rangle$. Вычислим матричный элемент

$$\langle l, m | \hat{l}_- \hat{l}_+ | l, m \rangle = \langle l, m | \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z | l, m \rangle = l(l+1) - m^2 - m = (l-m)(l+m+1). \quad (14.10)$$

Используя соотношение полноты $\sum_{l', m'} |l', m'\rangle \langle l', m'| = \mathbb{I}$, получаем

$$\sum_{l', m'} \langle l, m | \hat{l}_- | l', m' \rangle \langle l', m' | \hat{l}_+ | l, m \rangle = (l-m)(l+m+1). \quad (14.11)$$

Выясним, какие из входящих матричных элементов отличны от нуля. Для начала, вспомним, что квадрат орбитального момента коммутирует с любой его компонентой, значит

$$\langle l', m' | [\hat{l}^2, \hat{l}_i] | l, m \rangle = 0 = (l'(l'+1) - l(l+1)) \langle l', m' | \hat{l}_i | l, m \rangle. \quad (14.12)$$

То есть матричный элемент $\langle l', m' | \hat{l}_i | l, m \rangle = 0$, если $l' \neq l$. Поскольку действие повышающих/понижающих операторов сводится к увеличению/уменьшению проекции орбитального момента, из всей суммы (14.11) остаётся одно слагаемое

$$\langle l, m | \hat{l}_- | l, m+1 \rangle \langle l, m+1 | \hat{l}_+ | l, m \rangle = (l-m)(l+m+1). \quad (14.13)$$

Используя свойство $(\hat{l}_+)^+ = \hat{l}_-$, а значит $\langle l, m | \hat{l}_- | l, m+1 \rangle = \langle l, m+1 | \hat{l}_+ | l, m \rangle^*$, мы получаем

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

Можно считать матричный элемент положительным, тогда

$$\begin{aligned} \langle l, m+1 | \hat{l}_+ | l, m \rangle &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}, \\ \langle l, m-1 | \hat{l}_- | l, m \rangle &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)}. \end{aligned} \quad (14.14)$$

Все остальные матричные элементы от этих операторов равны нулю.

14.2 Оператор поворота

Так же как оператор импульса связан со сдвигом системы координат (является генератором оператора сдвига), оператор орбитального момента связан с поворотом системы координат. Действительно, рассмотрим бесконечно малый поворот вокруг оси \mathbf{n} на угол $\delta\varphi = \delta\varphi \cdot \mathbf{n}$. При таком повороте радиус-вектор преобразуется согласно выражению $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$, где $\delta\mathbf{r} = [\delta\varphi \times \mathbf{r}]$. Это означает, что волновая функция будет равна

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{r} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar} [\delta\varphi \times \mathbf{r}] \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}) = \left(1 + i \delta\varphi \cdot \hat{\mathbf{l}}\right) \psi(\mathbf{r}). \quad (14.15)$$

Тогда оператор поворота на конечный угол будет иметь вид $\hat{R}_\varphi = e^{i\hat{\mathbf{l}}\varphi}$.

15 Сферические функции

Для определения собственных функций операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z в координатном представлении удобно использовать свойства повышающих и понижающих операторов. Можно показать, что в сферических координатах

$$\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad \hat{l}_\pm = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (15.1)$$

Тогда для состояния $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$ имеем при $m = l$

$$\begin{aligned} \hat{l}_z \Phi_l(\varphi) &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi_l(\varphi) = l \Phi_l(\varphi) \implies \Phi_l(\varphi) = e^{il\varphi}, \\ \hat{l}_+ \Theta_l(\theta) \Phi_l(\varphi) &= e^{i(l+1)\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \operatorname{ctg} \theta \right) \Theta_l(\theta) = 0. \end{aligned} \quad (15.2)$$

Последнее уравнение принимает вид

$$\frac{\partial \Theta_l(\theta)}{\partial \theta} = l \operatorname{ctg} \theta \Theta_l(\theta) \implies \ln \Theta_l(\theta) = l \ln \sin \theta \implies \Theta_l(\theta) = \sin^l \theta. \quad (15.3)$$

Таким образом, $Y_{ll}(\theta, \varphi) = C_l \sin^l \theta e^{il\varphi}$, где коэффициент C_l можно определить из условия нормировки. Остальные сферические функции с тем же значением l можно получить, последовательно действуя понижающим оператором \hat{l}_- .

Свойства

Обсудим кратко некоторые полезные свойства сферических функций. Они образуют ортонормированный базис в пространстве функций, зависящих от сферических углов, то есть

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (15.4)$$

Этот базис является полным, то есть выполнено условие полноты

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta', \varphi') &= \delta(\Omega - \Omega') = \\ &= \delta(\varphi - \varphi') \frac{\delta(\theta - \theta')}{\sin \theta} = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta') = \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}'). \end{aligned} \quad (15.5)$$

Кроме того, бывает полезной формула сложения

$$P_l(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}') = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{n}) Y_{lm}^*(\mathbf{n}'), \quad (15.6)$$

где \mathbf{n} и \mathbf{n}' — единичные вектора, заданные сферическими углами θ, φ и θ', φ' , то есть вектор $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$.

Первые сферические функции равны

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (15.7)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} n_z, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (n_x \pm i n_y). \quad (15.8)$$

Вводят так называемые циклические координаты вектора, в которых $n_0 = n_z$, а $n_{\pm} = \mp \frac{n_x \pm i n_y}{\sqrt{2}}$.

Эти координаты удобны тем, что через них выражаются сферические функции $Y_{lm} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} n_m$. В общем случае сферические функции Y_{lm} выражаются через компоненты симметричного безследового тензора ранга l . Например, пять функций Y_{2m} можно записать через пять компонент тензора квадрупольного Q_{ij} , такого что $Q_{ij} = Q_{ji}$ и $\sum_i Q_{ii} = 0$.

Так как при вращении системы координат компоненты вектора \mathbf{n} преобразуются друг через друга, сферические функции Y_{lm} также будут выражаться через функции Y_{lm} в новых координатах. Это свойство является общим для всех сферических функций: при вращении системы координат компоненты Y_{lm} будут выражаться через функции с тем же l в новой системе. На языке теории групп это свойство означает, что сферические функции образуют базис неприводимого представления группы вращений трёхмерного пространства.

Чётность

Преобразование отражения координат $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ в сферических координатах определяется следующим образом:

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (15.9)$$

При этом $Y_{lm}(-\mathbf{n}) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{n})$.

16 Движение в центральном поле

Уравнение Шредингера в центральном потенциале можно записать в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \hat{\mathbf{l}}^2}{2mr^2} + U(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi). \quad (16.1)$$

Ищем волновые функции, являющиеся одновременно и собственными функциями оператора $\hat{\mathbf{l}}^2$, то есть $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. В результате получаем радиальное уравнение

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) R(r) = E R(r). \quad (16.2)$$

Теперь сделаем замену волновой функции: $R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$. После этого радиальное уравнение принимает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) \chi(r) = E \chi(r). \quad (16.3)$$

Таким образом, уравнение по своему виду совпадает с одномерным уравнением Шредингера с потенциалом $U_{\text{эфф}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$. Однако важное отличие заключается в том, каким граничным условиям должна удовлетворять волновая функция. Поскольку функция $R(0)$ должна быть конечна (для любых реальных потенциалов, таких, что $r^2 U(r) \rightarrow 0$), необходимо потребовать выполнения условия $\chi(0) = 0$. Фактически, это граничное условие эквивалентно наличию бесконечной отражающей стенки при $r = 0$. Условие нормировки для волновой функции имеет вид

$$\int |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d^3 \mathbf{r} = \int |R(r)|^2 r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = \int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr. \quad (16.4)$$

Теперь рассмотрим поведение радиальных волновых функций при $r \rightarrow 0$. Будем считать, что потенциал растёт не быстрее, чем $\frac{1}{r^2}$, тогда основной вклад на малых расстояниях даёт центробежный потенциал. Радиальное уравнение при малых r принимает вид

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} = \frac{l(l+1)}{r^2} \chi. \quad (16.5)$$

Его решения ведут себя, как r^{l+1} или r^{-l} . Однако второе решение нам не подходит, так как оно приводит к сингулярной в нуле волновой функции. Таким образом, радиальная волновая функция должна вести себя как $R(r) \sim r^l$ при $r \rightarrow 0$.

Для состояний с определённым орбитальным моментом приняты следующие обозначения: s, p, d, f для $l = 0, 1, 2, 3$, соответственно. Само число l называют азимутальным квантовым числом, а m — магнитным.

17 Атом водорода

Найдём энергии связанных состояний в потенциале $U(r) = -\frac{e^2}{r}$, для которого радиальное уравнение Шредингера принимает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right) \chi(r) = E \chi(r). \quad (17.1)$$

Характерной атомной единицей длины является боровский радиус $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$, а единицей энергии — $E_{\text{ат}} = \frac{me^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_B}$. Перейдём к безразмерным переменным $r' = \frac{r}{a_B}$ и $E' = \frac{E}{E_{\text{ат}}}$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{\partial^2}{\partial r'^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma_B^2 r'^2} - \frac{e^2}{a_B r'} \right) \chi(r') = E_{\text{ат}} E' \chi(r'). \quad (17.2)$$

После простых преобразований получаем

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r'^2} + \frac{l(l+1)}{2r'^2} - \frac{1}{r'} \right) \chi(r') = E' \chi(r'). \quad (17.3)$$

Опуская штрихи, запишем дифференциальное уравнение в виде

$$\chi''(r) - \left(\varkappa^2 - \frac{2}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi(r) = 0, \quad (17.4)$$

где $\varkappa = \sqrt{-2E}$.

Асимптотическое решение при $r \rightarrow 0$ должно иметь вид $\chi \sim r^{l+1}$, а при $r \rightarrow \infty$ $\chi \sim e^{-\varkappa r}$. Поэтому будем искать волновую функцию в виде $\chi(r) = r^{l+1} e^{-\varkappa r} v(r)$. Имеем

$$\begin{aligned} \chi''(r) = & (l(l+1)r^{l-1} + \varkappa^2 r^{l+1} - 2\varkappa(l+1)r^l) e^{-\varkappa r} v(r) \\ & + 2((l+1)r^l - \varkappa r^{l+1}) e^{-\varkappa r} v'(r) + r^{l+1} e^{-\varkappa r} v''(r). \end{aligned} \quad (17.5)$$

Тогда уравнение принимает вид

$$r v''(r) + 2(l+1 - \varkappa r) v'(r) + 2(1 - \varkappa(l+1)) v(r) = 0. \quad (17.6)$$

Ищем решение в виде ряда $v(r) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k$ и получаем уравнение

$$\sum_k k(k-1)r^{k-1}C_k + \sum_k 2k(l+1)r^{k-1}C_k - \sum_k 2k\varkappa r^k C_k + \sum_k 2(1 - \varkappa(l+1))r^k C_k = 0. \quad (17.7)$$

Отсюда находим рекуррентное соотношение

$$C_{k+1} = \frac{2(\varkappa(l+1) - 1) + 2k\varkappa}{2(k+1)(l+1) + k(k+1)} C_k = 2 \frac{\varkappa(k+l+1) - 1}{(k+2l+2)(k+1)} C_k. \quad (17.8)$$

В пределе $k \rightarrow \infty$ получаем $\frac{C_{k+1}}{C_k} = \frac{2\varkappa}{k+1} \rightarrow 0$, то есть ряд сходится. Однако при больших r сумма этого ряда ведёт себя, как $\sum_k \frac{(2\varkappa r)^k}{k!} = e^{2\varkappa r}$, что приводит к экспоненциальному росту волновой функции $\chi(r)$. Для обеспечения конечности волновой функции мы должны потребовать зануления коэффициента C_{k+1} при некотором числе $k = n_r$. Это приводит к условию

$$\varkappa = \frac{1}{n_r + l + 1} \implies E' = -\frac{\varkappa^2}{2} = -\frac{1}{2(n_r + l + 1)^2}. \quad (17.9)$$

Таким образом, в обычных единицах энергия связанных состояний в атоме водорода равна

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = n_r + l + 1. \quad (17.10)$$

Квантовое число $n_r = 0, 1, \dots$ называется радиальным, а $n = 1, 2, \dots$ — главным квантовым числом. При этом функции $v(r) = L_{n_r}(r)$ оказываются полиномами степени n_r и могут быть выражены через полиномы Лагерра. В итоге, волновые функции стационарных состояний можно записать в виде

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{a_B} \right)^l e^{-r/a_B} L_{n_r} \left(\frac{r}{a_B} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (17.11)$$

Понятно, что найденные волновые функции и уровни энергии легко модифицировать для применения к любому водородоподобному атому, то есть к атому с одним электроном. Для

этого нужно сделать замену $e^2 \rightarrow Ze^2$, где Z — заряд ядра в единицах элементарного заряда. При этом

$$a_B = \frac{\hbar^2}{Zme^2}, \quad E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2}. \quad (17.12)$$

Величина, равная энергии связи основного состояния в атоме водорода, называется Ридбергом: $1 \text{ Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ эВ}$. То есть энергию связи можно записать в виде $E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}$. Состояния с главным квантовым числом $n = 1$ называются K -оболочкой, $n = 2$ — L -оболочка, далее M -оболочка и т.д. При заданном n возможны разные значения орбитального момента и его проекции, при этом $0 \leq l \leq n - 1$, а $-l \leq m \leq l$. Состояния электрона в атоме часто обозначают $1s$, $2s$, $2p$ и т.д., где цифра соответствует главному квантовому числу, а буква — орбитальному моменту.

Кулоновское вырождение

Отличительной особенностью кулоновского потенциала в квантовой механике является то, что энергии связанных состояний зависят только от главного квантового числа, но не зависят от орбитального момента и его проекции. То есть кратность вырождения уровня с заданным n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (17.13)$$

Каждому значению энергии E_n соответствует именно столько различных волновых функций.

Спектральные серии

Основной источник информации о структуре атомов — это их спектры излучения или поглощения. При переходе электрона между двумя уровнями энергии атома водорода энергия излучается в виде света с соответствующей частотой:

$$\hbar\omega_{fi} = E_{n_i} - E_{n_f} = \text{Ry} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (17.14)$$

Линии излучения принято объединять в спектральные серии:

- $n_f = 1$ — серия Лаймана в ультрафиолетовой области спектра,
- $n_f = 2$ — серия Бальмера частично в видимой части спектра (для $n_i = 3, 4, 5, 6$),
- $n_f = 3$ — серия Пашена в инфракрасной области спектра.

Волновые функции

Напишем волновые функции нескольких первых уровней атома водорода в безразмерных единицах:

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \quad \psi_{2s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(1 - \frac{r}{2} \right) e^{-r/2}, \quad \psi_{2p}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{24}} r e^{-r/2} Y_{1m}(\theta, \varphi). \quad (17.15)$$

Для нахождения радиальных волновых функций удобно использовать условия ортогональности состояниям с тем же орбитальным моментом, но другими главными квантовыми числами. Так $\langle \psi_{1s} | \psi_{2s} \rangle = 0$, $\langle \psi_{1s} | \psi_{3s} \rangle = 0$, $\langle \psi_{2s} | \psi_{3s} \rangle = 0$, $\langle \psi_{2p} | \psi_{3p} \rangle = 0$, и т.д. Отметим, что чётность волновых функций определяется их орбитальным моментом, а именно $P = (-1)^l$.

Неучтённые эффекты

Отметим некоторые эффекты, которыми мы пока пренебрегали при рассмотрении задачи об атоме водорода. Все они дают некоторый вклад в энергию связи электрона в атомах и видны при изучении спектров.

- Релятивистские поправки,
- Наличие у электрона спина и магнитного момента,
- Отличие потенциала от кулоновского из-за конечных размеров ядра,
- Существование различных изотопов,
- И другие.

18 Вариационный принцип

Известно, что классическую механику можно построить, взяв за основу вариационный принцип, а именно потребовав минимизации некоторого функционала, называемого действием. Именно та траектория частицы, на которой достигается минимум действия, и будет истинной.

Оказывается, что и в квантовой механике можно использовать вариационный принцип, правда, несколько иначе. Посмотрим, как можно найти основное состояние системы. Поскольку состояние в квантовой механике определяется волновыми функциями, именно от них должен зависеть нужный нам функционал. Мы знаем, что в основном состоянии энергия системы является минимальной, значит именно функционал энергии и есть та величина, которую нужно минимизировать. То есть нам нужно найти такие функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi^*(\mathbf{r})$, для которых достигает минимума величина

$$\mathbb{E}[\psi, \psi^*] = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (18.1)$$

Однако мы должны рассматривать не все возможные функции, а только такие, которые удовлетворяют условию нормировки $\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 1$. Значит нам нужно найти условный минимум функционала энергии.

Для того, чтобы найти условный минимум, применим метод неопределённых множителей Лагранжа. Будем искать минимум функционала

$$\mathbb{E}'[\psi, \psi^*] = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - E \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int \psi^*(\mathbf{r}) (\hat{H} - E) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (18.2)$$

где E — лагранжев множитель. Для этого приравняем нулю вариацию по функции ψ^*

$$\delta \mathbb{E}' = \mathbb{E}'[\psi, \psi^* + \delta \psi^*] - \mathbb{E}'[\psi, \psi^*] = \int \delta \psi^*(\mathbf{r}) (\hat{H} - E) \psi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0. \quad (18.3)$$

Поскольку равенство должно выполняться для произвольной функции $\delta \psi^*$, мы приходим к условию $(\hat{H} - E) \psi(\mathbf{r}) = 0$. Таким образом, минимум энергии будет достигаться при тех волновых функциях, которые удовлетворяют уравнению Шредингера. Для того, чтобы найти вариационным методом энергию возбуждённого состояния, нужно минимизировать энергию на множестве волновых функций, ортогональных волновой функции основного состояния.

18.1 Прямой вариационный метод

Вариационный метод можно использовать для приближённого вычисления энергий и волновых функций связанных состояний. Для этого нужно выбрать некоторую параметризацию волновой функции, которая кажется подходящей для данной задачи. Например, будем искать волновую функцию, как функцию параметров $\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}, \alpha_i)$. Тогда функционал энергии превращается в функцию параметров α_i :

$$\mathbb{E}(\alpha_i) = \int f^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \hat{H} f(\mathbf{r}, \alpha_i) d^3\mathbf{r}. \quad (18.4)$$

Задача состоит в том, чтобы найти минимум энергии, то есть решить систему уравнений $\frac{\partial \mathbb{E}}{\partial \alpha_i} = 0$. Найденные значения параметров обеспечивают минимальную энергию на рассматриваемом классе волновых функций. Понятно, что энергия, найденная таким способом, будет не меньше истинной энергии основного состояния. Действительно, разложим найденную волновую функцию по собственным функциям гамильтониана $\psi(\mathbf{r}) = \sum_n C_n \psi_n(\mathbf{r})$, причём $\sum_n |C_n|^2 = 1$. Средняя энергия в этом состоянии может быть записана в виде

$$E = \sum_n |C_n|^2 E_n = |C_0|^2 E_0 + \sum_{n>0} |C_n|^2 E_n = E_0 + \sum_{n>0} |C_n|^2 (E_n - E_0) \geq E_0. \quad (18.5)$$

19 Теория возмущений

Рассмотрим систему с гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V}$, независимым от времени, где $g \ll 1$. Будем считать, что собственные состояния и спектр энергий невозмущённого гамильтониана уже известны, то есть $\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$. Обсудим вопрос о том, как изменятся эти уровни энергии и волновые функции при наличии малого возмущения. Будем искать решения в виде разложения по волновым функциям невозмущённого гамильтониана: $\psi(\mathbf{r}) = \sum_n C_n \psi_n^{(0)}(\mathbf{r})$. Тогда уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ принимает вид

$$\sum_n C_n E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) + g \sum_n C_n \hat{V} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) = E \sum_n C_n \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (19.1)$$

Умножив это уравнение на $\int d^3\mathbf{r} \psi_m^{(0)*}(\mathbf{r})$ и воспользовавшись ортогональностью собственных функций, получим систему линейных алгебраических уравнений

$$(E - E_m^{(0)}) C_m = g \sum_n C_n \langle m | \hat{V} | n \rangle. \quad (19.2)$$

Эта система полностью эквивалентна исходному уравнению Шредингера. Однако точное решение системы всё равно сопряжено с большими трудностями. Ведь в сумму по состояниям дают вклад как состояния дискретного спектра, так и непрерывного, а значит для многих потенциалов уравнения на самом деле являются интегральными.

Будем искать поправки к волновой функции и энергии k -го состояния: $\psi_k^{(0)}$ и $E_k^{(0)}$. Представим приближённое решение в виде разложения по малому параметру g . То есть $C_n = \delta_{kn} + g C_n^{(1)} + g^2 C_n^{(2)} + \dots$, а $E = E_k^{(0)} + g E_k^{(1)} + g^2 E_k^{(2)} + \dots$. Система уравнений принимает вид

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)} + g E_k^{(1)} + g^2 E_k^{(2)} + \dots \right) (\delta_{km} + g C_m^{(1)} + \dots) = g \sum_n (\delta_{kn} + g C_n^{(1)} + \dots) V_{mn}. \quad (19.3)$$

Собирая коэффициенты при g в первой степени для $m = k$ имеем $E_k^{(1)} = V_{kk}$, а для $m \neq k$

$$\left(E_k^{(0)} - E_m^{(0)}\right) C_m^{(1)} = V_{mk} \implies C_m^{(1)} = \frac{V_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (19.4)$$

Таким образом, поправка первого порядка к энергии равна $E_k^{(1)} = V_{kk}$. Поправка к волновой функции имеет вид

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \left(1 + g C_k^{(1)}\right) \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{n \neq k} \frac{g V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (19.5)$$

Для выяснения смысла коэффициента $C_k^{(1)}$ используем условие нормировки волновой функции $\sum_m |C_m|^2 = 1$, значит

$$\left|1 + g C_k^{(1)}\right|^2 + \sum_{m \neq k} \left|g C_m^{(1)}\right|^2 = 1 \implies C_k^{(1)} + C_k^{(1)*} = 0. \quad (19.6)$$

То есть коэффициент $C_k^{(1)} = i b_k$ — должен быть чисто мнимым. Тогда с учётом малости g можно представить волновую функцию в виде

$$\psi_k(\mathbf{r}) = (1 + i g b_k) \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{n \neq k} g C_m^{(1)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) (1 + i g b_k) \approx \left(\psi_k^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{n \neq k} g C_m^{(1)} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \right) e^{i g b_k}. \quad (19.7)$$

Поскольку фаза волновой функции не имеет физического смысла, без потери общности можно считать коэффициент $b_k = 0$. В результате мы приходим к выводу, что волновая функция с учётом поправки первого порядка имеет вид

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \psi_k^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_{n \neq k} \frac{g V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (19.8)$$

Для определения поправки второго порядка к энергии вернёмся к уравнению (19.3) для $m = k$ и соберём коэффициенты при g^2 :

$$E_k^{(2)} = \sum_n C_n^{(1)} V_{kn} = \sum_n \frac{V_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} V_{kn} = \sum_n \frac{|V_{nk}|^2}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (19.9)$$

Интересно, что поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна, так как в этом случае $E_k^{(0)} - E_n^{(0)} < 0$ для всех n .

Отметим, что все полученные здесь формулы можно применять при $g = 1$, считая малым само возмущение \hat{V} . Критерием применимости теории возмущений в такой форме является малость поправки к волновой функции, то есть все $|C_m^{(1)}| \ll 1$. Значит матричные элементы возмущения должны быть малы по сравнению с расстоянием между уровнями энергии: $|V_{nk}| \ll |E_k^{(0)} - E_m^{(0)}|$.

Случай вырождения

Очевидно, что рассмотренный выше подход нельзя напрямую применить к вырожденному уровню энергии, так как при этом будут получаться бесконечные поправки к волновой функции. В таком случае нужно действовать следующим образом. Поскольку вырожденному уровню энергии соответствует несколько волновых функций, мы можем выбрать в качестве невозмущённых $\psi_n^{(0)}$ те их линейные комбинации, которые нам более удобны. А именно, выберем такие функции, чтобы недиагональные матричные элементы V_{nk} были равны нулю. Тогда бесконечных коэффициентов просто не возникнет.

Для решения этой задачи нам нужно точно диагонализировать гамильтониан \hat{H} в подпространстве рассматриваемых волновых функций, то есть решить систему (19.2). Ненулевое решение существует, если определитель матрицы равен нулю, то есть

$$\det [(E - E_n^{(0)}) \delta_{mn} - gV_{mn}] = 0. \quad (19.10)$$

Это уравнение называется *секулярным* и позволяет найти поправки к уровням энергии.

19.1 Производная от энергии по параметру

Рассмотрим гамильтониан, зависящий от некоторого параметра $\hat{H}(\lambda)$. Найдём, как изменится энергия некоторого состояния при малом изменении этого параметра. При таком изменении гамильтониан можно записать в виде

$$\hat{H}(\lambda + \delta\lambda) = \hat{H}(\lambda) + \delta\lambda \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}. \quad (19.11)$$

Рассматривая малую добавку, как возмущение, находим поправку к энергии

$$\delta E_n = \left\langle n \left| \delta\lambda \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle = \delta\lambda \left\langle n \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle \implies \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle n \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle. \quad (19.12)$$

В качестве примера рассмотрим гамильтониан в центральном потенциале, имеющий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r). \quad (19.13)$$

Считая орбитальный момент параметром, находим

$$\frac{\partial E_{nl}}{\partial l} = \left\langle n_r l \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial l} \right| n_r l \right\rangle = \left\langle n_r l \left| \frac{\hbar^2 (2l+1)}{2mr^2} \right| n_r l \right\rangle. \quad (19.14)$$

Сразу видно, что $\frac{\partial E_{nl}}{\partial l} > 0$, то есть энергия всегда возрастает с ростом орбитального момента. Зная, что энергия электрона в атоме водорода равна $E_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(n_r+l+1)^2}$, находим

$$\frac{\partial E_{nl}}{\partial l} = \frac{me^4}{\hbar^2 n^3} \implies \left\langle nl \left| \frac{1}{r^2} \right| nl \right\rangle = \frac{2m^2 e^4}{\hbar^4 n^3 (2l+1)} = \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) a_B^2}. \quad (19.15)$$

19.2 Атом водорода в электрическом поле (эффект Штарка)

Поляризуемость атома

Рассмотрим атом водорода, помещённый в однородное внешнее электрическое поле. Добавка к гамильтониану в этом случае имеет вид $\hat{V} = -\mathbf{d}\mathcal{E}$, где $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ — оператор электрического дипольного момента. Найдём поправку к энергии основного состояния в первом порядке теории возмущений:

$$E_1^{(1)} = -e\mathcal{E} \langle 100 | \mathbf{r} | 100 \rangle = 0, \quad (19.16)$$

так как в состоянии с определённой чётностью $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$.

Значит поправка к энергии появится только во втором порядке теории возмущений:

$$E_1^{(2)} = \sum_{nlm} \frac{|\langle nlm | \hat{V} | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}, \quad (19.17)$$

где сумма идёт по всем возбуждённым состояниям атома. Для определённости направим ось z по электрическому полю, тогда

$$E_1^{(2)} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{nlm} \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n}. \quad (19.18)$$

Для того, чтобы понять, какие состояния будут давать отличный от нуля вклад в сумму, запишем угловую часть матричного элемента

$$\langle nlm | z | 100 \rangle \sim \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{l1} \delta_{m0}. \quad (19.19)$$

Таким образом, должно быть $l = 1, m = 0$. В результате получаем

$$E_1^{(2)} = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{3} \sum_n \frac{|\langle n10 | r | 100 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = -\alpha \frac{\mathcal{E}^2}{2}, \quad (19.20)$$

где $\alpha = \frac{2e^2}{3} \sum_n \frac{|\langle n10 | r | 100 \rangle|^2}{E_n - E_1}$ — поляризуемость атома. Напомним, что при помещении нейтральной системы в электрическое поле она приобретает дипольный момент $\mathbf{d} = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}} = \alpha \mathcal{E}$.

Оценим поляризуемость атома водорода в основном состоянии. Оценку снизу можно получить, оставив только одно слагаемое из суммы:

$$\begin{aligned} \alpha &> \frac{2e^2}{3} \frac{|\langle 210 | r | 100 \rangle|^2}{E_2 - E_1} = \frac{2e^2}{3} \frac{4}{3\text{Ry}} \left| \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{24}a_B^5} r e^{-\frac{r}{2a_B}} r \frac{2}{\sqrt{a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} r^2 dr \right|^2 = \\ &= \frac{8a_B}{27} \left| \frac{1}{a_B^4} \int_0^\infty e^{-\frac{3r}{2a_B}} r^4 dr \right|^2 = \frac{8a_B^3}{27} \left| 24 \left(\frac{2}{3} \right)^5 \right|^2 = \frac{2^{19}}{3^{11}} a_B^3 \approx 2,96 a_B^3. \end{aligned} \quad (19.21)$$

Для получения оценки сверху заменим энергетический знаменатель во всех слагаемых на самый меньший из них:

$$\begin{aligned} \alpha &< \frac{2e^2}{3(E_2 - E_1)} \sum_n |\langle n10 | r | 100 \rangle|^2 = \frac{2e^2}{3(E_2 - E_1)} \sum_n \langle 100 | r | n10 \rangle \langle n10 | r | 100 \rangle = \\ &= \frac{2e^2}{3(E_2 - E_1)} \langle 100 | r^2 | 100 \rangle = \frac{2e^2}{3} \frac{4}{3\text{Ry}} \int_0^\infty \frac{4}{a_B^3} e^{-2\frac{r}{a_B}} r^4 dr = \frac{64}{9} a_B^3 \frac{24}{2^5} = \frac{16}{3} a_B^3 \approx 5,33 a_B^3. \end{aligned} \quad (19.22)$$

Точное вычисление суммы по промежуточным состояниям (см. ЛЛ, §76) даёт значение поляризуемости $\alpha = 4,5 a_B^3$.

Вырожденный уровень

Для первого возбуждённого уровня атома водорода ситуация оказывается существенно другой. Связано это с тем, что состояния $2s$ и $2p$ имеют одну энергию, при этом их чётность отличается. Поэтому их линейная комбинация может иметь ненулевой дипольный момент.

Сразу отметим, что состояния с проекциями орбитального момента $m = \pm 1$ на направление поля не смешиваются с другими состояниями и друг с другом, так как все матричные элементы $\langle m | z | \pm 1 \rangle = 0$. В такой ситуации нужно решать секулярное уравнение в подпространстве двух состояний с нулевой проекцией. Обозначим состояния $|200\rangle = |1\rangle$, а $|210\rangle = |2\rangle$. Запишем уравнение Шредингера $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ для состояния $|\psi\rangle = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle$:

$$\hat{H}(C_1|1\rangle + C_2|2\rangle) = E(C_1|1\rangle + C_2|2\rangle). \quad (19.23)$$

Умножая его слева поочерёдно на состояния $\langle 1|$ и $\langle 2|$, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} (H_{11} - E)C_1 + H_{12}C_2 = 0, \\ H_{21}C_1 + (H_{22} - E)C_2 = 0, \end{cases} \quad (19.24)$$

где $H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$ — матричные элементы полного гамильтониана. Отличное от нуля решение системы существует, если определитель матрицы равен нулю, то есть

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - |H_{12}|^2 = 0 \implies E = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + |H_{12}|^2}. \quad (19.25)$$

Обсудим вопрос о возможности пересечения разных уровней (то есть совпадения двух энергий при некотором поле \mathcal{E}). Для этого необходимо, чтобы одновременно были выполнены условия $H_{11} = H_{22}$ и $H_{12} = 0$. Для взаимодействия зависящего от одного параметра это невозможно, поэтому уровни *не пересекаются*.

В рассматриваемом случае атома водорода $H_{11} = H_{22} = E_2^{(0)}$, а $H_{12} = V_{12}$. Таким образом, первый возбуждённый уровень энергии атома водорода в электрическом поле расщепляется на два:

$$E_{1,2} = E_2^{(0)} \pm |V_{12}|. \quad (19.26)$$

При этом $C_1 = \pm C_2$, то есть этим уровням энергии соответствуют волновые функции

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p}), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p}). \quad (19.27)$$

О такой ситуации говорят, как о полном смешивании состояний.

Найдём теперь матричный элемент

$$\begin{aligned} V_{12} &= -e\mathcal{E} \langle 200 | z | 210 \rangle = -e\mathcal{E} \int \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \frac{r}{\sqrt{32\pi a_B^5}} e^{-\frac{r}{2a_B}} \cos^2 \theta r^3 dr d\cos \theta d\varphi = \\ &= -\frac{e\mathcal{E}}{8a_B^4} \frac{2}{3} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{a_B}} r^4 dr = -\frac{e\mathcal{E}a_B}{12} \left(24 - \frac{120}{2}\right) = 3e\mathcal{E}a_B. \end{aligned} \quad (19.28)$$

Добавка к энергии получилась линейная по полю, значит состояния ψ_1 и ψ_2 имеют отличный от нуля электрический дипольный момент. Действительно,

$$\begin{aligned} d_1 &= \langle \psi_1 | ez | \psi_1 \rangle = e \langle 200 | z | 210 \rangle = -3ea_B, \\ d_2 &= \langle \psi_2 | ez | \psi_2 \rangle = -e \langle 200 | z | 210 \rangle = 3ea_B. \end{aligned} \quad (19.29)$$

19.3 Силы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим взаимодействие двух нейтральных атомов водорода, находящихся на большом расстоянии друг от друга $R \gg a_B$. Для простоты будем считать, что ядра атомов зафиксированы, и будем рассматривать движение электронов. Потенциальная энергия взаимодействия такой системы имеет вид

$$U = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|} \approx$$

$$\approx -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{(\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{d}_1 \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{R^3} = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + V, \quad (19.30)$$

где $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{R}}{R}$, а $\mathbf{d}_i = e\mathbf{r}_i$. Найдём добавку к энергии основного состояния такой системы за счёт диполь-дипольного взаимодействия. Невозмущённое состояние системы двух невзаимодействующих атомов, находящихся в основном состоянии, запишем в виде $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) = |0\rangle$.

Поправка первого порядка зануляется из-за равенства нулю матричных элементов от операторов \mathbf{d}_i . Значит ищем поправку второго порядка:

$$E^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle n | V | 0 \rangle|^2}{E_0 - E_n} = -\frac{\beta}{R^6}, \quad (19.31)$$

где суммирование идёт по всем промежуточным состояниям обоих атомов. Поскольку поправка к энергии основного состояния всегда отрицательна, коэффициент $\beta > 0$. Это значит, что потенциал взаимодействия двух далёких атомов оказывается притягивающим.

Для оценки коэффициента β направим ось z по вектору \mathbf{R} и перепишем возмущение в виде

$$V = \frac{d_{1x}d_{2x} + d_{1y}d_{2y} - 2d_{1z}d_{2z}}{R^3} = \frac{-d_{1,1}d_{2,-1} - d_{1,-1}d_{2,1} - 2d_{1,0}d_{2,0}}{R^3}, \quad (19.32)$$

где $d_{i,\pm 1} = \mp \frac{d_{i,x} \pm i d_{i,y}}{\sqrt{2}} \propto Y_{1,\pm 1}$. После преобразований приходим к выражению

$$\beta = \sum_{n_1, n_2} \frac{|\langle n_1, 1, 1 | d_{1,1} | 0 \rangle \langle n_2, 1, -1 | d_{2,-1} | 0 \rangle|^2}{E_{n_1} + E_{n_2} - 2E_1^{(0)}} + \sum_{n_1, n_2} \frac{|\langle n_1, 1, -1 | d_{1,-1} | 0 \rangle \langle n_2, 1, 1 | d_{2,1} | 0 \rangle|^2}{E_{n_1} + E_{n_2} - 2E_1^{(0)}} + 4 \sum_{n_1, n_2} \frac{|\langle n_1, 1, 0 | d_{1,0} | 0 \rangle \langle n_2, 1, 0 | d_{2,0} | 0 \rangle|^2}{E_{n_1} + E_{n_2} - 2E_1^{(0)}}. \quad (19.33)$$

Оценку снизу получим, оставив по одному слагаемому в каждой сумме и используя матричные элементы

$$\langle 2, 1, m | d_m | 100 \rangle = \frac{e}{\sqrt{3}} \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{6}a_B^4} r^4 e^{-\frac{3r}{2a_B}} dr = \frac{ea_B}{3\sqrt{2}} 24 \frac{2^5}{3^5} = \frac{2^7}{3^5} \sqrt{2} ea_B. \quad (19.34)$$

В результате

$$\beta > \left(\frac{2^7}{3^5} \sqrt{2} ea_B \right)^4 \frac{2}{3R_Y} (1 + 1 + 4) = \frac{2^{33}}{3^{20}} e^2 a_B^5 \approx 2,46 e^2 a_B^5. \quad (19.35)$$

Для получения оценки сверху, наоборот, оставляем во всех слагаемых самый меньший знаменатель. В итоге

$$\begin{aligned}\beta < \frac{\langle 0 | 2d_{1,1}d_{1,-1}d_{2,1}d_{2,-1} + 4d_{1,0}^2d_{2,0}^2 | 0 \rangle}{2E_2^{(0)} - 2E_1^{(0)}} = \frac{4e^4}{3\text{Ry}} \left(\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_B^3} r^4 e^{-\frac{2r}{a_B}} dr \right)^2 (1+2) = \\ = \frac{8e^2 a_B^5}{3} \left(\frac{4}{3} \frac{24}{2^5} \right)^2 (1+2) = 8e^2 a_B^5. \quad (19.36)\end{aligned}$$

Точное вычисление даёт $\beta = 6,5 e^2 a_B^5$.

Интересно проследить, за счёт чего возникает притяжение между атомами. Поправка первого порядка к волновой функции имеет вид

$$\psi_0^{(1)} = \sum_n \frac{\langle n | V | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \psi_n^{(0)}. \quad (19.37)$$

Поскольку потенциал, как и основное состояние является чётным, то и все возникающие поправки к волновой функции также будут чётными. Это означает, что даже с учётом поправки к волновой функции $\psi_0 = \psi_0^{(0)} + \psi_0^{(1)}$ матричные элементы $\langle \psi_0 | \mathbf{r}_i | \psi_0 \rangle = 0$. То есть в результате взаимодействия друг с другом атомы не поляризуются. Притяжение же возникает за счёт корреляций между положениями двух электронов.

20 Квазиклассическое приближение

В классическом пределе вероятность обнаружить частицу в некоторой точке равна отношению времени, которая частица там проводит, к полному периоду, то есть

$$dW(x) = \frac{2dt}{T} = \frac{2m}{T} \frac{dx}{p(x)} \rightarrow |\psi(x)|^2 dx. \quad (20.1)$$

Значит можно ожидать, что в классическом пределе волновая функция должна вести себя как $\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}$, где $p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}$.

Чтобы получить точное выражение, будем искать решение уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x) \implies -\hbar^2 \psi''(x) = p^2(x) \psi(x). \quad (20.2)$$

в виде $\psi(x) = A(x) e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}$, где $A(x)$ — медленно меняющаяся функция координат. Получаем уравнение

$$\begin{aligned}-\hbar^2 \left(A''(x) e^{i\frac{S(x)}{\hbar}} + 2A'(x) \frac{iS'(x)}{\hbar} e^{i\frac{S(x)}{\hbar}} - A(x) \frac{(S'(x))^2}{\hbar^2} e^{i\frac{S(x)}{\hbar}} + A(x) \frac{iS''(x)}{\hbar} e^{i\frac{S(x)}{\hbar}} \right) = \\ = p^2(x) A(x) e^{i\frac{S(x)}{\hbar}}. \quad (20.3)\end{aligned}$$

Сокращая экспоненту и учитывая вещественность функций $S(x)$ и $A(x)$, мы можем написать два уравнения для вещественной и мнимой частей равенства (20.3):

$$\begin{cases} \hbar^2 A''(x) + (p^2(x) - (S'(x))^2) A(x) = 0, \\ 2A'(x) S'(x) + A(x) S''(x) = 0. \end{cases} \quad (20.4)$$

Из второго уравнения следует, что $\frac{d}{dx} (A^2(x) S'(x)) = 0$, значит $A(x) = \frac{C}{\sqrt{S'(x)}}$. Теперь вернёмся к первому уравнению системы. Классический предел соответствует случаю $\hbar \rightarrow 0$, при этом мы получаем, что

$$(S'(x))^2 = p^2(x) \implies S(x) = \pm \int^x p(x') dx'. \quad (20.5)$$

Подводя итог, квазиклассическая волновая функция должна иметь вид

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right). \quad (20.6)$$

Два возможных решения соответствуют потокам частиц, распространяющихся в разных направлениях.

Поскольку при выводе квазиклассической волновой функции мы пренебрегли слагаемым $\hbar^2 A''$ в уравнении, условие применимости такого приближения имеет вид

$$\hbar^2 A''(x) \ll p^2(x) A(x) \implies \frac{\hbar^2}{R^2} \ll p^2(x) \implies \frac{\lambda(x)}{R} \ll 1, \quad (20.7)$$

где R — характерный размер, на котором меняется потенциал. Таким образом, квазиклассическое приближение применимо там, где длина волны частицы много меньше, чем характерный размер, на котором меняется потенциал. Это условие аналогично условию применения геометрической оптики к задаче о распространении света в среде. Отметим, что квазиклассическое приближение заведомо неприменимо вблизи классических точек поворота, где импульс $p(x) = 0$.

Понятно, что переход к случаю классически недоступной области $U(x) > E$ можно совершить, выполняя замену $p(x) \rightarrow i\pi(x)$, где $\pi(x) = \sqrt{2m(U(x) - E)}$. Тогда возможные волновые функции в классически недоступной области будут иметь вид

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{\pi(x)}} \exp \left(\pm \frac{1}{\hbar} \int^x \pi(x') dx' \right). \quad (20.8)$$

20.1 Правила сшивки квазиклассических решений

Для применения квазиклассических волновых функций к реальным задачам нужно уметь сшивать квазиклассические асимптотики с разных сторон от классических точек поворота. Напомним, что вблизи таких точек квазиклассическое приближение становится неприменимым, поэтому явно выполнять сшивку решений нельзя. Рассмотрим случай, когда потенциал не имеет скачка в точке поворота (для простоты будем, что это точка $x = 0$). Тогда его можно приближённо описывать линейной функцией, то есть

$$U(x) \approx U(0) + x \left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=0} = E + Fx. \quad (20.9)$$

Важно, что область применимости такого разложения перекрывается с областью применимости квазиклассических решений уравнения Шредингера. Действительно, линеаризация потенциала возможно в области $|x| \ll R$, а квазиклассика применима там, где $\lambda \ll R$, где R — характерное расстояние изменения потенциала. Последнее неравенство приводит к условию

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2m|x| \frac{dU}{dx}}} \sim \hbar \sqrt{\frac{R}{2mE|x|}} \ll R \implies |x| \gg \frac{\hbar^2}{2mER} \sim \frac{\hbar^2}{p_0^2 R} \sim \frac{\lambda_0^2}{R}, \quad (20.10)$$

где $p_0 = \sqrt{2mE}$ и соответствующая λ_0 — характерный импульс и длина волны частицы вдали от точки поворота. Чтобы квазиклассическое приближение в принципе было применимо к данному потенциалу необходимо выполнение условия $\lambda_0 \ll R$. Мы приходим к выводу, что существует область, в которой

$$\frac{\lambda_0^2}{R^2} R \ll |x| \ll R, \quad (20.11)$$

то есть одновременно возможна линеаризация потенциала, и применима квазиклассика.

Сшивку квазиклассических решений в линейном потенциале можно провести, используя известные асимптотики функций Эйри. Действительно, уравнение Шредингера $\hbar^2 \psi'' - 2mFx\psi = 0$ сводится к уравнению Эйри заменой $y = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} x$. Тогда решение, убывающее при $y > 0$, равно $\text{Ai}(y)$. Его асимптотика при $y \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\text{Ai}(y) \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi}y^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}y^{3/2}} \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^x \pi(x') dx'\right). \quad (20.12)$$

В классически разрешённой области $y < 0$ это решение имеет асимптотику

$$\text{Ai}(y) \xrightarrow{y \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}|y|^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}|y|^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) \sim \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^0 p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right). \quad (20.13)$$

Теперь рассмотрим решения уравнения Шредингера в линейном потенциале и проведём сшивку двух асимптотик. Пусть справа от точки поворота $x = 0$, где $U(x) > E$, решение имеет вид убывающей экспоненты

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^x \pi(x') dx'\right) = \frac{C}{\sqrt[4]{2mFx}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^x \sqrt{2mFx'} dx'\right) = \\ &= \frac{C}{\sqrt[4]{2mFx}} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2mF}}{\hbar} x^{\frac{3}{2}}\right). \end{aligned} \quad (20.14)$$

Мы ожидаем, что слева от точки $x = 0$ эта волновая функция должна перейти в суперпозицию решений в классически разрешённой области

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(x') dx'\right) + \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(x') dx'\right). \quad (20.15)$$

Чтобы найти связь между коэффициентами, сделаем переход в комплексной плоскости вокруг $x = 0$ по дуге такого радиуса, при котором квазиклассика ещё применима. Для этого введём параметризацию $x = \rho e^{i\varphi}$ и проследим за изменением волновой функции при изменении угла φ в пределах от 0 до π :

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{C}{\sqrt[4]{2mF\rho}} e^{-i\frac{\varphi}{4}} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2mF}}{\hbar} \rho^{\frac{3}{2}} e^{i\frac{3\varphi}{2}}\right) \xrightarrow{\varphi=\pi} \frac{C}{\sqrt[4]{2mF\rho}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2mF}}{\hbar} \rho^{\frac{3}{2}} e^{i\frac{3\pi}{2}}\right) = \\ &= \frac{C}{\sqrt[4]{-2mFx}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^x \sqrt{-2mFx'} dx'\right) \Big|_{x=-\rho} = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{-i\frac{\pi}{4}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(x') dx'\right). \end{aligned} \quad (20.16)$$

Мы нашли, что коэффициент $B = C e^{-i\frac{\pi}{4}}$. Таким способом мы не можем получить коэффициент A , поскольку слагаемое с этим коэффициентом становится экспоненциально малым в процессе перехода по верхней полуокружности и теряется на фоне экспоненциально большого слагаемого с коэффициентом B . Однако можно сделать переход по нижней полуокружности, изменяя φ от 0 до $-\pi$:

$$\psi(x) \xrightarrow{\varphi=-\pi} \frac{C}{\sqrt[4]{2mF\rho}} e^{i\frac{\pi}{4}} \exp\left(-\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2mF}}{\hbar} \rho^{\frac{3}{2}} e^{-i\frac{3\pi}{2}}\right) = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{i\frac{\pi}{4}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_0^x p(x') dx'\right). \quad (20.17)$$

Значит коэффициент $A = C e^{i\frac{\pi}{4}}$. Суммируя эти результаты, получаем, что волновая функция (20.14) при $x > 0$ переходит при $x < 0$ в функцию

$$\psi(x) = \frac{2C}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_0^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right). \quad (20.18)$$

Запишем полученный результат в форме, не зависящей от знака производной потенциала. Итак, квазиклассическая волновая функция, экспоненциально убывающая с одной стороны от точки поворота $x = x_0$ имеет вид

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{C}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left|\int_{x_0}^x \pi(x') dx'\right|\right) & U(x) > E, \\ \frac{2C}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left|\int_{x_0}^x p(x') dx'\right| - \frac{\pi}{4}\right) & U(x) < E. \end{cases} \quad (20.19)$$

Можно получить и другие правила обхода точки поворота:

$$\psi(x) = \begin{cases} -\frac{C}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \left|\int_{x_0}^x \pi(x') dx'\right|\right) & U(x) > E, \\ \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \left|\int_{x_0}^x p(x') dx'\right| - \frac{\pi}{4}\right) & U(x) < E. \end{cases} \quad (20.20)$$

Важно иметь ввиду, что оба правила обхода можно с уверенностью применять только в направлении возрастания волновой функции. В противном случае можно потерять слагаемые, которые казались малы с одной стороны от точки разворота, но будут экспоненциально расти с другой стороны.

20.2 Правило квантования Бора-Зоммерфельда

Рассмотрим задачу о квазиклассическом движении частицы с энергией E в некоторой потенциальной яме общего вида и посмотрим, каким условиям должны удовлетворять волновые функции стационарных состояний. Путь имеется потенциальная яма, такая что $U(x) < E$ при $a < x < b$ и $U(x) > E$ вне этого диапазона. Запишем квазиклассическую волновую функцию вдали от классических точек поворота в виде

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{A}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^a \pi(x') dx'\right) & x < a, \\ \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \alpha\right) & a < x < b, \\ \frac{C}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_b^x \pi(x') dx'\right) & x > b. \end{cases} \quad (20.21)$$

Применяя правило сшивки квазиклассических решений в точке $x = a$, находим $\alpha = -\frac{\pi}{4}$. Теперь, применяя правило сшивки в точке $x = b$, получаем косинус с фазой $\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' - \frac{\pi}{4}$. Пользуясь чётностью косинуса и изменяя общий знак фазы, перепишем её в виде

$$-\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} = -\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' + \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \implies \alpha = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx. \quad (20.22)$$

Два выражения для фазы α могут привести к одному результату только в том случае, когда они отличаются на величину, кратную π , значит должно быть выполнено соотношение

$$\frac{\pi}{4} - \frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx = -\frac{\pi}{4} - \pi n \implies \int_a^b p(x) dx = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (20.23)$$

Это условие называют *правилом квантования Бора-Зоммерфельда* и обычно записывают в виде

$$\oint p(x) dx = 2\pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (20.24)$$

где подразумевается интеграл по полному периоду классического движения.

Заметим, что правило квантования зависит от граничных условий, налагаемых видом потенциала. Если, скажем, потенциал имеет резкий скачок в точке поворота $x = a$, то квазиклассическая волновая функция применима вплоть до самой точки поворота и будет иметь вид $\frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right)$ в классически доступной области. Это условие эквивалентно равенству $\alpha = -\frac{\pi}{2}$. Проведя затем сшивку в точке $x = b$, мы приходим к правилу квантования $\oint p(x) dx = 2\pi \hbar \left(n + \frac{3}{4} \right)$. Таким образом, добавка к квантовому числу ~ 1 , вообще говоря, зависит от налагаемых граничных условий.

Возможна ещё такая интерпретация квазиклассических правил квантования. Интеграл $\oint p(x) dx$ представляет собой площадь в фазовом пространстве, заметаемую при движении классической частицы. Из правила квантования следует, что эта площадь равна $2\pi \hbar n$, где n — число состояний с энергиями, не превышающими энергии данной фазовой траектории. Можно сказать, что в квазиклассическом пределе каждому квантовому состоянию соответствует клетка в фазовом пространстве площадью $2\pi \hbar$. Значит число состояний в элементе фазового объёма $\Delta p \Delta x$ будет равно $\frac{\Delta p \Delta x}{2\pi \hbar}$.

20.3 Нормировка волновой функции

При определении нормировки квазиклассической волновой функции достаточно учитывать только классически доступную область. Заменяя быстро осциллирующий квадрат косинуса средним значением, получаем

$$\int_a^b |\psi(x)|^2 dx = \int_a^b \frac{B^2}{p(x)} \cos^2 \varphi(x) dx \approx \frac{B^2}{2} \int_a^b \frac{dx}{p(x)} = \frac{B^2}{2m} \int_a^b \frac{dx}{v(x)} = \frac{B^2 T}{4m} = \frac{\pi B^2}{2m\omega} = 1. \quad (20.25)$$

Тогда нормированная волновая функция в классически доступной области имеет вид

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi p(x)}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right). \quad (20.26)$$

20.4 Распределение уровней в спектре

Найдём расстояние между уровнями энергии в квазиклассическом пределе при $n \gg 1$. Пусть два уровня отличаются друг от друга на $\Delta n \ll n$, тогда разница их энергий будет $\Delta E = \frac{dE}{dn} \Delta n$. Продифференцируем по n правило квантования (20.24)

$$2\pi\hbar = \oint \frac{dp}{dE} \frac{dE}{dn} dx = \oint \frac{dx}{v(x)} \frac{dE}{dn} = T \frac{dE}{dn} \implies \frac{dE}{dn} = \frac{2\pi\hbar}{T} = \hbar\omega, \quad (20.27)$$

где ω — классическая частота, связанная с периодом движения. Таким образом, в квазиклассическом пределе два соседних уровня отличаются по энергии на $\Delta E = \hbar\omega$. Конечно, частота тоже является функцией энергии, однако, эта зависимость довольно слабая, поэтому можно говорить о локальной эквидистантности уровней в каждом небольшом участке спектра.

20.5 Центральное поле

В случае применения квазиклассического приближения к центральному потенциалу нужно модифицировать центробежный потенциал, сделав замену $l(l+1) \rightarrow (l + \frac{1}{2})^2$. Такая замена обеспечит правильное поведение квазиклассической волновой функции вблизи нуля. Для каждой из степеней свободы будет своё правило квантования, в частности радиальное правило имеет вид

$$\oint p_r(r) dr = 2\pi\hbar \left(n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (20.28)$$

Вопрос о применимости квазиклассики к кулоновскому потенциалу $\pm \frac{e^2}{r}$, строго говоря, требует особого рассмотрения. Характерный размер потенциала можно оценить, как $r \sim e^2/|E|$. Длина волны на этом расстоянии $\lambda \sim \hbar/p \sim \hbar/\sqrt{2m|E|}$. Тогда условие применимости принимает вид

$$\frac{\lambda}{r} \ll 1 \implies \frac{\hbar}{e^2} \sqrt{\frac{|E|}{m}} \ll 1 \implies |E| \sim mv^2 \ll \frac{me^4}{\hbar^2} \implies \frac{e^2}{\hbar v} \gg 1 \implies \frac{v}{c} \ll \alpha, \quad (20.29)$$

где $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ — постоянная тонкой структуры.

20.6 Прохождение под барьером

Рассмотрим квазиклассическую задачу о прохождении частиц под барьером (туннелирование). При этом волновая функция справа от барьера, соответствующая прошедшей волне, может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \psi_{\text{пр}}(x) = \psi(x > b) &= \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{p(x)}} \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - i\frac{\pi}{4} \right) = \\ &= \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{p(x)}} \left[\cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right) + i \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (20.30)$$

Тогда волновая функция под барьером может быть получена, с точностью до экспоненциально малых поправок, путём сшивки решения, содержащего \sin :

$$\psi(x < b) = -i \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi(x)}} \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b \pi(x') dx' \right). \quad (20.31)$$

Продолжая это решение вплоть до левой границы барьера, имеем

$$\psi(x > a) = -i \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b \pi(x') dx'\right) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \pi(x') dx'\right). \quad (20.32)$$

Экспоненциально убывающее под барьер решение слева от барьера будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi(x < a) &= -i \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b \pi(x') dx'\right) \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= -i \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b \pi(x') dx'\right) \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - i\frac{\pi}{4}\right) \right]. \end{aligned} \quad (20.33)$$

Первое слагаемое, соответствующее падающей волне, должно быть равно, с точностью до фазы,

$$\psi_{\text{пад}}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + i\frac{\pi}{4}\right). \quad (20.34)$$

Таким образом, коэффициент подбарьерного прохождения $D = \frac{|j_{\text{пр}}|}{|j_{\text{пад}}|} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \pi(x') dx'\right)$.

21 α -распад

Рассмотрим простой модельный потенциал, имеющий потенциальную яму на малых расстояниях и кулоновский барьер на больших расстояниях. Если барьер достаточно высок (коэффициент прохождения через него мал), то во внутренней области существует набор почти стационарных, долгоживущих состояний. Такая модель неплохо описывает особенности реальных α -распадов радиоактивных ядер.

В квазиклассическом приближении время жизни α -частицы в ядре можно оценить, как $\tau = \frac{T_{\text{кл}}}{D}$, где $T_{\text{кл}}$ — классический период движения частицы внутри ямы, а D — коэффициент прохождения через потенциальный барьер. Если потенциальная яма достаточно глубокая, то период слабо зависит от энергии частицы. Коэффициент же прохождения, наоборот, очень чувствителен к небольшому изменению энергии.

В соответствии с квазиклассическими формулами коэффициент прохождения равен

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(r)| dr\right), \quad |p(r)| = \sqrt{2m \left(\frac{2Ze^2}{r} - E\right)}, \quad (21.1)$$

где a и b — внутренняя и наружная границы барьера. Граница b определяется равенством $p(b) = 0$, а граница a , вообще говоря, зависит от вида ядерного потенциала. Для применения квазиклассики необходимо выполнение условия $E \ll \frac{2Ze^2}{a}$, а значит $b = \frac{2Ze^2}{E} \gg a$. Поэтому при вычислении коэффициента прохождения можно положить $a = 0$, так как интеграл сходится на нижнем пределе. Находим

$$\begin{aligned} \int_0^b dr \sqrt{2m \left(\frac{2Ze^2}{r} - E\right)} &= \sqrt{2mE} \int_0^b dr \sqrt{\frac{b}{r} - 1} = \sqrt{2mE} b \int_0^1 dx x^{-\frac{1}{2}} (1-x)^{\frac{1}{2}} = \\ &= \sqrt{2mE} b \cdot B\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) = \sqrt{2mE} \frac{2Ze^2}{E} \frac{\pi}{2} = \pi Ze^2 \sqrt{\frac{2m}{E}} = \frac{2\pi Ze^2}{v}. \end{aligned} \quad (21.2)$$

В результате получаем время жизни

$$\tau \approx \frac{T_{\text{кл}}}{D} = T_{\text{кл}} \exp \left(\frac{2\pi Z e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \right) \implies \ln \tau = \ln T_{\text{кл}} + \frac{2\pi Z e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}. \quad (21.3)$$

Мы получили известный закон Гейгера-Неттолла, утверждающий, что период полураспада ядер зависит от энергии вылетающих α -частиц в соответствии с формулой $\ln T_{\frac{1}{2}} = A + B \frac{Z}{\sqrt{E}}$, где A и B — константы. Следствием такого закона является то, что небольшое изменение энергии $E \sim 4 \div 9$ МэВ приводит к существенному изменению времени жизни $\tau \sim 10^{-7} \text{ с} \div 10^{17} \text{ лет}$.