



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС АТОМНОЙ ФИЗИКИ

ТИХОНОВА
ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

Тихонова Ольга Владимировна

**Конспект лекций
УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС
АТОМНОЙ ФИЗИКИ**

Конспект выполнен студентами МГУ

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Лекция 1. Корпускулярно-волновой дуализм. Корпускулярные свойства излучения..... | 11 |
| Система СГС. Основные константы | 11 |
| Характерные атомные масштабы..... | 11 |
| Равновесное электромагнитное излучение | 12 |
| Анализ формулы Планка..... | 14 |
| Эффект Комптона..... | 17 |
| Лекция 2. Корпускулярно-волновой дуализм. Волновые свойства частиц | 19 |
| Гипотеза де Бройля. Оценка длины волны де Бройля для электрона | 19 |
| Волновой пакет из волн де Бройля. Дисперсия групповых скоростей..... | 20 |
| Соотношение неопределённостей Гейзенберга. Расплывание волнового пакета для электрона..... | 21 |
| Задача | 25 |
| Экспериментальные подтверждения волновой природы электронов | 26 |
| Лекция 3. Атом водорода в модели Бора..... | 30 |
| Принцип соответствия. Стационарные орбиты..... | 30 |
| Спектральные серии | 31 |
| Релятивистское обобщение модели Бора | 33 |
| Квантование Бора-Зоммерфельда | 34 |
| Доплеровское уширение..... | 35 |
| Столкновительное уширение | 36 |
| Уширение за счет спонтанных переходов | 36 |
| Метастабильные состояния..... | 36 |
| Спектр спонтанного перехода гармонического осциллятора | 37 |
| Лекция 4. Собственные функции и собственные значения операторов физических величин. Коммутаторы..... | 38 |
| Волновая функция. Линейные операторы | 38 |
| Задача на собственные функции и собственные значения оператора физической величины..... | 39 |
| Среднее значение. Дисперсия | 40 |
| Примеры..... | 40 |
| Коммутаторы | 42 |
| Стационарные состояния свободного ротатора на плоскости..... | 44 |
| Анализ состояния свободного электрона | 45 |
| Лекция 5. Стационарные состояния в одномерных потенциальных ямах | 48 |

| | |
|---|------------|
| Бесконечно глубокая симметричная потенциальная яма..... | 48 |
| Симметричная потенциальная яма конечной глубины | 52 |
| Лекция 6. Потенциальная ступенька и барьер конечной ширины | 56 |
| Плотность потока вероятности | 56 |
| Потенциальная ступень. Энергия частицы меньше высоты ступени..... | 57 |
| Потенциальная ступень. Энергия частицы больше высоты ступени | 59 |
| Потенциальный барьер конечной ширины. Энергия частицы меньше высоты ступени | 60 |
| Потенциальный барьер конечной ширины. Энергия частицы больше высоты ступени | 62 |
| Лекция 7. Примеры проявления туннельного эффекта..... | 64 |
| Туннельный эффект. Барьер конечной ширины | 64 |
| Сканирующий туннельный микроскоп | 64 |
| Автоэлектронная эмиссия | 65 |
| Ионизация атома постоянным электрическим полем. Вероятность туннелирования | 66 |
| Ионизация атома электромагнитным полем | 67 |
| Различие полупериодов -распада ядер при малых изменениях значения энергии частиц..... | 67 |
| Зонная структура | 69 |
| Лекция 8. Динамика квантовых систем..... | 72 |
| Уравнение Шредингера для стационарных состояний. Общее решение нестационарного уравнения Шредингера | 72 |
| Бесконечно глубокая потенциальная яма | 73 |
| Изменение положения центра масс и дисперсии волнового пакета..... | 74 |
| Жесткий ротатор на плоскости | 75 |
| Динамика свободной частицы в одномерном случае..... | 78 |
| Производная оператора по времени. Теорема Эренфеста | 80 |
| Лекция 9. Одномерный гармонический осциллятор | 86 |
| Стационарные состояния системы гармонического осциллятора..... | 86 |
| Лекция 10. Когерентное и сжатое состояние в осцилляторе | 94 |
| Одномерный гармонический осциллятор..... | 94 |
| Когерентное состояние..... | 97 |
| Сжатый вакуум | 99 |
| Лекция 11. Представление Гейзенберга | 103 |
| Представление Гейзенберга для свободной частицы..... | 103 |

| | |
|--|------------|
| Вычисление дисперсий координаты и импульса, зависящих от времени..... | 105 |
| Представление Гейзенберга для движения в постоянном поле..... | 106 |
| Представление Гейзенберга для гармонического осциллятора..... | 107 |
| Лекция 12. Осциллятор | 109 |
| Операторы рождения и уничтожения..... | 109 |
| Вычисление матричного элемента координаты с помощью операторов рождения и уничтожения | 112 |
| Динамика операторов рождения и уничтожения. Среднее и дисперсия координаты | 113 |
| Лекция 13. Анализ стационарных состояний в 2D и 3D системах..... | 115 |
| Стационарные состояния для свободной частицы в двухмерном случае | 115 |
| Стационарные состояния для частицы в потенциальной яме в двухмерном случае | 116 |
| Двухмерный и трехмерный гармонический осциллятор | 118 |
| Свободный жесткий ротатор в трехмерном пространстве | 123 |
| Свободная частица в трехмерном случае | 124 |
| Лекция 14. Атом водорода. Задача Кеплера | 126 |
| Стационарные состояния электрона в атоме водорода и водородоподобных ионах | 126 |
| Сферические функции..... | 131 |
| Свойства радиально-волновых функций | 132 |
| Лекция 15. Спин электрона..... | 138 |
| Соотношение экспериментальных и теоретических данных для атома водорода | 138 |
| Определение оператора спина | 140 |
| Решение задачи на собственные функции и собственные значения оператора - проекции спина..... | 142 |
| Описание состояния электрона в атоме..... | 144 |
| Правило сложения моментов | 144 |
| l-s взаимодействие | 145 |
| Лекция 16. Стационарная теория возмущений..... | 147 |
| Формулы для учета слабых возмущений в гамильтониане | 147 |
| Вычисление поправок к энергии во втором порядке | 148 |
| Лекция 17. Тонкая структура спектра атома водорода | 150 |
| l-s взаимодействие | 150 |
| Релятивистские поправки к энергии..... | 152 |
| Формула Дирака | 153 |
| Расщепление тонкой структуры..... | 154 |

| | |
|--|------------|
| Лекция 18. Сверхтонкая структура атома водорода | 156 |
| Тонкая структура атома водорода..... | 156 |
| Причина возникновения сверхтонкой структуры | 156 |
| Оператор сверхтонкого расщепления..... | 157 |
| Энергия сверхтонкого расщепления основного состояния | 157 |
| Частота сверхтонкого расщепления..... | 159 |
| Аномальный магнитный момент | 159 |
| Сверхтонкое расщепление состояний с ненулевым орбитальным моментом | 160 |
| Общая схема сверхтонкого расщепления..... | 161 |
| Лекция 19. Спектр энергий щелочных металлов | 163 |
| Введение | 163 |
| Стационарные состояния | 163 |
| Формула квантового дефекта..... | 164 |
| Спектр энергий щелочных металлов в сравнении с атомом водорода..... | 165 |
| Спектральные линии для щелочных металлов..... | 167 |
| Лекция 20. Многоэлектронные атомы. Общие принципы описания | 169 |
| Принцип тождественности..... | 169 |
| Волновая функция двух частиц | 170 |
| Волновая функция для фермионов | 170 |
| Волновая функция для бозонов | 171 |
| Гелиоподобный ион..... | 171 |
| Теория возмущений..... | 172 |
| Основные состояния атома гелия | 175 |
| Основные состояния отрицательного иона водорода | 176 |
| Возбужденные состояния атома гелия | 177 |
| Гелиоподобный ион с двумя возбужденными электронами..... | 180 |
| Состояние с конкретным значением суммарного орбитального момента и его проекции | 182 |
| Лекция 21. Термы и основные состояния атомов элементов таблицы Менделеева | 185 |
| Конфигурации электронов. Правило Моделунга-Кличковского..... | 185 |
| Термы. Правила Хунда..... | 186 |
| Термы эквивалентных электронов..... | 189 |
| Термы неэквивалентных электронов | 191 |
| Лекция 22. Иерархия взаимодействий в многоэлектронном атоме. Тонкая и сверхтонкая структура | 192 |
| Многоэлектронный атом. L-S связь, j-j связь..... | 192 |

| | |
|---|------------|
| Учет межэлектронного взаимодействия..... | 193 |
| Учет $\mathcal{L} - \mathcal{S}$ взаимодействия..... | 193 |
| Сверхтонкое взаимодействие..... | 197 |
| Иерархия для гелиоподобного иона конфигурации $1s2p$ | 198 |
| Лекция 23. Приближение самосогласованного поля | 201 |
| Случай двухэлектронного атома..... | 201 |
| Случай трехэлектронного атома..... | 202 |
| Приближение Хартри..... | 202 |
| Модельная задача | 204 |
| Вариационный метод..... | 207 |
| Пример применения вариационного метода | 208 |
| Пример для более широкого класса функций | 209 |
| Лекция 24. Матрица плотности..... | 211 |
| Введение | 211 |
| Матричное представление..... | 211 |
| Представление матрицы в виде суммы..... | 213 |
| Среднее значение в матричном представлении | 213 |
| Матрица плотности для чистого состояния..... | 214 |
| Матрица плотности для смешанного состояния | 214 |
| Задача динамики | 216 |
| Матрица плотности координатного представления..... | 217 |
| Перепутанные состояния..... | 217 |
| Лекция 25. Взаимодействие атома с переменным электромагнитным полем. | |
| Золотое правило Ферми..... | 219 |
| Гамильтониан взаимодействия атомной системы с электромагнитным полем..... | 219 |
| Дипольное приближение..... | 220 |
| Постановка задачи | 220 |
| Нестационарная теория возмущений..... | 222 |
| Золотое правило Ферми..... | 223 |
| Коэффициент Эйнштейна для вынужденных переходов..... | 225 |
| Коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов | 226 |
| Лекция 26. Правила отбора..... | 227 |
| Вступление..... | 227 |
| Правила отбора для одноэлектронной системы | 227 |
| Четность | 229 |
| Спектр стационарных состояний водородоподобного иона..... | 230 |
| Вероятность спонтанного перехода..... | 231 |

| | |
|---|------------|
| Вероятность перехода $2p \rightarrow 1s$ | 231 |
| Правила отбора для многоэлектронной системы | 232 |
| Небулярные линии..... | 233 |
| Корональные линии..... | 234 |
| Линия 21,1 см..... | 234 |
| Переход между высокими Ридберговскими состояниями..... | 235 |
| Переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода | 236 |
| Лекция 27. Запрещенные переходы | 237 |
| Дипольное приближение..... | 237 |
| Учет следующего порядка мультипольности..... | 238 |
| Электрические квадрупольные переходы | 239 |
| Магнито-дипольные переходы..... | 241 |
| Небулярные линии..... | 242 |
| Корональные линии..... | 242 |
| Переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода | 243 |
| Переходы между компонентами сверхтонкой структуры в атоме водорода..... | 244 |
| Атомные часы | 245 |
| Переходы между высокими Ридберговскими состояниями | 245 |
| Лекция 28. Осцилляции Раби | 247 |
| Приближение двух уровней | 247 |
| Осцилляции Раби..... | 249 |
| Лекция 29. Атом в магнитном поле | 254 |
| Гамильтониан атома в магнитном поле..... | 254 |
| Режим слабого магнитного поля..... | 255 |
| Расщепление уровней энергии в слабом магнитном поле | 256 |
| Эффект Зеемана | 257 |
| Режим сильного магнитного поля..... | 258 |
| Эффект Пашена-Бака..... | 259 |
| Опыт Штерна-Герлаха..... | 260 |
| Пример опыта с кислородом | 261 |
| Пример опыта с азотом | 262 |
| Пример опыта с водородом..... | 262 |
| Электронный парамагнитный резонанс..... | 263 |
| Лекция 30. Эффект Штарка в атоме водорода | 265 |
| Система водородоподобного иона во внешнем электрическом поле..... | 265 |
| Случай вырожденных состояний..... | 266 |
| Расщепление энергетических уровней | 268 |

| | |
|--|------------|
| Лекция 31. Квантовое электромагнитное поле | 271 |
| Введение | 271 |
| Классические уравнения Максвелла. Волновое уравнение для бегущих волн..... | 271 |
| Переход к квантовому описанию..... | 273 |
| Квантовое электромагнитное поле в случае одной моды | 275 |
| Когерентное состояние в полевого осцилляторе..... | 278 |
| Поле в состоянии сжатого вакуума..... | 279 |
| Лекция 32. Взаимодействие атома с квантовым полем | 282 |
| Динамика кантовой системы во внешнем поле..... | 282 |
| Золотое правило Ферми..... | 283 |
| Суммирование по всем модам | 284 |
| Вакуумные осцилляции Раби..... | 286 |
| Лэмбовский сдвиг уровней в атоме водорода | 287 |
| Лэмбовский сдвиг для вырожденных состояний | 290 |
| Лэмбовский сдвиг для s-состояний..... | 291 |
| Лекция 33. Разделение электронных и ядерных степеней свободы | 293 |
| Гамильтониан простейшей молекулярной системы | 293 |
| Адиабатическое приближение | 296 |
| Не адиабатические слагаемые..... | 298 |
| Электронные состояния | 300 |
| Молекула водорода H₂ | 301 |
| Лекция 34. Электронные и ядерные состояния в молекуле | 303 |
| Введение | 303 |
| Ковалентная связь..... | 304 |
| Электронный терм молекулы..... | 305 |
| Гибридизация..... | 307 |
| Ядерная подсистема | 308 |
| Электромагнитные переходы в молекулах..... | 311 |
| Лекция 35. Резонансное туннелирование | 315 |
| Туннельный эффект..... | 315 |
| Потенциальный барьер в виде двух -функций | 317 |
| N барьеров | 322 |
| Периодический потенциал | 324 |



Лекция 1. Корпускулярно-волновой дуализм. Корпускулярные свойства излучения

Система СГС. Основные константы

Мы будем пользоваться системой единиц СГС (см, г, с). Эта система наиболее удобна для записи потенциальной энергии частицы, например, потенциальной энергии взаимодействия двух зарядов $U = \frac{q_1 q_2}{r}$, также напряжённости электрического поля и силы скажем кулоновского взаимодействия двух зарядов. Универсальные константы системы СГС:

масса электрона

$$m_e \cong 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г} \quad (1.1)$$

скорость света

$$c \cong 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \quad (1.2)$$

постоянная Планка

$$\hbar \cong 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ Эрг} \cdot \text{с} \quad (1.3)$$

заряд электрона

$$q_e \cong 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ СГС}_e \quad (1.4)$$

Характерные атомные масштабы

Характерный атомный размер – Боровский радиус. Наиболее интересно получить его, исходя из соотношений неопределённости Гейзенберга. Запишем энергию электрона в атоме водорода:

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (1.5)$$

Характерный масштаб неопределённости координаты в этом атоме:

$$\Delta r \sim r \quad (1.6)$$

Соответствующая неопределённость импульса по соотношению неопределённости равна

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{r} \quad (1.7)$$

Тогда энергия имеет следующий вид

$$E = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad (1.8)$$

Если r достаточно мало, то кинетическая энергия возрастает быстрее потенциальной, и такую частицу трудно удержать. Если, наоборот, область локализации велика, то потенциальная энергия будет мала, и снова возможно отсутствие связанного состояния. Существует оптимальное расстояние $r_{\text{хар}}$, которое определяется из условия:

$$\frac{dE}{dr} = 0 \Rightarrow \quad (1.9)$$

$$\frac{(-2)\hbar^2}{2mr^3} - \frac{e^2}{r^2} = 0 \Rightarrow \quad (1.10)$$

$$r_{\text{хар}} = \frac{\hbar^2}{me^2} = a_0 \cong 5,29 \cdot 10^{-9} \text{ см} \quad (1.11)$$

Мы получили *Боровский радиус* a_0 . Подставив (1.11) в (1.8), получим соответствующую энергию:

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{e^2}{a_0} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -Ry = -13,6 \text{ эВ} < 0 \quad (1.12)$$

Константа Ry носит имя Ридберга. Но *атомной единицей энергии* является удвоенная величина Ry , которая носит имя Дугласа Хартри:

$$E_{\text{ат}} = 1 Eh = 2Ry = 27,2 \text{ эВ} \quad (1.13)$$

Зная значение кинетической энергии из (1.12), оценим *атомную скорость*:

$$\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow \quad (1.14)$$

$$v^2 = \frac{\hbar^2}{m^2 a_0^2} \Rightarrow \quad (1.15)$$

$$v_{\text{ат}} = \frac{\hbar}{m} \frac{me^2}{\hbar^2} = \frac{e^2}{\hbar} = c \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{c}{137} \cong 2 \cdot 10^8 \text{ см/с}, \quad (1.16)$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры. Наконец, *атомное время*:

$$\tau_{\text{ат}} = \frac{a_0}{v_{\text{ат}}} = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{e^2}{\hbar^2} = \frac{\hbar}{2Ry} = \frac{\hbar}{E_{\text{ат}}} \cong 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с} \quad (1.17)$$

Для сравнения период электромагнитной волны для оптического излучения составляет порядка $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$, период колебаний молекул порядка $1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с}$. Таким образом, атомное время оказывается очень коротким, именно с этим связано то, что долгое время было очень сложно наблюдать динамику электрона. Нобелевскую премию 2023 г. получила группа, которая экспериментально работала над созданием ультракоротких аттосекундных импульсов $1 \text{ ас} = 10^{-18} \text{ с}$, которые позволяют проследить за динамикой электрона в атоме.

Равновесное электромагнитное излучение

Равновесное электромагнитное излучение исторически носило название излучения абсолютно чёрного тела. Данная тема вызывает такой интерес, поскольку именно здесь проявляются квантовые свойства излучения. Тем не менее, интерес к излучениям нагретых тел проявлялся уже давно. Было замечено, что если какое-то тело нагрето до температуры T , то отношение его испускательной способности к его поглощающей способности есть функция только температуры:

$$\frac{E_{\text{исп}}(\omega)}{E_{\text{погл}}(\omega)} = f(T) \quad (1.18)$$

Если взять гипотетический объект, так называемое, абсолютно чёрное тело, которое поглощает все частоты, то его испускательная способность как раз даст функцию температуры $f(T)$:

$$E_{\text{исп}}^{\text{ЧТ}}(\omega) = f(T) \quad (1.19)$$

Введем характеристику спектра излучения нагретого тела – спектральную плотность излучения ρ_ω , $[\rho_\omega] = \frac{\text{Эрг}}{\text{см}^3 \cdot \text{Гц}}$:

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \langle \mathcal{E}_\omega \rangle, \quad (1.20)$$

где $\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$ – плотность мод, $\langle \mathcal{E}_\omega \rangle$ – средняя энергия в одной моде.

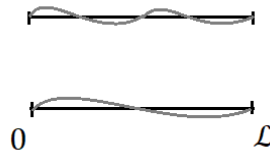


Рис. 1.1. Моды.

Выделим длину \mathcal{L} такую, чтобы на ней выполнялась периодичность излучения, то есть укладывалось бы целое число длин волн $\mathcal{L} = n\lambda$. Таким образом, мы можем производить усреднение по объёму \mathcal{L}^3 . Для высоких мод, особенно в случае, когда длина \mathcal{L} физически достаточно большая, моды расположены очень близко друг к другу по длине волны и образуют квази-континуум. Это означает, что в окрестности конкретной частоты ω находится $\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$ мод в ед. объема.

В классическом случае в соответствии с распределением Больцмана средняя энергия в одной моде равна

$$\langle \mathcal{E}_\omega \rangle^{\text{кл}} = \frac{\int_0^\infty e^{-\mathcal{E}/kT} \mathcal{E} d\mathcal{E}}{\int_0^\infty e^{-\mathcal{E}/kT} d\mathcal{E}} = [\mathcal{E}/kT = \xi] = \frac{(kT)^2 \int_0^\infty \xi d\xi e^{-\xi}}{kT \int_0^\infty d\xi e^{-\xi}} = kT \frac{\Gamma(2)}{\Gamma(1)} = kT, \quad (1.21)$$

где мы использовали утверждения:

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{p-1} d\xi = \Gamma(p), \quad (1.22)$$

$$\Gamma(p+1) = p\Gamma(p), \quad (1.23)$$

$$\Gamma(n+1) = n!, n \in \mathbb{N}, \quad (1.24)$$

$$\Gamma(1) = 1, \quad (1.25)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (1.26)$$

Согласно теореме о равновероятном распределении энергии по степеням свободы результат (1.21) является ожидаемым. Соответственно,

$$\rho_\omega^{\text{кл}} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \quad (1.27)$$

Вид (1.27) неприятен, поскольку, если проинтегрировать спектральную плотность по частоте, то за счёт ω^2 мы получим бесконечность – так называемая, *ультрафиолетовая катастрофа*.

Стало ясно, что классического описания недостаточно, и Планк выдвинул гипотезу о том, что энергия поглощается и испускается квантами. То есть существует некоторая минимальная порция энергии \mathcal{E}_0 , и

$$\mathcal{E} = n\mathcal{E}_0 \quad (1.28)$$

В таком случае

$$\langle \mathcal{E}_\omega \rangle = \frac{\sum e^{-\mathcal{E}_0 n/kT} \mathcal{E}_0 n}{\sum e^{-\mathcal{E}_0 n/kT}} = \left[\beta = \frac{1}{kT} \right] = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} (\sum e^{-\beta \mathcal{E}_0 n})}{\sum e^{-\beta \mathcal{E}_0 n}} \quad (1.29)$$

Вычислим сумму в (1.29):

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_0 n} = 1 + e^{-\beta \mathcal{E}_0} + e^{-2\beta \mathcal{E}_0} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0}}, \quad (1.30)$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum e^{-\beta \mathcal{E}_0 n} \right) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_0} \mathcal{E}_0}{(1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0})^2}, \quad (1.31)$$

получим

$$\langle \mathcal{E}_\omega \rangle = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_0} \mathcal{E}_0}{(1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0})} = \frac{\mathcal{E}_0}{(e^{\beta \mathcal{E}_0} - 1)} = \frac{\mathcal{E}_0}{(e^{\mathcal{E}_0/kT} - 1)} \quad (1.32)$$

На самом деле, минимальная порция энергии, которая может быть поглощена или испущена, пропорциональна частоте, константа пропорциональности была названа постоянной Планка:

$$\mathcal{E}_0 = \hbar\omega \quad (1.33)$$

С учетом (1.33) средняя энергия и плотность излучения могут быть записаны в виде:

$$\langle \mathcal{E}_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (1.34)$$

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.35)$$

Формула (1.35) называется распределением Планка. Если есть равновесие между нагретым телом и излучением, т.е. равновесие между процессами поглощения и испускания излучения, вещество характеризуется распределением Больцмана по энергии, то и излучение тоже характеризуется вполне определенным распределением энергии по частоте – распределением Планка.

Анализ формулы Планка

Проанализируем формулу Планка в различных пределах. Мы будем пользоваться формулой для средней энергии в одной моде:

$$\langle \mathcal{E}_\omega \rangle = \hbar\omega \cdot K_\omega, \quad (1.36)$$

$$K_{\omega} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.37)$$

Среднюю энергию (1.36) можно трактовать как энергию одной порции возбуждения $\hbar\omega$, умноженную на число таких возбуждений K_{ω} .

В классическом случае при $\hbar\omega \ll kT$ получим

$$\langle \mathcal{E}_{\omega} \rangle \cong kT, \quad (1.38)$$

$$\rho_{\omega} \cong \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT \quad (1.39)$$

Мы получили формулу Рэля-Джинса (1.39), которая справедлива только в классическом пределе. Аналогичным образом можем найти величину

$$K_{\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega} \gg 1 \quad (1.40)$$

В классическом пределе средняя энергия kT набирается большим числом маленьких порций $\hbar\omega$, можно считать, что энергия изменяется квазинепрерывно.

В квантовом случае при $\hbar\omega \gg kT$ получим

$$\langle \mathcal{E}_{\omega} \rangle \cong \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} \ll \hbar\omega, \quad (1.41)$$

$$\rho_{\omega} \cong \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT} \quad (1.42)$$

Мы получили формулу Вина (1.42). Аналогично,

$$K_{\omega} = e^{-\hbar\omega/kT} \ll 1 \quad (1.43)$$

Как возможна маленькая средняя энергия, если порция большая, это значит, что вероятность поглощения и испускания порции очень мала. Формула (1.43) соответствует формуле среднего числа Бозе-частиц в зависимости от энергии, фактически, это формула среднего числа возбуждений при фиксированной частоте ω . Формула Планка содержит в себе как классические, так и квантовые свойства.

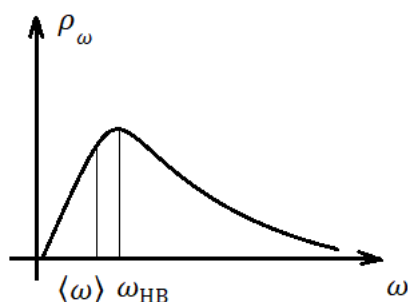


Рис. 1.2. Формула Планка.

На рис. 1.2. изображен график формулы Планка, на котором отмечены две характерные частоты: $\langle \omega \rangle$ – средняя, $\omega_{\text{НВ}}$ – наиболее вероятная. Можем найти $\omega_{\text{НВ}}$ из условия

$$\frac{d\rho_{\omega}}{d\omega} = 0 \Rightarrow \quad (1.44)$$

$$\hbar\omega_{\text{НВ}} \cong 2,84 kT \quad (1.45)$$

Для того, чтобы посчитать $\langle \omega \rangle$, введем аналог плотности вероятности распределения фотонов по частоте:

$$n_{\omega} = \frac{\rho_{\omega}}{\hbar\omega} \quad (1.46)$$

Тогда

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\infty} n_{\omega} \omega d\omega}{\int_0^{\infty} n_{\omega} d\omega} = \frac{\int_0^{\infty} \rho_{\omega} d\omega}{\int_0^{\infty} n_{\omega} d\omega} = \frac{u}{N}, \quad (1.47)$$

где u – интегральная плотность энергии, N – интегральное число фотонов по всему спектру. Нетрудно получить

$$\hbar\langle \omega \rangle \cong 2,7 kT \quad (1.48)$$

Считая, что температура внешней части Солнца $T_{\odot} \approx 6000 K$, вычислим наиболее вероятную длину волны:

$$\begin{aligned} \lambda(\omega_{\text{НВ}})_{\odot} &= \frac{2\pi c}{\omega_{\text{НВ}}} = \frac{2\pi\hbar c}{\hbar\omega_{\text{НВ}}} = \frac{\hbar c}{2,84 kT} \cong \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{2,84 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 6 \cdot 10^3} \\ &\cong \frac{2 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-3}}{2,84 \cdot 1,38 \cdot 6 \cdot 10^{-16}} \cong 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 850 \text{ нм} \end{aligned} \quad (1.49)$$

То есть наиболее вероятная частота в спектре Солнца такова, что соответствующая длина волны расположена на границе инфракрасного излучения. Но мы видим Солнце совершенно иначе и точно не в таком наиболее вероятном диапазоне частот. Введем величину

$$\rho_{\lambda} = \rho_{\omega}(\lambda) \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| = \frac{\hbar \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right)^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\left(e^{2\pi\hbar c / \lambda kT} - 1 \right)} \frac{2\pi c}{\lambda^2} = \frac{16\pi^2}{\lambda^5} \frac{1}{\left(e^{2\pi\hbar c / \lambda kT} - 1 \right)} \quad (1.50)$$

Наиболее вероятная длина волны, исходя из распределения (1.50):

$$\frac{d\rho_{\lambda}}{d\lambda} = 0 \Rightarrow \quad (1.51)$$

$$\lambda_{\text{НВ}} T \cong 0,29 \text{ см} \cdot K \quad (1.52)$$

Формула (1.52) называется законом смещения Вина. При $T_{\odot} \approx 6000 K$

$$\lambda_{\text{НВ}} \cong \frac{0,29}{6 \cdot 10^3} \cong 500 \text{ нм} \quad (1.53)$$

Полученная величина 500 нм соответствует зеленой части спектра. Таким образом, в зависимости от того, как происходит регистрация спектра по частоте или по длине волны, мы получаем наиболее вероятную частоту или длину волны в различных частях спектра. Человеческий глаз воспринимает длины волн, т.е. мы действительно должны были бы видеть максимум в зелёной части спектра, но чувствительность глаза сдвигает этот максимум в сторону более длинных волн, и мы видим жёлтый или оранжевый.

Эффект Комптона

Другим эффектом, в котором проявляются корпускулярные свойства излучения, является эффект Комптона. Комптон проводил эксперименты по рассеянию высокоэнергичного излучения вблизи рентгеновского диапазона на веществе и заметил, что при рассеянии длина волны всегда увеличивалась независимо от угла рассеяния. Была получена формула для рассеяния излучения на покоящихся и свободных электронах:

$$\lambda = \lambda_0 + \Lambda(1 - \cos \theta), \quad (1.54)$$

$$\Lambda = \frac{h}{m_0 c} \cong 2,42 \cdot 10^{-10} \text{ см}, \quad (1.55)$$

Λ – комптоновская длина волны электрона. Поскольку энергия рассеивающегося фотона много больше энергии связи электрона в веществе, можно приблизительно считать электрон свободным. С другой стороны, следует рассматривать излучение достаточно малой длины волны также потому, что само изменение оказывается порядка 10^{-10} см, и если взять λ_0 достаточно большой, то при любом угле θ можно фактически это изменение не заметить.

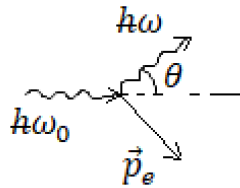


Рис. 1.3. Эффект Комптона.

Формула (1.54) получается из законов сохранения энергии и импульса. Мы также используем релятивистскую связь энергии и импульса:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2}, \quad (1.56)$$

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} = m_0 v \gamma, \quad (1.57)$$

$$E = m_0 c^2 \gamma \quad (1.58)$$

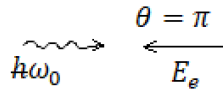


Рис. 1.4. Задача.

Наиболее интересен случай, когда электрон не покоится, при этом длина волны фотона меняется в коротковолновую область спектра, т.е. можно увеличить энергию фотона при рассеянии. Рассмотрим фотон с энергией $h\omega_0 = 0,1$ эВ, который движется навстречу электрону из ускорителя с энергией $E_e = 5$ ГэВ, в результате происходит рассеивание на угол $\theta = \pi$. Перейдем в систему отсчёта, связанную с электроном. Частота фотона в этом случае изменится следующим образом:

$$\omega_1 = \omega_0(1 - \beta \cos(\vec{k}, \vec{v}))\gamma = \omega_0(1 + \beta)\gamma, \quad (1.59)$$

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{5 \text{ ГэВ}}{0,5 \text{ МэВ}} = 10^4 \Rightarrow \beta \sim 1 \quad (1.60)$$

В системе отчёта, связанной с электроном, мы можем использовать формулу (1.54):

$$\frac{2\pi c}{\omega_2} = \frac{2\pi c}{\omega_1} + \frac{2\pi \hbar c}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta) \Rightarrow \quad (1.61)$$

$$\hbar \omega_2 = \frac{m_0 c^2 \hbar \omega_1}{m_0 c^2 + \hbar \omega_1 \cdot 2} = \hbar \omega_1 \frac{1}{1 + \frac{\hbar \omega_1 \cdot 2}{m_0 c^2}} \quad (1.62)$$

Вернемся в лабораторную систему отсчёта, при этом частота фотона снова поменяется:

$$\omega_3 = \omega_2(1 - \beta \cos(\vec{k}, -\vec{v}))\gamma = \omega_2(1 + \beta)\gamma \quad (1.63)$$

В итоге получим

$$\hbar \omega_3 = \frac{\hbar \omega_0 (1 + \beta)^2 \gamma^2}{1 + \frac{2\hbar \omega_0 (1 + \beta)\gamma}{m_0 c^2}} \quad (1.64)$$

Оценим в нашем случае величину

$$\frac{2\hbar \omega_0 (1 + \beta)\gamma}{m_0 c^2} = \frac{2 \cdot 0,1 \text{ эВ} \cdot 2 \cdot 10^4}{0,5 \cdot 10^6 \text{ эВ}} \ll 1 \Rightarrow \quad (1.65)$$

$$\hbar \omega_3 = \hbar \omega_0 (1 + \beta)^2 \gamma^2 \cong 4 \cdot 10^7 \text{ эВ} \quad (1.66)$$

Энергия фотона возросла на 8 порядков и соответствует очень жёсткому рентгеновскому диапазону. Данная задача иллюстрирует идею создания монохроматического рентгеновского лазера. Но идея не была реализована по причине того, что вероятности актов рассеяния достаточно малы, чтобы технологически воплотить идею в жизнь. В случае, когда

$$\frac{2\hbar \omega_0 (1 + \beta)\gamma}{m_0 c^2} \gg 1 \quad (1.67)$$

энергия фотона будет равна энергии электрона до рассеяния.

Лекция 2. Корпускулярно-волновой дуализм. Волновые свойства частиц

Гипотеза де Бройля. Оценка длины волны де Бройля для электрона

Гипотеза де Бройля гласит, что свободной частице с энергией E и импульсом \vec{p} можно поставить в соответствие плоскую волну:

$$\Psi_B \sim A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (2.1)$$

$$E = \hbar\omega, \quad (2.2)$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.3)$$

Таким образом, частица может проявлять не только корпускулярные свойства, но и волновые, т.е. можно описать частицу некоторым волновым полем. В ряде случаев могут возникнуть явления интерференции и дифракции, в которых это волновое поле может меняться. Плотность вероятности обнаружить частицу в окрестности точки с радиус-вектором \vec{r} в момент времени t :

$$\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.4)$$

Для свободной частицы $\rho(\vec{r}, t) = const$, т.е. мы можем обнаружить её в любой точке пространства с одинаковой вероятностью. Вычислим фазовую скорость для такой волны

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} = \frac{c^2}{v}, \quad (2.5)$$

где мы использовали выражения для энергии и импульса

$$E = m_0 c^2 \gamma, \quad (2.6)$$

$$\vec{p} = m_0 \vec{v} \gamma \quad (2.7)$$

Заметим, что фазовая скорость может быть больше скорости света. Вычислим групповую скорость

$$v_{гр} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = v, \quad (2.8)$$

где мы использовали формулу для связи энергии и импульса с учётом релятивизма

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2} \Rightarrow \quad (2.9)$$

$$2EdE = c^2 2p dp \quad (2.10)$$

Групповая скорость – скорость переноса сигналов, она как раз характеризуется скоростью частицы. Выше изложенные рассуждения справедливы для свободной частицы с конкретными значениями энергии и импульса, в общем случае мы будем иметь волновой пакет, составленный из таких волн де Бройля.

Как понять, в каком случае частица будет проявлять квантовые свойства. По аналогии с волновой оптикой мы можем сказать, что явления интерференции и дифракции имеют место, если длина волны порядка размера неоднородностей. Длина волны де Бройля:

$$\lambda_B = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} \quad (2.11)$$

Величина λ_B показывает, на каких масштабах будут проявляться квантовые свойства данной частицы. Оценим длину волны де Бройля для нерелятивистского электрона с энергией $E_e \sim 50$ эВ:

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}} = \frac{6,6 \cdot 10^6 \cdot 3 \cdot 10^3}{\sqrt{10^6 \cdot 50 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-16}}{1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 7 \cdot 10^3} \sim 10^{-8} \text{ см} \quad (2.12)$$

Это означает, что квантовые свойства электрона с энергией ~ 50 эВ проявляются на масштабах атомного размера 10^{-8} см.

Волновой пакет из волн де Бройля. Дисперсия групповых скоростей

Рассмотрим в одномерном случае волновую функцию, которая составлена из целого набора волн де Бройля, которые характеризуются волновыми векторами в диапазоне $(k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k)$:

$$\Psi = \frac{1}{2\Delta k} \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (2.13)$$

При расчете интеграла (2.13) необходимо учитывать дисперсионное соотношение $\omega(k)$, которое может быть разным для разных частиц в разных ситуациях. В общем случае при $\Delta k \ll k_0$ удобно разложить ω в ряд Тейлора в окрестности точки k_0 :

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2 + \dots, \quad (2.14)$$

где $\left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} = v_{\text{гр}}|_{k_0} = \bar{v}_{\text{гр}}$, $\left. \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \right|_{k_0} = \left. \frac{\partial v_{\text{гр}}}{\partial k} \right|_{k_0}$ – дисперсия групповых скоростей. Будем учитывать только два первых слагаемых в правой части (2.14), тогда волновой пакет можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{A}{2\Delta k} \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} e^{i(k-k_0)x} e^{ik_0x} e^{-i\omega t} e^{-i\bar{v}_{\text{гр}}(k-k_0)t} dk \\ &= [k - k_0 = \xi] = \frac{A}{2\Delta k} e^{i(k_0x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i\xi(x - \bar{v}_{\text{гр}}t)} d\xi \\ &= \frac{A e^{i(k_0x - \omega_0 t)}}{2\Delta k} \frac{e^{i\Delta k(x - \bar{v}_{\text{гр}}t)} - e^{-i\Delta k(x - \bar{v}_{\text{гр}}t)}}{i(x - \bar{v}_{\text{гр}}t)} \\ &= A \text{sinc}(\Delta k(x - \bar{v}_{\text{гр}}t)) e^{i(k_0x - \omega_0 t)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Плотность вероятности обнаружить частицу в окрестности точки x в момент времени t :

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = A^2 \text{sinc}^2(\Delta k(x - \bar{v}_{\text{гр}} t)) \quad (2.16)$$

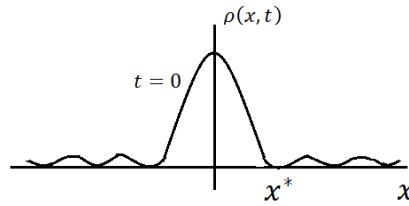


Рис. 2.1. Зависимость плотности вероятности от координаты.

График функции $\rho(x, 0)$ изображен на рис. 2.1, где $x^* \Delta k = \pi$, характерная ширина

$$\Delta x \sim \frac{\pi}{\Delta k} \quad (2.17)$$

При $t \neq 0$ картинка смещается со скоростью $\bar{v}_{\text{гр}}$ вправо по оси x , $\langle x \rangle = \bar{v}_{\text{гр}} t$.

Если бы мы учли третье слагаемое в разложении (2.14), произошло бы расплывание волнового пакета вследствие разброса групповых скоростей. Оценим ширину волнового пакета в результате расплывания:

$$\Delta x_{\text{распл}}(t) \sim t \cdot \Delta v_{\text{гр}} = t \frac{\partial v_{\text{гр}}}{\partial k} \Delta k = t \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \Delta k \quad (2.18)$$

Для нерелятивистского электрона дисперсионное соотношение имеет вид

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \Rightarrow \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}, \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} = \frac{\hbar}{m}, \quad (2.21)$$

следовательно

$$\Delta x_{\text{распл}}(t) = \frac{\hbar}{m} t \Delta k = \frac{\Delta p t}{m} \quad (2.22)$$

Важна ширина импульсно распределения или ширина распределения по волновым векторам. Выражение (2.17) иллюстрирует соотношение неопределённостей Гейзенберга для координаты и импульса.

Соотношение неопределённостей Гейзенберга. Расплывание волнового пакета для электрона

Из (2.17) мы можем получить соотношение неопределённостей Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \hbar \Delta k \geq \hbar \Rightarrow \quad (2.23)$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \quad (2.24)$$

Физический смысл соотношения неопределённостей заключается, во-первых, в том, что не существует квантового состояния частицы или системы, в котором и координата и импульс принимали бы точное значение. Во-вторых, нет понятия траектории. Вместо

классического детерминированного подхода возникает вероятностный подход. В-третьих, если мы локализовали частицу $\Delta x \sim a$, то возникнет неопределённость по импульсу:

$$\Delta p_x \sim \frac{\hbar}{a} \quad (2.25)$$

Если средний импульс частицы равен нулю, то возникает неопределённость по кинетической энергии:

$$\Delta E_{\text{кин}} \sim \frac{\Delta p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (2.26)$$

Оценим неопределённость по кинетической энергии для электрона в случае, когда $a \sim 10^{-8}$ см:

$$\Delta E_{\text{кин}}^e |_{a \sim 10^{-8} \text{ см}} \sim \frac{(1,05 \cdot 10^{-27})^2}{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-16}} \approx 10^{-11} \text{ Эрг} \sim 10 \text{ эВ} \quad (2.27)$$

Ширина расплывания волнового пакета:

$$\Delta x_{\text{распл}}(t) = \frac{\Delta p t}{m} = \frac{\hbar t}{m \Delta x_0}, \quad (2.28)$$

Δx_0 – начальная ширина пакета. Введем время расплывания $t_{\text{распл}}$, за которое пакет расплылся в два раза:

$$\Delta x_{\text{распл}}(t_p) = \Delta x_0 \Rightarrow \quad (2.29)$$

$$t_{\text{распл}} = \frac{m \Delta x_0^2}{\hbar} \quad (2.30)$$

То есть чем уже был пакет вначале, тем быстрее он расплывется.

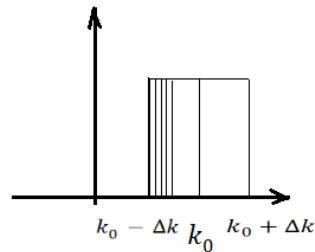


Рис. 2.2. Волновой пакет.

На рис. 2.2. изображен исходный волновой пакет, все волны внутри него имеют групповые скорости

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.31)$$

Поскольку $v_{\text{гр}}$ зависят от k , имеет место дисперсия групповых скоростей, с течением времени каждая волна будет перемещаться со своей скоростью, а ширина пакета будет увеличиваться. Чем шире по волновым векторам изначальный разброс, тем быстрее расплывется волновой пакет.

Оценим время расплывания для электрона при начальной ширине пакета $\Delta x_0 = 1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см:

$$t_{\text{распл}}^e \Big|_{\Delta x_0 = 10^{-8} \text{ см}} = 10^{-16} \text{ с} \quad (2.32)$$

Для классической частицы с массой $m = 10^{-6}$ г и начальной шириной пакета $\Delta x_0 \sim 10^{-4}$ см время расплывания составит

$$t_{\text{распл}} \sim \frac{10^{-6} 10^{-8}}{10^{-27}} = 10^{13} \text{ с} \quad (2.33)$$

Результат (2.33) означает, что классический пакет не расплывается.

Рассмотрим свойства свободного электрона, волновая функция которого имеет следующий вид:

$$\Psi(x) = A e^{-x^2/2a^2} \quad (2.34)$$

Плотность вероятности будет иметь вид (рис. 2.3):

$$\rho(x) = A^2 e^{-x^2/a^2} \quad (2.35)$$

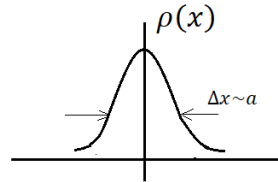


Рис. 2.3. Плотность вероятности распределения по координате.

Ответим на другой вопрос, какие значения импульса возможны у такой частицы. Волновой пакет состоит из многих плоских волн де Бройля, чтобы ответить на этот вопрос, разложим его по этим плоским волнам:

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) e^{ikx} dk \quad (2.36)$$

Амплитуду плоской волны можно получить обратным преобразованием Фурье:

$$\begin{aligned} C(k) &\sim \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2a^2} e^{-ikx} dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a^2}(x^2 + 2ika^2 + (ika^2)^2 - (ika^2)^2)} dx \\ &= A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x+ika^2)^2}{2a^2}} dx e^{-\frac{k^2 a^2}{2}} \sim e^{-\frac{k^2 a^2}{2}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Распределение по волновым векторам также оказалось Гауссово. $C(k)$ – амплитуда вероятности плоской волны с волновым вектором k , амплитуда вероятности значения p для частицы

$$C(p) \sim e^{-\frac{p^2 a^2}{2\hbar^2}} \quad (2.38)$$

Плотность вероятности распределения по импульсу:

$$W(p) = |C(p)|^2 = e^{-\frac{p^2 a^2}{\hbar^2}} \quad (2.39)$$

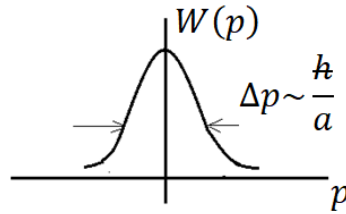


Рис. 2.4. Плотность вероятности распределения по импульсу.

В результате мы получили, что у свободного электрона с волновой функцией вида (2.34) может быть измерено любое значение координаты, поскольку плотность вероятности – функция Гаусса и в любой точке пространства не равна нулю. Но, конечно, наиболее вероятны значения x в области Δx вблизи нуля. Аналогично, может быть измерено любое значение импульса и энергии, поскольку

$$E = \frac{p^2}{2m} \tag{2.40}$$

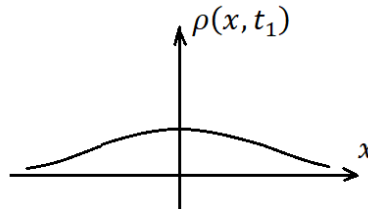


Рис. 2.5. Расплывание пакета по координате, $t_1 > 0$.

С течением времени пакет в пространстве будет расплываться (рис. 2.5). Распределение же по импульсу не изменится. Как быть с соотношением неопределенностей, теперь $\Delta x(t)$ увеличивается с течением времени, а Δp_x сохраняет начальное значение:

$$\Delta x(t)\Delta p_x \geq \hbar \tag{2.40}$$

Для квадратов можно записать следующую усредненную формулу

$$\Delta x^2 = \frac{1}{2}(\Delta x_0^2 + \Delta x_{\text{распл}}^2(t)) \tag{2.41}$$

Рассмотрим случай $\Delta t \rightarrow 0$, предположим, в момент времени t_1 мы измерили координату x_1 , какое значение $x = x_2$ мы сможем получить в момент времени $t_2 = t_1 + \Delta t$? В классическом случае, поскольку есть понятие траектории, мы скажем, что частица сдвинулась немного, и координата почти не поменялась. В квантовом случае мы можем получить любое значение координаты сильно отличающееся от x_1 .

Рассмотренное выше расплывание волнового пакета обусловлено двумя факторами. Первый фактор – дисперсионное соотношение, которое для нерелятивистского электрона имеет вид

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.42}$$

В этом случае у нас есть дисперсия групповых скоростей, которая определяется производной $\frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \neq 0$. Второй фактор – наличие волнового пакета с хорошим разбросом по волновым векторам $\Delta k \neq 0$ или по импульсам.

На самом деле, существует ситуация, когда для электрона расплывание практически отсутствует. Вспомним, что в общем виде энергия и импульс связаны релятивистским соотношением:

$$E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2 \quad (2.43)$$

В ультрарелятивистском случае, если энергия электрона очень велика по сравнению с энергией покоя, то

$$E|_{\text{ультрарел}} \cong pc \quad (2.44)$$

Дисперсионное соотношение в этом случае соответствует фотону, то есть частице с массой покоя равной нулю:

$$\omega = kc \quad (2.45)$$

Для электрона этот режим реализуется в ультрарелятивистском случае. Фазовая и групповая скорости:

$$v_\phi = v_{\text{гр}} = c \quad (2.46)$$

Это означает, что нет дисперсии групповых скоростей, то есть все входящие в пакет волны движутся с одной и той же скоростью. При любом Δk расплывание отсутствует.

Задача

Вернемся к соотношению неопределённости Гейзенберга для координаты и импульса. Хочется отметить, что оно напрямую связано с волновыми свойствами частицы. Рассмотрим пучок электронов с энергией $E_e \approx 40$ кэВ, который рассеивается на щели (рис. 2.6).

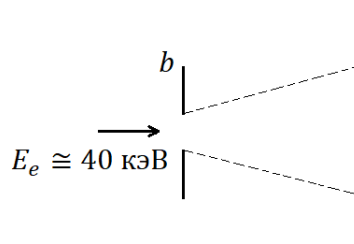


Рис. 2.6. Рассеивание пучка электронов на щели.

Проанализируем задачу с точки зрения соотношения неопределённостей. Мы локализовали частицу в характерном размере щели b , это означает, что возникает компонента импульса

$$\Delta p_y \sim \frac{\hbar}{b} = p_y \quad (2.47)$$

Можем оценить характерный угол отклонения:

$$\theta = \frac{\Delta p_y}{p_{\parallel}} = \frac{\hbar}{b p_{\parallel}} \sim \frac{\lambda_B}{b} \quad (2.48)$$

С другой стороны, мы можем вспомнить о волновых свойствах электронов и анализировать эффект дифракции. Условие минимума при дифракции на щели:

$$b \sin \theta = n\lambda \quad (2.49)$$

Первый минимум реализуется при

$$\theta \sim \frac{\lambda}{b}, \quad (2.50)$$

где $\lambda = \lambda_B$ – дебройлевская длина волны для электрона. Мы видим, что оценки одинаковые, следовательно, есть неразрывная связь между соотношением неопределённости и волновыми свойствами частицы. Оценим длину волны де Бройля в нашем случае:

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{hc}{\sqrt{2mc^2E}} = \frac{6,6 \cdot 10^{27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{10^5 \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} = \frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-16}}{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-7}} \sim 10^{-9} \text{ см} \quad (2.51)$$

При $b = 0,5 \text{ мкм}$ реализуется режим $\lambda_B \ll b$. Наблюдать экспериментально такую дифракцию достаточно сложно, то есть угол, под которым виден первый минимум, очень маленький порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ радиан.

Экспериментальные подтверждения волновой природы электронов

Наиболее знаменательным экспериментом, подтверждающим волновую природу электронов, является опыт К. Дэвиссона и Л. Джермера, которые в 1927 году наблюдали дифракцию электронов на кристаллах. Пучок электронов из электронной пушки с энергией $E_e \sim 50 \text{ эВ}$ попадал на кристалл никеля, и регистрировалось рассеянное излучение. В этом случае длина волны де Бройля оказывалась $\lambda_B \sim 10^{-8} \text{ см}$, что примерно соответствовало постоянной решётки кристалла $\lambda_B \sim a$.

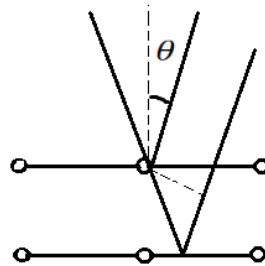


Рис. 2.7. Дифракция электронов на кристалле.

Падающий пучок может сразу отразиться от первой плоскости, а может пройти дальше и отразиться от следующей, при этом возникает разность хода рассеянных пучков (рис. 2.7). Такая ситуация фактически очень похожа на рассеяние рентгеновских лучей на кристаллах, в соответствии с законом Вульфа-Брэгга можем записать условие максимумов

$$2d \cos \theta = n\lambda_B \quad (2.52)$$

Длина волны де Бройля в данном случае

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \quad (2.53)$$

где U – разгоняющий потенциал. Тогда для фиксированного угла θ получим условие:

$$2d \frac{\cos \theta}{h} \sqrt{2meU} = n \quad (2.54)$$

График интенсивности I в зависимости от \sqrt{U} изображен на рис. 2.8.

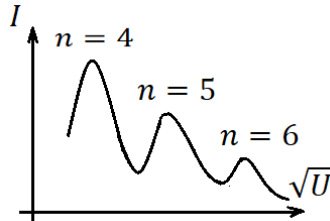


Рис. 2.8. Зависимость интенсивности от корня из разгоняющего потенциала.

После учета преломления электронного пучка в кристалле теория очень точно описала эксперимент.

После опыта Дэвиссона и Джермера возникла идея получить дифракцию более тяжелых частиц. Такой опыт был проведен в 1930 году с атомами гелия. Нагретые до температуры $T \sim 800K$ атомы гелия попадали на кристалл LiF . Когда эксперимент был поставлен, сначала дифракцию увидеть не удалось. Позже стало понятно, что это связано с тем, что при нагреве до определенной температуры возникает сильный разброс по скоростям, который замазывает дифракционную картину, т.к. нет конкретного значения длины волны де Бройля. Для этого был разработан селектор скоростей (рис. 2.9).

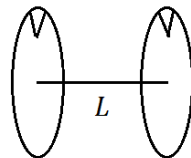


Рис. 2.9. Селектор скоростей.

Селектор представлял собой два диска с прорезями на расстоянии L . Диск вращался с такой угловой скоростью Ω , что за время Δt , он поворачивался на угол $\Delta\varphi$:

$$\Omega \Delta t = \Delta\varphi, \quad (2.55)$$

причем

$$\Delta t = \frac{L}{v} \quad (2.56)$$

Таким образом, угол поворота соответствовал определенному значению скорости v :

$$\Delta\varphi = \frac{\Omega L}{v} \quad (2.57)$$

С применением селектора удалось получить очень хорошо проявленную дифракционную картину (рис. 2.10).

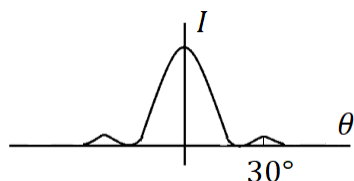


Рис. 2.10. Дифракционная картина для атомов гелия на кристалле LiF .

В 1961 году Йенсоном был проведен эксперимент по дифракции на двух щелях электронов с энергией $E_e \sim 40 - 50$ кэВ (рис. 2.11).

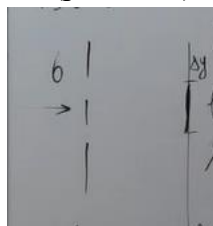


Рис. 2.11. Дифракция электронов на двух щелях.

В этом случае длина волны де Бройля оказывается маленькой $\lambda_B \sim 0,05 \text{ \AA}$, при этом размер щели $b \sim 0,3 \text{ мкм}$, т.е. $\lambda_B \ll b$. Угол, соответствующий первому минимуму, будет очень мал $\theta \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$. Таким образом, для того, чтобы зарегистрировать на экране минимумы и максимумы, нужна очень хорошая разрешающая способность. Характерный размер дифракционной картины $\Delta u_{\text{хар}} \sim 1 \text{ мкм}$.

В 1999 году группа А. Цайлингера провела эксперимент с фуллеренами C_{60} , достаточно тяжёлыми массивными частицами, которые тяготеют быть классическими и, может быть, поэтому не должны проявлять волновые свойства. Фуллерены нагревались до температуры $T \sim 900 \div 10^3 \text{ K}$. В результате эксперимента с разрешением порядка 1 мкм удалось наблюдать один побочный пик (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Дифракция фуллеренов C_{60} .

Рассмотрим более подробно дифракцию электронов на двух щелях (рис. 2.13). В эксперименте намеренно достигалась достаточно низкая интенсивность пучка, такая, что электроны фактически пролетают отдельно друг от друга. Оказалось, что, если долго накапливать результаты по рассеянию такого слабоинтенсивного пучка, возникает дифракционная картина. Волновое поле, которое мы используем для описания частиц, представляет собой плотность вероятности распределения частиц по экрану.

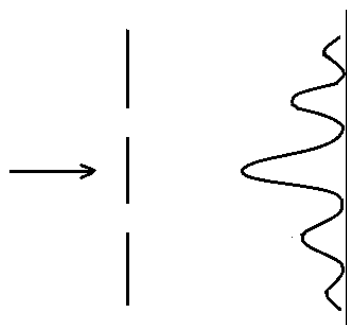


Рис. 2.13. Дифракция электронов на двух щелях.

Лекция 3. Атом водорода в модели Бора

Принцип соответствия. Стационарные орбиты

Строение атома занимало умы многих физиков, в некоторый момент стало понятно, что, во-первых, атом сам по себе электронейтральный, во-вторых, электрон имеет отрицательный заряд, а ядро – положительный. В модели атома Томпсона положительный заряд распределён по всему объёму атома $R_a \sim 1 \text{ \AA}$. Опыты Резерфорда показали, что, на самом деле, ядро занимает размер порядка $R_{\text{я}} \sim 10^{-12} \text{ см}$. В результате наиболее вероятной стала считаться планетарная модель атома. Но тут же возникли серьёзные проблемы, связанные с тем, что электрон, двигаясь по круговой траектории вокруг ядра, излучает и теряет энергию пропорционально квадрату ускорения

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{2e^2}{3c^3} |\vec{a}|^2 \quad (3.1)$$

В этом случае он должен быстро упасть на ядро. Эта проблема была ликвидирована постулатами Бора. Бор утверждал, что для электрона в планетарной модели атома существуют стационарные орбиты, на которых нет излучения, а излучение происходит только при переходе с одной стационарной орбиты на другую. Бор выдвинул идею о том, что должно выполняться соответствие между частично квантовыми представлениями, которые были развиты в его модели, и классической физикой. При переходе с одной орбиты на другую излучается квант, как раз равный изменению энергии электрона

$$\hbar\omega_{\text{изл}} = \Delta E \quad (3.2)$$

Принцип соответствия заключается в том, что

$$\omega_{\text{изл}} = \omega_{\text{об}} = \frac{v}{r}, \quad (3.3)$$

$\omega_{\text{изл}}$ – частота излучения, $\omega_{\text{об}}$ – частота обращения электрона на орбите. При движении по круговым орбитам сохраняется момент импульса

$$M = mvr \quad (3.4)$$

Из 2-го закона Ньютона для движущегося по орбите электрона

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3.5)$$

получим

$$v = \frac{Ze^2}{M}, \quad (3.6)$$

$$r = \frac{M}{mv} = \frac{M^2}{Ze^2m}, \quad (3.7)$$

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{(Ze^2)^2m}{2M^2} \quad (3.8)$$

Изменение энергии можно оценить по формуле

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial M} \Delta M = \frac{Z^2 e^4 m}{M^3} \Delta M \quad (3.9)$$

Воспользовавшись принципом соответствия, получим

$$\omega_{\text{изл}} = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar M^3} \Delta M = \frac{v}{r} = \frac{Z^2 e^4 m}{M^3} \Rightarrow \quad (3.10)$$

$$\Delta M = \hbar \quad (3.11)$$

Таким образом, момент изменяется дискретно. Следовательно, можем записать, что

$$M = n\hbar \quad (3.12)$$

Стационарными будут только те орбиты, на которых момент квантуется и принимает целые значения в единицах постоянной Планка. Вычислим скорости, радиусы и энергии для каждой орбиты с номером n :

$$v_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = c \frac{Ze^2}{n\hbar c} = c \frac{Z}{n} \alpha, \quad (3.13)$$

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2 Z} = a_0 \frac{n^2}{Z}, \quad (3.14)$$

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} \quad (3.15)$$

Энергия, которая может быть испущена или поглощена при переходе с одной орбиты на другую, вычисляется по формуле

$$\hbar\omega = E_n - E_s = Z^2 Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{s^2} \right) \Rightarrow \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \hbar \frac{2\pi c}{\lambda} &= Z^2 Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{s^2} \right) \Rightarrow \\ \frac{1}{\lambda} &= Z^2 \frac{Ry}{hc} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{s^2} \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

где $R = \frac{Ry}{hc}$ – постоянная Ридберга. Мы получили формулу Бальмера.

Спектральные серии

Были выделены спектральные серии:

- Лаймана: $s = 2, 3, 4, \dots \rightarrow n = 1$
- Бальмера: $s = 3, 4, 5, \dots \rightarrow n = 2$
- Пашена: $s = 5, 6, 7, \dots \rightarrow n = 3$

При сравнении экспериментальных длин волн с серией Лаймана оказалось, что вытекающая из теории постоянная Ридберга R немного отличается от экспериментальной:

$$\begin{aligned} R_{\text{теор}}^H &\cong 1,09737 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{см}}, \\ R_{\text{эксп}}^H &\cong 1,09678 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{см}}, \end{aligned}$$

Потом стало ясно, что в описанном выше подходе не учитывается масса ядра. Необходимо учитывать массу ядра, потому что мы рассматриваем движение электронов в потенциальном поле, которое определяется взаимодействием с ядром. На самом деле, $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{R}_я$ – это координата электрона относительно ядра. Можем записать уже два уравнения Ньютона:

$$m\ddot{\vec{r}}_e = \vec{f}, \quad (3.18)$$

$$M\ddot{\vec{R}}_я = -\vec{f} \Rightarrow \quad (3.19)$$

$$\ddot{\vec{r}}_e - \ddot{\vec{R}}_я = \vec{f} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \Rightarrow \quad (3.20)$$

$$\mu \ddot{\vec{r}} = \vec{f}, \quad (3.21)$$

где μ – приведенная масса, \vec{r} – относительный радиус. Таким образом, нам нужно во всех предыдущих выражениях заменить массу электрона на приведённую массу

$$\mu = \frac{mM_я}{m + M_я} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M_я}} \quad (3.22)$$

Теперь

$$v_n = c \frac{Z}{n} \alpha, \quad (3.23)$$

$$r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{n^2}{Z} \left(1 + \frac{m}{M_я} \right), \quad (3.24)$$

$$E_n = - \frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} \left(1 + \frac{m}{M_я} \right) \quad (3.25)$$

Вследствие учета массы ядра возникают изотопические эффекты, которые характеризуются тем, что разные изотопы имеют немного разные энергии и потенциалы ионизации и, следовательно, немного разные длины волн соответствующих серий.

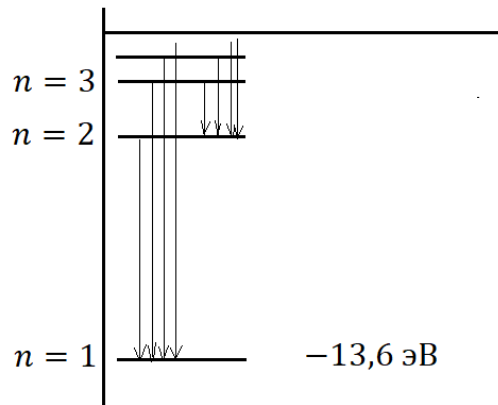


Рис. 3.1. Уровни энергии атома водорода.

Изобразим уровни энергии атома водорода (рис. 3.1). Энергия $E = 0$ называется границей континуума.

Модель Бора неплохо соответствует эксперименту, тем не менее, она не учитывает вырождение. Анализируя формулу (3.24), отметим, что если в качестве отрицательно заряженной частицы рассматривать не электрон, а, например, мюон, то радиусы орбит существенно изменятся. Заметим также, что при $n \gg 1$ изменение радиусов орбит становится несущественно $\Delta r_{n,n+1} \ll r_n$.

Релятивистское обобщение модели Бора

С целью учета вырождения была предложена идея, учесть релятивистские поправки. Второй закон Ньютона принимает вид

$$\frac{mv^2\gamma}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3.26)$$

Момент импульса:

$$M = mvr\gamma = \gamma n\hbar \quad (3.27)$$

Снова вычислим скорости, радиусы и энергии для каждой орбиты:

$$v_n = c \frac{Z}{n} \alpha, \quad (3.28)$$

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{me^2 Z\gamma}, \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} E_n &= m_0 c^2 \gamma - \frac{Ze^2}{r} = m_0 c^2 \gamma \left(1 - \frac{Ze^2}{m_0 c^2 \gamma r} \right) = m_0 c^2 \gamma \left(1 - \frac{Ze^2 v}{c^2 n \hbar} \right) \\ &= m_0 c^2 \gamma \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) = m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v_n^2}{c^2}} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Разложим энергию (3.30) по параметру $\frac{v}{c}$:

$$\begin{aligned} E &= m_0 c^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = m_0 c^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{v^2}{c^2} \right)^2 + \dots \right) \cong m_0 c^2 - \frac{m_0 v^2}{2} - \frac{1}{8} \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^4 m_0 c^2 \\ &= m_0 c^2 - \frac{Z^2 Ry}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{Z^4 \alpha^2 Ry}{n^2} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Выше мы использовали соотношение

$$m_0 c^2 \alpha^2 = 2Ry \quad (3.32)$$

Выпишем полученные поправки на массу ядра:

$$E_n^{M_{\text{я}}} = - \frac{Z^2 Ry}{n^2 \left(1 + \frac{m}{M_{\text{я}}} \right)} \cong - \frac{Z^2 Ry}{n^2} + \frac{Z^2 Ry}{n^2} \frac{m}{M_{\text{я}}} \quad (3.33)$$

и релятивизм:

$$E_n^{\text{рел}} = - \frac{Z^2 Ry}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{Z^4 \alpha^2 Ry}{n^2} \quad (3.34)$$

Квантование Бора-Зоммерфельда

Квантование Бора-Зоммерфельда заключается в том, что квантуется адиабатические инварианты размерности действия:

$$\int p_i dq_i = nh, \quad (3.35)$$

где p_i – обобщенный импульс, q_i – обобщенная координата. Для круговых орбит в качестве обобщенного импульса выступает момент импульса, а в качестве обобщенной координаты – угол:

$$\int_0^{2\pi} M d\varphi = nh \Rightarrow M = n\hbar \quad (3.36)$$

В общем случае для орбит эллиптического типа имеем

$$\int_0^{2\pi} M d\varphi = n_\varphi h \Rightarrow M = n_\varphi \hbar, \quad (3.37)$$

$$\int_0^{2\pi} p_r dr = n_r h \quad (3.38)$$

Откуда можно получить соотношение для малой и большой полуосей эллипса:

$$\left(\frac{b}{a}\right)^2 = 1 - \varepsilon^2 = \left(\frac{n_\varphi}{n_r + n_\varphi}\right)^2 \quad (3.39)$$

В этом случае энергия принимает вид

$$E_n = -\frac{Z^2 Ry}{(n_r + n_\varphi)^2} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} \quad (3.40)$$

Введем обозначение $n = n_r + n_\varphi$. Тогда если $n_\varphi = 1, 2, \dots, n$, то $n_r = n - 1, n - 2, \dots, 0$. В данном случае возможно наличие разных орбит с одной и той же энергией, это и есть учёт вырождения. При $b = a$ эллипс вырождается в окружность, при этом $n_r = 0$. Другой предельный случай возникает при $\varepsilon = 1$ или $b = 0$, при этом $n_\varphi = 0$, эллипс вырождается в отрезок (такая орбита не реализуется).

Если говорить о сопоставлении результатов модели Бора и реального квантового случая, то можно сказать, что для больших номеров орбит n и, соответственно, для больших орбитальных моментов M_n есть некоторое качественное согласие при описании атома водорода. Тем не менее, принципиальным отличием модели Бора от реальных систем является то, что в реальных системах у электрона нет траектории, т.е. мы не можем предсказать заранее координату и импульс электрона в какой-то фиксированный момент времени.

Мы совершенно не говорили о соотношении неопределенностей Гейзенберга относительно энергии и времени:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (3.41)$$

где $\Delta E = \sqrt{D_E}$ – неопределенность энергии, D_E – дисперсия энергии, т.е. $E = \bar{E} \pm \Delta E$, \bar{E} – среднее значение энергии. Таким образом, в данном случае мы не пользуемся термином состояний с конкретными значениями энергии. Неопределённость по энергии возникает, когда система живёт какой-то ограниченный интервал времени τ . Можно провести параллель между соотношением неопределённости Гейзенберга (3.41) и уширением спектра импульса конечной длительности (рис. 3.2). Ширина спектра определяется соотношением

$$\Delta\omega \cdot \Delta\tau \sim 1, \tag{3.42}$$

где $\Delta\tau$ – длительность импульса.

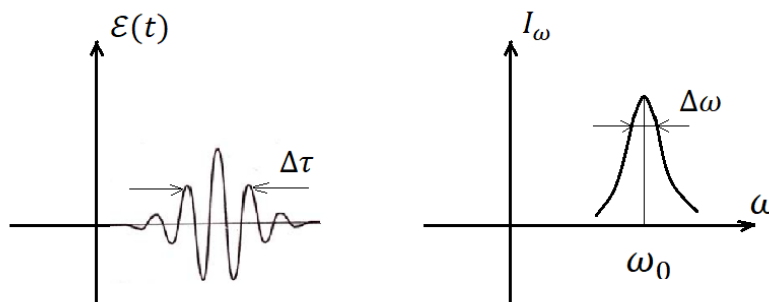


Рис. 3.2. Уширение спектра импульса конечной длительности

Ранее мы рисовали уровни энергии без каких-либо ширин, но существует целый ряд различных механизмов уширения спектральных линий:

- Доплеровское уширение
- Столкновительное уширение
- Естественная ширина – уширение за счет спонтанных переходов

Заметим, что доплеровское уширение отличается от остальных типов тем, что оно является неоднородным, т.е. наблюдаемое уширение спектральной линии – это результат совместно от всех атомов в ансамбле.

Доплеровское уширение

Рассмотрим газ, состоящий из атомов, скорости которых распределены в соответствии с распределением Максвелла:

$$dW \sim e^{-Mv_z^2/2kT} dv_z \tag{3.43}$$

Если атом движется с какой-то скоростью, то он испускает фотон, частота которого может быть определена в соответствии с эффектом Доплера (в нерелятивистском случае):

$$\omega = \omega_0(1 - \beta \cos(\vec{k}\vec{v})) = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c}\right) \Rightarrow \tag{3.44}$$

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \frac{v_z}{c} \tag{3.45}$$

Подставим (3.45) в (3.43), получим

$$dW \sim e^{-Mc^2 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 / 2kT} d(\Delta\omega) \Rightarrow \quad (3.46)$$

$$dW \sim e^{-\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right)^2 / D} d(\Delta\omega) \Rightarrow \quad (3.47)$$

$$\frac{\Delta\omega_{\text{хар}}}{\omega_0} \sim \sqrt{D} = \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}} \sim \sqrt{\frac{2}{30 \cdot 10^9}} \sim 10^{-5}, \quad (3.48)$$

где мы учли, что $T \sim 300 \text{ K} \sim \frac{1}{30} \text{ эВ}$. При $E_0 \sim 10 \text{ эВ}$ характерное уширение составит

$$\Delta E = \hbar \Delta\omega_{\text{хар}} \sim 10^{-5} \hbar \omega_0 \sim 10^{-5} \text{ эВ} \quad (3.49)$$

Полученное уширение энергии соответствует времени жизни

$$\tau \sim \frac{\hbar}{\Delta E} \sim 10^{-10} \text{ с} \quad (3.50)$$

Столкновительное уширение

Время между столкновениями можно оценить по формуле

$$\tau = \frac{1}{n\langle\sigma v\rangle} \approx \frac{1}{10^{19} \frac{1}{\text{см}^3} \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot 10^5 \frac{\text{см}}{\text{с}}} \approx 10^{-8} \text{ с} \sim 1 \text{ нс}, \quad (3.51)$$

где n – плотность частиц, σ – сечение столкновений, v – характерная скорость. При большой плотности газа время между столкновениями мало. За счёт столкновений можно снять возбуждение атома. Соответствующее уширение по энергии имеет порядок

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} = \frac{10^{-27}}{10^{-8}} = 10^{-19} \text{ Эрг} \sim 10^{-7} \text{ эВ} \quad (3.52)$$

Уширение за счет спонтанных переходов

Пусть есть два уровня, между которыми происходит разрешенный переход. Время жизни такого перехода оказывается порядка $\tau \sim 10^{-9} \text{ с}$. Это означает, что энергия уровня уже известна неточно с $\Delta E \sim 10^{-6} \text{ эВ}$.

Метастабильные состояния

В ряде случаев возникают переходы, которые являются запрещенными в дипольном приближении, их вероятность резко падает, и время жизни сильно увеличивается, такие уровни называются метастабильными. Характерные для метастабильного состояния время жизни и разброс по энергии составляют $\tau \sim 10^{-3} \text{ с}$ и $\Delta E \sim 10^{-12} \text{ эВ}$. Если переход очень сильно запрещен, то можно считать соответствующие уровни энергии почти точными по значению. Именно на таких запрещённых состояниях, например, делаются атомные часы, при этом определенное число периодов частоты перехода берется за эталон. В частности атомные часы, построенные на Ce^{133} , определяют эталон 1 секунды.

Спектр спонтанного перехода гармонического осциллятора

Рассмотрим радиационный переход в модели гармонического осциллятора с затуханием:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (3.53)$$

Интенсивность пропорциональна квадрату спектральной компоненты ускорения:

$$I(\omega) \sim |a_\omega|^2 \quad (3.54)$$

Решением уравнения (3.53) является функция

$$x(t) = x_0 e^{-\gamma/2t} \cos(\Omega t + \varphi), \quad (3.55)$$

$$\Omega^2 = \omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4} \quad (3.56)$$

Представим решение для затухающего осциллятора в форме интеграла Фурье:

$$x(t) = \int \chi(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (3.57)$$

Для ускорения получим

$$a(t) = \ddot{x}(t) = \int \chi(\omega) (i\omega)^2 e^{i\omega t} d\omega = \int a_\omega e^{i\omega t} d\omega \quad (3.58)$$

Для интенсивности получим

$$I(\omega) \sim \omega^4 |\chi(\omega)|^2 \quad (3.59)$$

Осталось найти Фурье-образ компоненты координаты, для этого рассмотрим обратное преобразование

$$\chi(\omega) = \int_0^\infty dt x(t) e^{-i\omega t} = x_0 \int_0^\infty dt e^{i(\Omega - \omega + i\gamma/2)t} = x_0 \frac{(-1)}{i(\Omega - \omega + i\gamma/2)}, \quad (3.60)$$

$$|\chi(\omega)|^2 \sim \frac{1}{(\Omega - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (3.61)$$

Мы получили лоренцеву форму линии, которая и характеризуют спонтанные распады и естественную ширину спектральной линии, в отличие, например, от доплеровского уширения, которое имеет гауссову форму.

Лекция 4. Собственные функции и собственные значения операторов физических величин. Коммутаторы

Волновая функция. Линейные операторы

Существует целый ряд систем, которые не могут быть описаны в рамках классической механики. В квантовом случае нет понятия траектории, мы не можем предсказать значение координаты и импульса частицы в конкретный момент времени. Но мы можем определить плотность вероятности распределения для этих величин. Состояние квантовой частицы описывается волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$. Плотность вероятности обнаружить частицу в момент времени t в окрестности точки \vec{r} определяется по формуле

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (4.1)$$

Волновая функция несёт полную информацию о системе. Математический аппарат квантовой механики базируется на введении линейных операторов, т.е. для каждой физической величины вводится некий линейный оператор

$$\mathcal{F} \rightarrow \hat{\mathcal{F}} \quad (4.2)$$

Соотношения, которые имеют место для физических величин в классической физике, правомерны в квантовом случае для соответствующих операторов:

оператор координаты $x \rightarrow \hat{x}$:

$$\hat{x}\psi(\vec{r}, t) = x \cdot \psi(\vec{r}, t), \quad (4.3)$$

оператор компоненты импульса $p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$:

$$\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (4.4)$$

оператор импульса $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$,

оператор кинетической энергии $E_k \rightarrow \hat{E}_k = \frac{\hat{p}^2}{2m}$:

$$\frac{\hat{p}_x^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (4.5)$$

$$\hat{E}_k\psi = \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi, \quad (4.6)$$

оператор потенциальной энергии $U \rightarrow \hat{U}(\vec{r})$:

$$\hat{U}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}, t), \quad (4.7)$$

оператор момента импульса $\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}] \rightarrow \hat{\vec{L}}$:

$$\hat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i} \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}, \quad (4.8)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (4.9)$$

оператор квадрата момента импульса $\vec{L}^2 \rightarrow \hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi}, \quad (4.10)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (4.11)$$

оператор полной энергии:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(\vec{r}, t) \quad (4.12)$$

Задача на собственные функции и собственные значения оператора физической величины

Собственная функция конкретного оператора показывает, в каком состоянии данная физическая величина принимает точное значение, а собственное значение как раз показывает, чему равна эта физическая величина. Набор собственных значений показывает весь возможный спектр значений данной физической величины.

Рассмотрим физическую величину \mathcal{F} , ей в соответствие поставлен оператор $\hat{\mathcal{F}}$. Будем решать задачу на собственные функции и собственное значение данного оператора:

$$\hat{\mathcal{F}}\psi = \lambda\psi \quad (4.13)$$

Предположим, что набор собственных значений дискретный. В качестве решения мы получим набор собственных функций $\{\psi_n\}$ и набор собственных значений $\{\lambda_n\}$. Это означает, что в состоянии ψ_n физическая величина $\mathcal{F} = \lambda_n$. Более того, $\{\psi_n\}$ является ортогональным нормированным базисом, который можно использовать для разложения других состояний, которые не являются собственными функциями данного оператора.

Пусть нам задана функция $\Phi(\vec{r})$, и спрашивается, какие значения физической величины \mathcal{F} могут быть измерены в этом состоянии. Во-первых, мы проверяем, не является ли заданное состояние собственной функцией оператора $\hat{\mathcal{F}}$:

$$\hat{\mathcal{F}}\Phi \sim \Phi \quad (4.14)$$

Если да, то мы сразу находим собственное значение и, соответственно, физическую величину. Если нет, то заданное состояние нужно разложить по собственным состояниям данного оператора:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum C_n \psi_n \quad (4.15)$$

Физический смысл такого разложения заключается в том, что система, которая находится в состоянии $\Phi(\vec{r})$, может быть обнаружена в состоянии ψ_n с вероятностью

$$W_n = |C_n|^2 \quad (4.16)$$

Пусть, для примера, у нас получилось всего два собственных состояния для нашей физической величины \mathcal{F} , тогда

$$\Phi(\vec{r}) = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \quad (4.17)$$

Таким образом, с вероятностью $W_1 = |C_1|^2$ систему можно обнаружить в состоянии ψ_1 , при этом физическая величина будет принимать значение $\mathcal{F} = \lambda_1$, и с вероятностью $W_2 = |C_2|^2$ систему можно обнаружить в состоянии ψ_2 , при этом физическая величина будет принимать значение $\mathcal{F} = \lambda_2$. Коэффициенты C_n называются амплитудами вероятности.

Среднее значение. Дисперсия

Пусть задано состояние $\Phi(\vec{r})$, по определению среднее значение для физической величины \mathcal{F} в данном состоянии определяется по формуле:

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \int \Phi^*(\vec{r})(\hat{\mathcal{F}}\Phi)d\vec{r} \quad (4.18)$$

Если функция $\Phi(\vec{r})$ представлена в виде разложения (4.17), то

$$\langle \mathcal{F} \rangle = |C_1|^2\lambda_1 + |C_2|^2\lambda_2 \quad (4.19)$$

Дисперсия физической величины по определению равна

$$D_{\mathcal{F}} = \langle (\mathcal{F} - \langle \mathcal{F} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{F}^2 - 2\mathcal{F}\langle \mathcal{F} \rangle + \langle \mathcal{F} \rangle^2 \rangle = \langle \mathcal{F}^2 \rangle - \langle \mathcal{F} \rangle^2 \quad (4.20)$$

Примеры

1) Найдём собственные функции и собственные значения оператора импульса в одномерном случае:

$$\hat{p}_x\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \lambda\psi \quad (4.21)$$

Решением уравнения (4.21) является функция

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}\lambda x} \quad (4.22)$$

То есть мы можем написать волновую функцию для частицы с конкретным импульсом p в одномерном случае:

$$\psi_p = Ae^{\frac{i}{\hbar}px} \quad (4.23)$$

Мы не получили никаких ограничений на число λ при решении задачи, поэтому p – любое число. Коэффициент A в формуле (4.23) найдем из условия нормировки:

$$\langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle = \delta(p - p') \Rightarrow \quad (4.24)$$

$$\int \psi_p^* \psi_{p'} d\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 e^{\frac{i}{\hbar}(p'-p)x} dx = |A|^2 2\pi\hbar \delta(p - p') = \delta(p - p') \Rightarrow \quad (4.25)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (4.26)$$

При вычислении интеграла (4.25) мы использовали следующую формулу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha x} dx = 2\pi\delta(\alpha) \quad (4.27)$$

Физический смысл решения (4.23) – плоская волна. Найдем плотность вероятности состояния ψ_p :

$$\rho(x) = |\psi_p|^2 = |A|^2 \quad (4.28)$$

Это означает, что мы можем равновероятно обнаружить такую частицу в любой точке пространства. Поскольку импульс определен точно, и неопределенность по импульсу равна нулю $\Delta p \equiv 0$, то, естественно, из соотношения неопределенности следует, что координата не определена $\Delta x \rightarrow \infty$.

2) Найдем собственные функции и собственные значения оператора гамильтониана свободной частицы в одномерном случае:

$$\hat{H}_{\text{св.част}}^{1D} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{U}, U \equiv 0; \quad (4.29)$$

$$\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \psi = E\psi \Rightarrow \quad (4.30)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \Rightarrow \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0, \quad (4.32)$$

где $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Решением уравнения (4.32) является функция:

$$\psi = A \cos kx + B \sin kx \quad (4.33)$$

Ограничение на собственные значения: $E > 0$. Состояние с конкретным значением энергии может быть записано в виде:

$$\psi_E = A \cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right) + B \sin\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x\right) \quad (4.34)$$

Выберем состояние вида

$$\psi_{E_0} = A \cos\left(\sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}} x\right) \quad (4.35)$$

В этом состоянии мы можем измерить только одно значение энергии частицы, равное E_0 . Среднее значение энергии в этом состоянии $\langle E \rangle = E_0$, и дисперсия равна нулю $D_E = 0$. Посмотрим, какие значения координаты возможны у частицы в состоянии ψ_{E_0} , для этого посчитаем плотность вероятности:

$$\rho(x) = |\psi_{E_0}|^2 = A^2 \cos^2\left(\sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}} x\right) \quad (4.36)$$

Мы не можем обнаружить частицу в тех точках, где плотность вероятности равна нулю, т.е. где выполняется условие

$$\cos^2 \left(\sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}} x \right) = 0 \quad (4.37)$$

Посмотрим теперь, какие значения импульса p_x возможны у частицы в состоянии ψ_{E_0} . Для этого разложим функцию (4.35) по собственным функциям оператора импульса, используя формулу Эйлера:

$$\psi_{E_0} = \frac{A}{2} \left(e^{i\sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}}x} + e^{-i\sqrt{\frac{2mE_0}{\hbar^2}}x} \right) \quad (4.38)$$

Мы получили два возможных значения импульса частицы $p_x = \pm\sqrt{2mE_0}$. Таким образом, мы рассматриваем состояние с определённым значением энергии, но не с определённым значением импульса. Вообще говоря, вместо (4.34) мы можем использовать решение в виде экспонент:

$$\psi_E = \tilde{A}e^{ikx} + \tilde{B}e^{-ikx} \quad (4.39)$$

Выберем состояние вида

$$\psi_E = \tilde{A}e^{ikx} \quad (4.40)$$

Данная функция является и собственной функцией оператора энергии и собственной функции оператора импульса, при этом импульс принимает значение $p_x = \hbar k = \sqrt{2mE_0}$. Возникает вопрос, можно ли заранее понять, есть ли у двух операторов общий набор собственных состояний.

Коммутаторы

Пусть у нас есть две физических величины A и B , которым в соответствие поставлены операторы:

$$A \rightarrow \hat{A} \quad (4.41)$$

$$B \rightarrow \hat{B} \quad (4.42)$$

По определению коммутатором двух операторов \hat{A} и \hat{B} называется оператор

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (4.43)$$

- 1) Если $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, то не существует квантовых состояний, в которых и A , и B принимали бы точные значения. Это означает, что у соответствующих операторов нет одинакового набора собственных функций.
- 2) Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, то можно найти общий базис собственных функций.

Вычислим коммутатор $[\hat{p}_x, \hat{x}]$:

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) - \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi - x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \psi(x) \Rightarrow \quad (4.44)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} \quad (4.45)$$

То есть не существует квантовых состояний, в которых и координата, и импульс принимали бы точные значения. Для случая $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ можем записать соотношение:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (4.46)$$

В частности для координаты и импульса получим

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \frac{\hbar}{i} \right| = \frac{\hbar}{2} \quad (4.47)$$

Вычислим коммутатор $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \neq 0 \quad (4.48)$$

Мы видим, что нет таких состояний, в которых бы все компоненты момента импульса принимали точное значение. Найдём собственные функции и собственные значения оператора момента импульса \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = \lambda \psi \quad (4.49)$$

В данном случае речь может идти о системе жесткого ротатора (рис. 4.1).

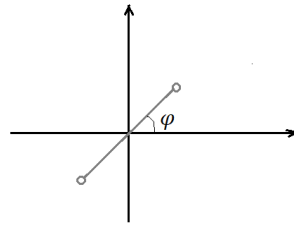


Рис. 4.1. Жесткий ротатор.

Решением уравнения (4.49) является функция

$$\psi = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi} \quad (4.50)$$

Кроме того должно быть выполнено условие периодичности:

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow \quad (4.51)$$

$$A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda \varphi} = A e^{\frac{i}{\hbar} \lambda (\varphi + 2\pi)} \Rightarrow \quad (4.52)$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} 2\pi \lambda} = 1 = e^{i 2\pi n} \Rightarrow \quad (4.53)$$

$$L_z = \lambda = n\hbar \quad (4.54)$$

Мы нашли собственные значения, подставив λ в $\psi(\varphi)$, получим собственные функции оператора \hat{L}_z :

$$\psi_n = A e^{in\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \quad (4.55)$$

Рассмотрим для примера систему ротатора, волновая функция которого задана в виде:

$$\psi_{in} = B(1 - \cos \varphi) \quad (4.56)$$

Найдем значения L_z , которые могут быть измерены в этом состоянии. Видно, что состояние ψ_{in} не является собственной функцией оператора \hat{L}_z , значит, его нужно разложить по базису собственных функций (4.55):

$$\psi_{in} = B\sqrt{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} - \frac{1}{2} \frac{e^{i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} - \frac{1}{2} \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right) = B\sqrt{2\pi} \left(\psi_{n=0} - \frac{1}{2} \psi_{n=1} - \frac{1}{2} \psi_{n=-1} \right) \quad (4.57)$$

Мы получили суперпозицию трех состояний с $L_z = 0, \pm\hbar$. Мы можем представить разложение (4.57) в виде

$$\psi_{in} = C_0\psi_0 + C_1\psi_1 + C_{-1}\psi_{-1}, \quad (4.58)$$

где $C_0 = B\sqrt{2\pi}, C_1 = C_{-1} = -\frac{B\sqrt{2\pi}}{2}$. Вероятность каждого из трех состояний равна $W_n = |C_n|^2$. Таким образом, если $W_1 = W_{-1} = x$, то $W_0 = 4x$. Сумма всех трех вероятностей должна быть равна единице:

$$W_0 + W_1 + W_{-1} = 1 \Rightarrow \quad (4.59)$$

$$6x = 1 \Rightarrow x = \frac{1}{6} \Rightarrow \quad (4.60)$$

$$W_1 = W_{-1} = \frac{1}{6}, W_0 = \frac{2}{3} \quad (4.61)$$

Среднее значение:

$$\langle L_z \rangle = \int_0^{2\pi} \psi_{in}^* (\hat{L}_z \psi_{in}) d\varphi = \sum_i W_i L_{zi} = 0 \quad (4.62)$$

Дисперсия:

$$D_{L_z} = \langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2 = \langle L_z^2 \rangle = \sum_i W_i L_{zi}^2 = \frac{1}{6} \hbar^2 2 = \frac{\hbar^2}{3} \quad (4.63)$$

Характерный разброс:

$$\Delta L_z = \sqrt{D_{L_z}} = \frac{\hbar}{\sqrt{3}} \quad (4.64)$$

Ответим на вопрос о том, какие значения угла φ могут быть измерены в этом случае. Запишем выражение для плотности вероятности (рис.4.2):

$$\rho(\varphi) = |\psi_{in}|^2 = |B|^2 (1 - \cos \varphi)^2 \quad (4.65)$$

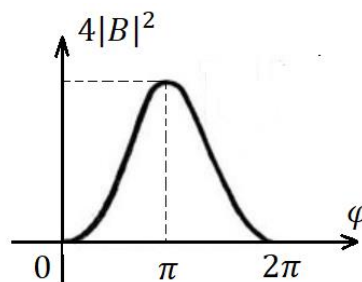


Рис. 4.2. График плотности вероятности в зависимости от угла.

Стационарные состояния свободного ротатора на плоскости

Мы должны решить задачу на собственные функции оператора Гамильтона:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.66)$$

В данном случае гамильтониан достаточно простой, в качестве энергии выступает только энергия вращения:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I} \Rightarrow \quad (4.67)$$

$$\frac{\hat{L}_x^2}{2I} \psi = E\psi \quad (4.68)$$

Мы уже нашли собственные функции для оператора \hat{L}_z . Поскольку коммутатор

$$[\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (4.69)$$

можно найти общий базис собственных состояний для данных операторов. Более того, для оператора \hat{L}_x^2 мы можем выбрать тот же базис собственных состояний, что и у оператора \hat{L}_z :

$$\psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \quad (4.70)$$

Энергии будут равны

$$E_n(\varphi) = \frac{\hbar^2}{2I} n^2 = Bn^2, \quad (4.71)$$

где B – вращательная постоянная. Мы получили очень важный результат, который заключается в том, что энергия тоже квантуется. Такой спектр энергии он имеет место, например, для бесконечно глубокой потенциальной ямы. Это чисто квантовый эффект, потому что в классической физике энергия ротатора принимает любые не отрицательные значения.

Если мы снова будем рассматривать состояние

$$\psi_{in} = B(1 - \cos \varphi) = C_0\psi_0 + C_1\psi_1 + C_{-1}\psi_{-1}, \quad (4.72)$$

но теперь будем искать возможные значения энергии E , то в таком случае с вероятностью $W_0 = \frac{2}{3}$ мы получим энергию $E = 0$ и с вероятностью $W = \frac{1}{3}$ энергию $E = B$.

Анализ состояния свободного электрона

Давайте проанализируем состояние свободного электрона, которое не является собственной функцией ни для оператора энергии, ни для оператора импульса. Волновая функция имеет следующий вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2a^2} e^{i\hbar p_0 x} \quad (4.73)$$

Заметим, что плотность вероятности никак не зависит от p_0 :

$$\rho(x) = |\psi|^2 = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-x^2/a^2} \quad (4.74)$$

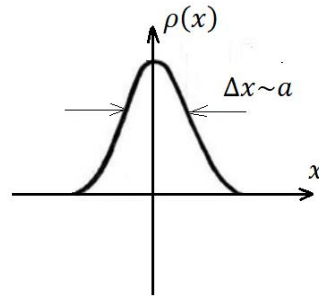


Рис. 4.3. График плотности вероятности в зависимости от координаты для свободного электрона.

Таким образом, могут быть измерены любые значения координаты, но с наибольшей вероятностью в интервале $\Delta x \sim a$.

Среднее значение координаты:

$$\langle x \rangle = 0 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 x dx = 0 \quad (4.75)$$

Среднее значение импульса:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-\frac{x}{a^2} \psi + \frac{i}{\hbar} p_0 \psi \right) dx = p_0 \quad (4.76)$$

Дисперсия координаты:

$$\begin{aligned} D_x = \langle x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x^2 \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) x^2 dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a^2} x^2 dx \\ &= \left[\frac{x^2}{a^2} = \xi, \quad 2x dx = a^2 d\xi \right] = \frac{2}{a\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi} \frac{a^2}{2} d\xi a\sqrt{\xi} = \frac{a^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi} \sqrt{\xi} d\xi = \frac{a^2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \\ &= \frac{a^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{a^2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{a^2}{2} \end{aligned} \quad (4.77)$$

Дисперсия импульса:

$$D_p = \langle p^2 \rangle - p_0^2 = \frac{\hbar^2}{2a^2}, \quad (4.78)$$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (-\hbar^2) \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(-\frac{x}{a^2} + \frac{i}{\hbar} p_0 \right) \psi \right) dx \\ &= (-\hbar^2) \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(-\frac{1}{a^2} \right) \psi dx + (-\hbar^2) \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left(\frac{x^2}{a^4} - \frac{p_0^2}{\hbar^2} - \frac{2ip_0 x}{\hbar a^2} \right) \psi dx \\ &= \frac{\hbar^2}{a^2} + p_0^2 - \frac{\hbar^2}{a^4} \frac{a^2}{2} = \frac{\hbar^2}{2a^2} + p_0^2 \end{aligned} \quad (4.79)$$

Имеет место квантово-механическое соотношение для дисперсий:

$$D_p D_x = \frac{\hbar^2}{4} \quad (4.80)$$

Ответим на вопрос, какие значения импульса могут быть измерены у частицы в состоянии (4.73). Используя преобразование Фурье, получим

$$\psi(x) = \int C(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \quad (4.73)$$

Плотность вероятности импульсного распределения может быть определена по формуле:

$$W(p) = |C(p)|^2 \sim e^{-\frac{(p-p_0)^2 a^2}{\hbar^2}} \quad (4.74)$$

Характерный разброс $\Delta p \sim \frac{\hbar}{a}$.

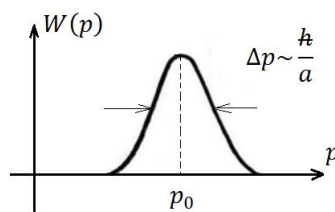


Рис. 4.4. График плотности вероятности импульсного распределения для свободного электрона.

Лекция 5. Стационарные состояния в одномерных потенциальных ямах

Бесконечно глубокая симметричная потенциальная яма

Стационарные состояния – это состояния, в которых энергия точно определена. Мы будем искать набор собственных функций $\{\psi_n\}$ и соответствующий ему набор собственных значений энергии $\{E_n\}$. Они понадобятся нам для анализа динамики квантовой системы.

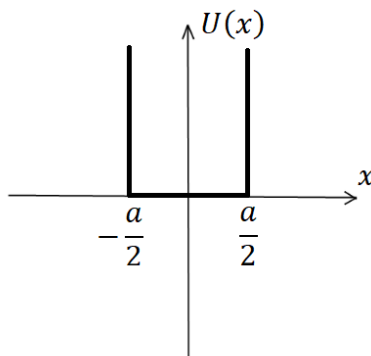


Рис. 5.1. Одномерная бесконечно глубокая симметричная потенциальная яма. Рассмотрим одномерную бесконечно глубокую симметричную потенциальную яму (рис. 5.1):

$$U = \begin{cases} 0, & |x| < \frac{a}{2} \\ \infty, & |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (5.1)$$

Мы будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \quad (5.2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \Rightarrow \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi = 0, \quad (5.4)$$

где $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Решением уравнения (5.4) является функция:

$$\psi = A \cos kx + B \sin kx \quad (5.5)$$

Запишем граничное условие:

$$\psi \left(x = \pm \frac{a}{2} \right) = 0 \Rightarrow \quad (5.6)$$

$$\begin{cases} A \cos \frac{ka}{2} + B \sin \frac{ka}{2} = 0 \\ A \cos \frac{ka}{2} - B \sin \frac{ka}{2} = 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

Совместное выполнение уравнений (5.7) возможно только в том случае, когда определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \cos \frac{ka}{2} & \sin \frac{ka}{2} \\ \cos \frac{ka}{2} & -\sin \frac{ka}{2} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad (5.8)$$

$$-\sin ka = 0 \Rightarrow \quad (5.9)$$

$$k_n = \frac{\pi n}{a} \quad (5.10)$$

Возникает дискретный набор значений k_n , следовательно, энергия тоже принимает дискретный набор значений

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (5.11)$$

Теперь найдем собственные функции ψ_n . При $n = 0$ имеем $k_{n=0} = 0$, условия (5.7) выполняются только при $A = 0$, следовательно,

$$\psi_{n=0} = B \sin kx = B \sin(0 \cdot x) \equiv 0 \quad (5.12)$$

Это значит, что состояния с $n = 0$ не существует. Рассмотрим нечетные значения $n = 1, 3, 5, \dots$, тогда аргумент будет равен

$$\frac{k_n a}{2} = \frac{\pi n_{\text{неч}}}{2} \quad (5.13)$$

В условиях (5.7) $\cos \frac{k_n a}{2} = 0$, следовательно, они выполняются только при $B = 0$. В таком случае

$$\psi_{n_{\text{неч}}} = A \cos\left(\frac{\pi n_{\text{неч}}}{a} x\right) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi n_{\text{неч}}}{a} x\right) \quad (5.14)$$

Константу A мы нашли из условия нормировки:

$$\int_{-a/2}^{a/2} |A|^2 \cos^2\left(\frac{\pi n_{\text{неч}}}{a} x\right) dx = \int_{-a/2}^{a/2} |A|^2 \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi n_{\text{неч}}}{a} x\right)\right) dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1 \Rightarrow \quad (5.15)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (5.16)$$

Рассмотрим четные значения $n = 2, 4, 6, \dots$, тогда аргумент будет равен

$$\frac{k_n a}{2} = \frac{\pi n_{\text{чет}}}{2} \quad (5.17)$$

В условиях (5.7) $\sin \frac{k_n a}{2} = 0$, следовательно, они выполняются только при $A = 0$. В таком случае

$$\psi_{n_{\text{чет}}} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n_{\text{чет}}}{a} x\right) \quad (5.18)$$

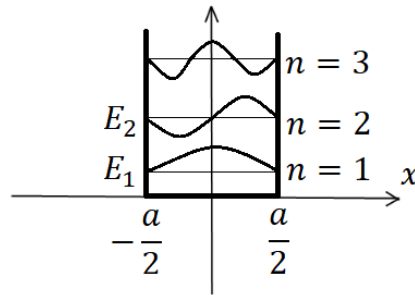


Рис. 5.2. Графики волновых функций.

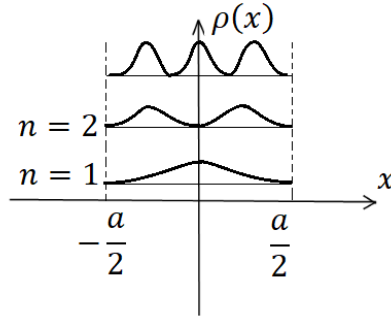


Рис. 5.3. Графики плотностей вероятности.

Изобразим полученные волновые функции (рис. 5.2). Каждое состояние характеризуется определенной чётностью. Для плотности вероятности $\rho = |\psi_n|^2$ получим графики, изображенные на рис. 5.3. Вычислим для примера вероятность нахождения частицы в состоянии $n = 2$ в интервале $[-\frac{a}{4}, 0]$:

$$W_{n=2}^{[-\frac{a}{4}, 0]} = \frac{1}{4} \quad (5.19)$$

Следует отметить, что в литературе можно часто встретить такие выражения, что состояние с $n = 1$ составляет пол волны, состояние с $n = 2$ – целая волна и т.д., надо помнить, что k_n , на самом деле, не несет такого физического смысла, как волновой вектор, потому что в областях за пределами ямы функции равны нулю (рис. 5.4).

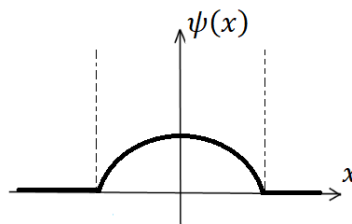


Рис. 5.4. График волновой функции $\psi_{n=1}$.

Ответим на вопрос о том, какие значения импульса могут быть обнаружены у такой частицы. Разложим волновую функцию $\psi_{n=1}$ на экспоненты по формуле Эйлера, полученное выражение соотнесем с собственными функциями оператора импульса:

$$\psi_{n=1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{\pi x}{a} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{a}} \left(e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}} \right) \quad (5.20)$$

Вспомянув вид собственных функций оператора импульса

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}, \quad (5.21)$$

мы могли бы написать два возможных значения импульса $\pm \frac{\pi\hbar}{a}$, но, на самом деле, это не так $p \neq \pm \frac{\pi\hbar}{a}$, и задача гораздо сложнее. Более аккуратное грамотное рассмотрение данной задачи заключается в следующем. Представим нашу функцию как суперпозицию всех возможных состояний с конкретным значением импульса:

$$\psi_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(p) \psi_p dp, \quad (5.22)$$

$$C(p) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} dx \quad (5.23)$$

Используя (5.23), мы можем найти амплитуду вероятности распределения по импульсам, и видно, что возможны все значения импульса с различными амплитудами:

$$\begin{aligned} C(p) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-a/2}^{a/2} \psi_1(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} dx \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left\{ \int_{-a/2}^{a/2} e^{i\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)x} dx + \int_{-a/2}^{a/2} e^{-i\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)x} dx \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left\{ \frac{e^{i\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}} - e^{-i\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}}}{i\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)} + \frac{e^{-i\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}} - e^{i\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}}}{-i\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)} \right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{16\pi^3 a \hbar}} \left\{ \frac{\sin\left(\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}\right)}{\left(\frac{\pi}{a} - \frac{p}{\hbar}\right)} + \frac{\sin\left(\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)\frac{a}{2}\right)}{\left(\frac{\pi}{a} + \frac{p}{\hbar}\right)} \right\} = \frac{\cos \frac{pa}{2\hbar}}{\sqrt{16\pi^3 a \hbar}} \frac{2\pi}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}} \quad (5.24) \end{aligned}$$

Обратим внимание на наличие двух особых точек $p = \pm \frac{\pi\hbar}{a}$. Можно заметить, что значение амплитуды в точке $p = 0$ оказывается больше, чем в этих особых точках. Плотность вероятности импульсного распределения частицы будет равна

$$W(p) = |C(p)|^2 \sim \frac{\cos^2\left(\frac{pa}{2\hbar}\right)}{\left(\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}\right)^2} \quad (5.25)$$

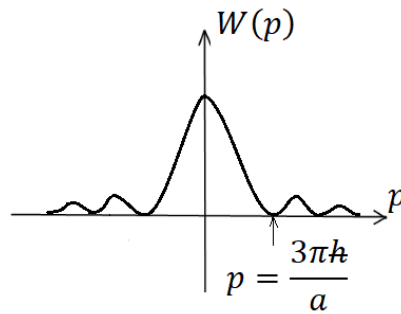


Рис. 5.5. График плотности вероятности импульсного распределения частицы.

Симметричная потенциальная яма конечной глубины

Рассмотрим симметричную потенциальную яму конечной глубины (рис. 5.6).

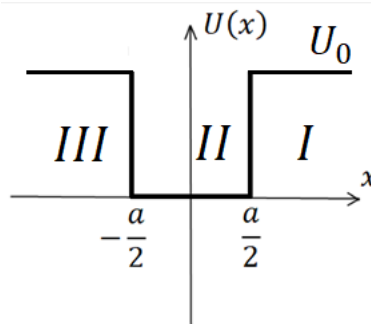


Рис. 5.6. Симметричная потенциальная яма конечной глубины.

Поскольку потенциальная энергия задана кусочно-непрерывно, будем решать стационарное уравнение Шредингера отдельно в разных областях. Мы будем рассматривать состояния внутри ямы, то есть состояния с энергией $E < U_0$. Состояния внутри ямы имеют дискретный спектр, состояния вне ямы имеют непрерывный спектр. В первой области получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U_0 \psi = E \psi \Rightarrow \tag{5.26}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi = 0 \tag{5.27}$$

Решением уравнения (5.27) является функция:

$$\psi_I(x) = A e^{-\kappa x} + B e^{\kappa x} = A e^{-\kappa x}, \tag{5.28}$$

где $\kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \geq 0$. Константа $B = 0$, поскольку с точки зрения физики волновая функция должна быть ограничена. Во второй области уравнение принимает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \Rightarrow \tag{5.29}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \tag{5.30}$$

Решением уравнения (5.30) является функция:

$$\psi_{II}(x) = B \cos kx + C \sin kx, \quad (5.31)$$

где $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. В третьей области решение получается аналогично первой области:

$$\psi_{III}(x) = D e^{-\kappa x} + F e^{\kappa x} = F e^{\kappa x}, \quad (5.32)$$

Константа $D = 0$, поскольку с точки зрения физики волновая функция должна быть ограничена при $x \rightarrow -\infty$.

Поскольку потенциал симметричный, искомые стационарные состояния будут характеризоваться определенной четностью относительно замены $x \rightarrow (-x)$. Сформируем чётное и нечетное решения:

$$\psi_{\text{чет}}(x) = \begin{cases} I, A e^{-\kappa x} \\ II, B \cos kx, \\ III, A e^{\kappa x} \end{cases} \quad (5.33)$$

$$\psi_{\text{неч}}(x) = \begin{cases} I, A e^{-\kappa x} \\ II, C \sin kx \\ III, -A e^{\kappa x} \end{cases} \quad (5.34)$$

Поскольку плотность вероятности и поток вероятности должны быть непрерывны, потребуем непрерывность волновых функций (5.33), (5.34) и их производных в точках $x = \pm \frac{a}{2}$. Для четных функций получим условия:

$$A e^{-\kappa a/2} = B \cos \frac{ka}{2}, \quad (5.35)$$

$$-\kappa A e^{-\kappa a/2} = -kB \sin \frac{ka}{2} \quad (5.36)$$

Поделив (5.35) на (5.36), получим

$$k \operatorname{tg} \frac{ka}{2} = \kappa \quad (5.37)$$

Для нечетных функций соответствующие условия принимают вид:

$$A e^{-\kappa a/2} = C \sin \frac{ka}{2}, \quad (5.38)$$

$$-\kappa A e^{-\kappa a/2} = -kC \cos \frac{ka}{2} \quad (5.39)$$

Поделив (5.38) на (5.39), получим

$$-k \operatorname{ctg} \frac{ka}{2} = \kappa \quad (5.40)$$

Уравнения (5.37) и (5.40) дадут нам дискретные значения k , которые покажут, какие значения энергии частицы возможны. Данные уравнения удобно решать графически. Введем обозначения $y_1(k) = k \operatorname{tg} \frac{ka}{2}$, $y_2(k) = -k \operatorname{ctg} \frac{ka}{2}$ и аналогично будем рассматривать функцию $\kappa(k) = \sqrt{R^2 - k^2}$, где $R^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2}$. Построим графики этих трех функций, абсциссы точек пересечения дадут нам искомые значения k (рис. 5.7).

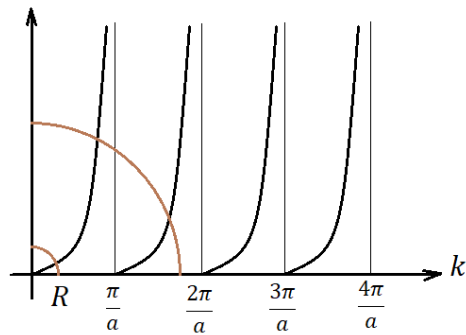


Рис. 5.7. Графическое решение уравнений на поиск k .

График функции $\chi(k)$ представляет собой четверть окружности радиуса R . Если значение U_0 мало настолько, что $R < \frac{\pi}{a}$, мы имеем единственное возможное значение k и, следовательно, всего один уровень энергии в яме, который расположен достаточно близко к U_0 . Если мы увеличиваем U_0 настолько, что $\frac{\pi}{a} < R < \frac{2\pi}{a}$, возникает уже два решения. Критерием глубокой ямы, т.е. когда состояний много, является условие

$$R \gg \frac{\pi}{a} \Rightarrow \quad (5.41)$$

$$\frac{U_0}{\hbar^2/2ma^2} \gg \pi^2 \quad (5.42)$$

Величина $\hbar^2/2ma^2$ является неопределённостью кинетической энергии, которая возникает у частицы, локализованной в характерном размере a . Таким образом, каким бы ни было соотношение U_0 и a , в одномерном случае в потенциальной яме всегда есть хотя бы один уровень. Позднее мы увидим, что в трёхмерном случае можно сделать яму достаточно узкой или неглубокой настолько, что не будет существовать ни одного связанного состояния.

Заметим, что при $R \gg \frac{\pi}{a}$ нижние состояния не чувствуют наличия конечной глубины ямы и имеют значения очень близкие к тем энергиям, которые наблюдались в случае бесконечно глубокой ямы.

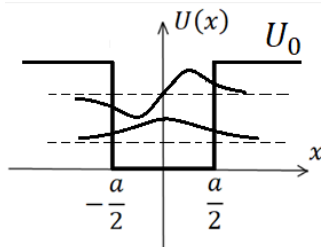


Рис. 5.8. Графики собственных функций частицы в потенциальной яме конечной глубины.

Мы нашли собственные значения энергии, нам осталось найти собственные функции (рис. 5.8). Заметим, что существует ненулевая вероятность обнаружить частицу в области, где ее энергия меньше, чем потенциал U_0 , т.е. в классически

запрещенной зоне. Число дискретных уровней в симметричной потенциальной яме конечной глубины конечно:

$$N = \left[\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2} / \frac{\pi}{a}} \right] + 1 \quad (5.43)$$



Лекция 6. Потенциальная ступенька и барьер конечной ширины

Плотность потока вероятности

Для того, чтобы непосредственно перейти к туннельному эффекту, нам потребуется такая характеристика, как плотность потока вероятности. Запишем нестационарное уравнение Шредингера в общем виде и аналогичное уравнение для комплексно-сопряженной функции:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \Rightarrow \quad (6.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi + U_0 \psi, \quad (6.2)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi^* + U_0 \psi^* \quad (6.3)$$

Умножим первое уравнение ψ^* , второе – на ψ и вычтем одно из другого:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (|\psi|^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \vec{\nabla}^2 \psi - \psi \vec{\nabla}^2 \psi^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \Rightarrow \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0, \quad (6.5)$$

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (6.6)$$

Мы получили уравнение непрерывности (6.5) и выражение для плотности потока вероятности (6.6). Посчитаем плотность потока вероятности, например, для плоской волны в одномерном случае:

$$\psi = A e^{ikx}, \quad (6.7)$$

$$j = \frac{\hbar}{2mi} (A^* e^{-ikx} (ik) A e^{ikx} - A e^{ikx} (-ik) A^* e^{-ikx}) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 = \frac{p}{m} |A|^2 \quad (6.8)$$

Отсюда возникает несколько способов нормировки плоской волны.

а) Мы уже говорили об обобщенной нормировке состояния с конкретным значением импульса:

$$\psi_p = A e^{\frac{i}{\hbar} p x}, \quad (6.9)$$

$$\langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle = \delta(p - p') \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (6.10)$$

б) Вторая нормировка проистекает из физического смысла (6.8). В классическом случае поток частиц пропорционален концентрации частиц, умноженной на скорость:

$$j_{\text{кл}} \sim n v \quad (6.11)$$

Таким образом, $|A|^2$ в каком-то смысле является характеристикой плотности числа частиц. Можем положить $A = 1$, считая, что мы рассматриваем единичный поток частиц.

с) Или же можем положить $j = 1$, тогда коэффициент $A = \sqrt{\frac{m}{p}}$, что наиболее удобно в задачах рассеяния.

Потенциальная ступень. Энергия частицы меньше высоты ступени

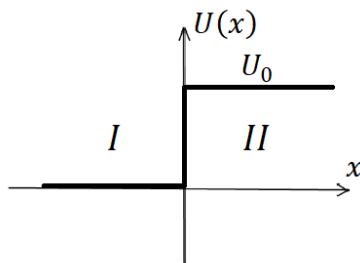


Рис. 6.1. Потенциальная ступень.

В случае потенциальной ступени потенциал имеет вид, изображенный на рис. 6.1. Мы будем искать стационарные состояния для данного потенциального профиля. Результат будет зависеть от того, превосходит ли энергия частиц потенциал U_0 . Сначала рассмотрим ситуацию, когда энергия частицы $0 < E < U_0$. Запишем стационарное уравнение Шредингера для разных областей. В первой области получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \Rightarrow \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.13)$$

Решением уравнения (6.13) является функция:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (6.14)$$

где $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Первое слагаемое в (6.14) называется падающей волной, а второе – отраженной волной. Можно переформулировать задачу так, что поток частиц энергии E падает на заданный потенциальный профиль, требуется найти волновую функцию и значение коэффициента отражения. По определению коэффициент отражения равен отношению потоков вероятности отражённой волны и падающей волны:

$$R = \left| \frac{j_{\text{отр}}}{j_{\text{пад}}} \right| = \frac{|B|^2 k}{|A|^2 k} = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (6.15)$$

По аналогии коэффициент прохождения будет определяться по формуле:

$$T = \left| \frac{j_{\text{прош}}}{j_{\text{пад}}} \right| \quad (6.16)$$

Во второй области получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U_0 \psi = E\psi \Rightarrow \quad (6.17)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.18)$$

Решением уравнения (6.18) является функция:

$$\psi_{II}(x) = C e^{-\kappa x}, \quad (6.19)$$

где $\kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \geq 0$. Поскольку плотность вероятности и поток вероятности должны быть непрерывны, потребуем непрерывность волновых функций $\psi_I(x), \psi_{II}(x)$ и их производных в точке $x = 0$:

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik(A - B) = -\kappa C \end{cases} \quad (6.20)$$

Умножим верхнее уравнение на κ и сложим с нижним:

$$A(\kappa + ik) + B(\kappa - ik) = 0 \Rightarrow \quad (6.21)$$

$$B = -A \frac{(\kappa + ik)}{(\kappa - ik)}, \quad (6.22)$$

$$C = A \left(1 - \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \right) = A \frac{(-2ik)}{\kappa - ik} \quad (6.23)$$

Мы выразили все коэффициенты через A , далее пользуясь одной из трех нормировок мы можем найти точное решение. Найдем коэффициент отражения. Из вида (6.22) заметим, что модуль отношения $\frac{B}{A}$ равен единице, то есть можно представить B в виде комплексного числа:

$$B = A e^{i\varphi} \quad (6.25)$$

В таком случае коэффициент отражения

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1 \quad (6.26)$$

Как и в классической физике, мы получили стопроцентное отражение, однако мы видим, что в области II функция $\psi_{II}(x) \neq 0$. Нарисуем график плотности вероятности во всём пространстве и посмотрим, где можно обнаружить частицу в этом квантовом случае (рис. 6.2). Плотность вероятности в области I может быть вычислена следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_I &= (Ae^{ikx} + Be^{-ikx})(A^*e^{-ikx} + B^*e^{ikx}) = |A|^2 + |B|^2 + AB^*e^{2ikx} + A^*Be^{-2ikx} \\ &= 2|A|^2 + 2\text{Re}\{ |A|^2 e^{2ikx - i\varphi} \} = 2|A|^2(1 + \cos 2kx - \varphi) \end{aligned} \quad (6.27)$$

Плотность вероятности в области II:

$$\rho_{II} = |C|^2 e^{-2\kappa x} \quad (6.28)$$

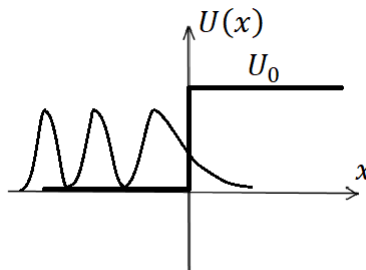


Рис. 6.2. График плотности вероятности в случае потенциальной ступени и $E < U_0$. Мы видим, что, хотя коэффициент отражения равен единице, на самом деле, есть ненулевая вероятность нахождения частицы в классически запрещенной зоне. Вероятность нахождения частицы в классически запрещенной зоне:

$$W_{\text{кл.з.}} = \int_0^{\infty} \rho_{II}(x) dx \neq 0 \quad (6.29)$$

Можно ввести характерную глубину проникновения

$$\delta_{\text{хар}} = \frac{1}{2\kappa} \quad (6.30)$$

Потенциальная ступень. Энергия частицы больше высоты ступени

Теперь рассмотрим ситуацию, когда энергия частицы больше высоты ступени $E > U_0$. Решая стационарное уравнение Шредингера в области I снова получим решение вида:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (6.31)$$

где $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. В области II получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U_0 \psi = E \psi \Rightarrow \quad (6.32)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.33)$$

Решением уравнения (6.33) является функция:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} = Ce^{ik_2x}, \quad (6.34)$$

где $k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$ и $D = 0$, т.к. по физическим соображениям во второй области не может быть отраженной волны. Снова потребуем непрерывность волновых функций $\psi_I(x), \psi_{II}(x)$ и их производных в точке $x = 0$:

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik(A - B) = ik_2C \end{cases} \quad (6.35)$$

Умножим верхнее уравнение на k_2 и из него вычтем нижнее:

$$A(k_2 - k) + B(k_2 + k) = 0 \Rightarrow \quad (6.36)$$

$$B = A \frac{(k - k_2)}{(k + k_2)}, \quad (6.37)$$

$$C = A \left(1 + \frac{k - k_2}{k + k_2} \right) = A \frac{2k}{k + k_2} \quad (6.38)$$

Мы выразили все коэффициенты через A , далее пользуясь одной из трех нормировок мы можем найти точное решение. Найдем коэффициент отражения:

$$R = \left| \frac{j_{\text{отр}}}{j_{\text{пад}}} \right| = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k - k_2}{k + k_2} \right)^2, \quad (6.39)$$

и коэффициент прохождения:

$$T = \left| \frac{j_{\text{прош}}}{j_{\text{пад}}} \right| = \frac{k_2 |C|^2}{k |A|^2} = \frac{4k^2 k_2}{k(k+k_2)^2} = \frac{4kk_2}{(k+k_2)^2} \quad (6.40)$$

Заметим, что выполняется условие

$$R + T = 1 \quad (6.41)$$

В классическом случае все частицы с $E > U_0$ однозначно проходят ступень, в квантовом случае мы имеем особенность в виде ненулевого коэффициента отражения.

Плотность вероятности в области I:

$$\begin{aligned} \rho_I(x) &= (Ae^{ikx} + Be^{-ikx})(A^*e^{-ikx} + B^*e^{ikx}) = |A|^2 + |B|^2 + 2\text{Re}\{AB^*e^{2ikx}\} = \\ &= |A|^2 + |A|^2 R + 2|A|^2 \sqrt{R} \cos 2kx = |A|^2 (1 + R + 2\sqrt{R} \cos 2kx) \end{aligned} \quad (6.42)$$

Плотность вероятности в области II:

$$\rho_{II}(x) = |Ce^{ik_2x}|^2 = |C|^2 \quad (6.43)$$

Заметим, что плотность вероятности ρ_I принимает максимум или минимум в зависимости от координаты:

$$\rho_I^{\text{min}} = |A|^2 (1 - \sqrt{R})^2 > 0, \quad (6.44)$$

$$\rho_I^{\text{max}} = |A|^2 (1 + \sqrt{R})^2 \quad (6.45)$$

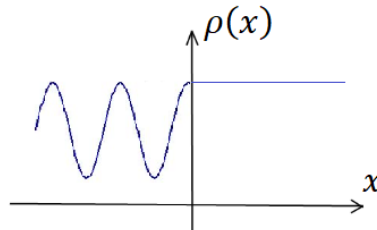


Рис. 6.3. График плотности вероятности в случае потенциальной ступени и $E > U_0$.

Потенциальный барьер конечной ширины. Энергия частицы меньше высоты ступени

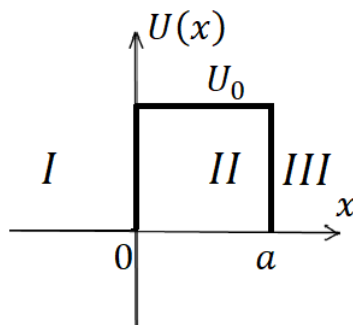


Рис. 6.4. потенциальный барьер конечной ширины.

Рассмотрим потенциальный барьер конечной ширины (рис. 6.4), считая, что энергия частицы $E < U_0$. Запишем стационарное уравнение Шредингера для разных областей. В первой области мы уже знаем решение:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (6.46)$$

где $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Во второй области получим уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U_0 \psi = E \psi \Rightarrow \quad (6.47)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6.48)$$

Решением уравнения (6.33) является функция:

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, \quad (6.49)$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$. В третьей области мы уже знаем решение:

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ikx} + Ee^{-ikx} = Fe^{ikx}, \quad (6.50)$$

где $E = 0$, т.к. по физическим соображениям отраженной волны в данной области быть не может. Потребуем непрерывность волновых функций $\psi_{I,II,III}(x)$ и их производных в точках $x = 0$ и $x = a$:

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ ik(A - B) = -\kappa C + \kappa D \\ Ce^{-\kappa a} + De^{\kappa a} = Fe^{ika} \\ -\kappa Ce^{-\kappa a} + \kappa De^{\kappa a} = ikFe^{ika} \end{cases} \quad (6.51)$$

Решая систему (6.51), мы можем выразить все амплитуды через амплитуду падающей волны и, таким образом, найти волновую функцию. Умножим 3-е уравнение (6.51) на ik из вычтем из него 4-е уравнение:

$$Ce^{-\kappa a}(ik + \kappa) + De^{\kappa a}(ik - \kappa) = 0 \Rightarrow \quad (6.52)$$

$$D = Ce^{-2\kappa a} \frac{(\kappa + ik)}{(\kappa - ik)} \quad (6.53)$$

Далее будем рассматривать приближенный случай при $\kappa a \gg 1$. Тогда

$$|D| \ll |C| \quad (6.54)$$

Из 3-го уравнения (6.51) выразим F :

$$F = e^{-ika} Ce^{-\kappa a} \left(1 + \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \right) = e^{-ika} Ce^{-\kappa a} \frac{2\kappa}{\kappa - ik} \quad (6.55)$$

В первых двух уравнениях (6.51) пренебрежем D и получим систему

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik(A - B) = -\kappa C \end{cases} \quad (6.56)$$

Умножим верхнее уравнение (6.56) на κ и прибавим нижнее:

$$A(\kappa + ik) + B(\kappa - ik) = 0 \Rightarrow \quad (6.57)$$

$$B = -A \frac{(\kappa + ik)}{(\kappa - ik)}, \quad (6.58)$$

$$C = A \left(1 - \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \right) = A \frac{(-2ik)}{\kappa - ik} \quad (6.59)$$

Найдем коэффициент прохождения:

$$T|_{\kappa a \gg 1} = \left| \frac{j_{\text{прош}}}{j_{\text{пад}}} \right| = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2\kappa a} \sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)} a \right\} \quad (6.60)$$

Условие $\kappa a \gg 1$ означает, что ширина барьера много больше характерной глубины проникновения, т.е. $a \gg \frac{1}{\kappa} \sim \delta_{\text{пр}}$. Вероятность частице пройти через барьер в данном случае крайне мала. В общем случае коэффициент прохождения может быть получен в следующем виде:

$$T|_{E < U_0} = \frac{1}{1 + \frac{(\kappa^2 + k^2)^2}{4\kappa^2 k^2} \text{sh}^2 \kappa a} \quad (6.61)$$

При $\kappa a \gg 1$ формула (6.61) переходит в (6.60). Коэффициент прохождения частицы с энергией $E < U_0$ через потенциальный барьер не равен нулю. Эффект проникновения квантовых частиц через классически запрещённую зону называется туннельным эффектом. Заметим, что формула (6.61) никогда не дает $T = 1$.

Пусть коэффициент прохождения равен $T_1 = 10^{-4}$, высота потенциального барьера U_0 , ширина a . Чему будет равен коэффициент прохождения T_2 , если высота барьера осталось той же, а ширина увеличилась в 2 раза. Если представить, что $T_1 = e^{-\eta}$, то $T_2 = e^{-2\eta} = (T_1)^2 = 10^{-8}$.

Потенциальный барьер конечной ширины. Энергия частицы больше высоты ступени

Теперь рассмотрим ситуацию, когда энергия частицы больше высоты барьера $E > U_0$. Решение стационарного уравнения Шредингера в трех областях:

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (6.62)$$

$$\psi_{II}(x) = De^{ik_2x} + Ce^{-ik_2x}, \quad (6.63)$$

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ikx}, \quad (6.64)$$

где $k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}}$. Для того, чтобы получить коэффициент прохождения в этом случае, достаточно в формуле (6.61) заменить $\kappa \rightarrow ik_2$:

$$T|_{E > U_0} = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 - k_2^2)^2}{4k^2 k_2^2} \sin^2 k_2 a} \quad (6.65)$$

Заметим, что при некоторых значениях k_2 добавка в знаменателе равна нулю, и коэффициент прохождения равен единице. Данный эффект носит название резонансного туннелирования или резонанса прозрачности. Резонанс прозрачности происходит при определенных значениях энергии:

$$k_2 = \frac{\pi n}{a} = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}} \quad (6.66)$$

Заметим также, что коэффициент прохождения стремится к единице при $k_2 \sim k$, то есть при $E \gg U_0$.

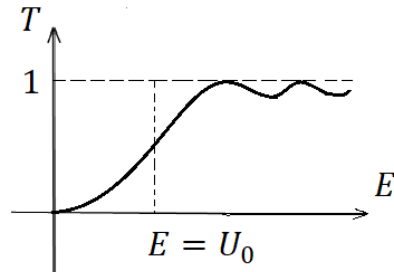


Рис. 6.5. График зависимости коэффициента прохождения от энергии.

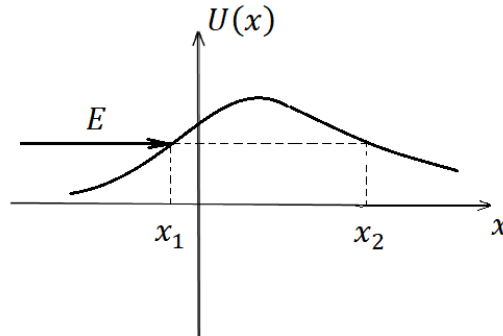


Рис. 6.6. Потенциала произвольной формы.

В случае потенциала произвольной формы задача, вообще говоря, может оказаться достаточно сложной. Если потенциал плавный, можно использовать квазиклассическое приближение, и получить выражение для коэффициента прохождения в форме туннельной экспоненты:

$$T|_{E < U_0} \sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right\} \quad (6.67)$$

Лекция 7. Примеры проявления туннельного эффекта

Туннельный эффект. Барьер конечной ширины

На прошлой лекции мы обсуждали туннельный эффект, который заключается в прохождении квантовой частицы с энергией $E < U_0$ через потенциальный барьер конечной ширины a и высоты U_0 . Соответствующий коэффициент прохождения или прозрачность барьера в пределе $ka \gg 1$ описывается, так называемой, туннельной экспонентой:

$$T|_{ka \gg 1} \sim \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}a\right\} \quad (7.1)$$

Волновая функция в трех областях равна

$$\psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (7.2)$$

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, \quad (7.3)$$

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ikx} \quad (7.4)$$

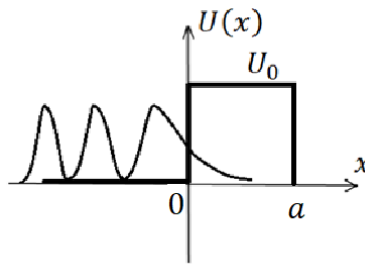


Рис. 7.1. График плотности вероятности в случае потенциального барьера конечной ширины.

Заметим, что $T \ll 1$, но не равен нулю, и коэффициент отражения определяется по формуле

$$R = 1 - T \quad (7.5)$$

В случае потенциального барьера произвольной формы, если прозрачность мала, выражение для коэффициента прохождения можно также представить в форме туннельной экспоненты:

$$T \sim \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m(U(x) - E)}dx\right\} \quad (7.6)$$

Сканирующий туннельный микроскоп

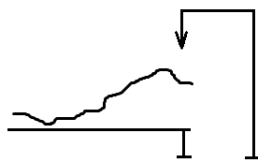


Рис. 7.2. Сканирующий туннельный микроскоп.

Пусть у нас есть некая проводящая плёнка, и мы хотим промерить ее рельеф с помощью специальной иглы (рис. 7.2). Между иглой и поверхностью подадим напряжение. Характерный размер острия иглы порядка 1Å , она может приблизиться к поверхности на расстояние несколько Å . За счёт этого возникает потенциальный барьер конечной ширины для зарядов на поверхности пленки, которые могут участвовать в токе. Возникает туннельный эффект, и потечёт туннельный ток, который определяется вероятностью туннельного эффекта, т.е. прозрачностью данного барьера. Изменение ширины барьера в несколько раз приводит к очень сильному изменению туннельного тока. Сканируя по поверхности, будем фиксировать значения тока и, тем самым, отслеживать ширину барьера. Точность данного метода очень высокая и составляет доли Å .

Автоэлектронная эмиссия

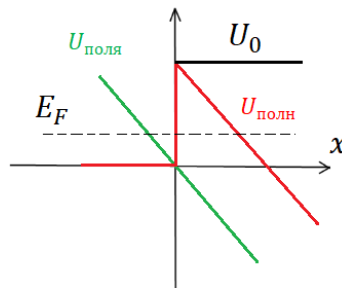


Рис. 7.3. Автоэлектронная эмиссия.

При нормальных условиях электроны в проводнике не могут сразу выйти наружу, их удерживает некий потенциал. Мы знаем, что есть зона проводимости и валентная зона, энергия Ферми разграничивает область занятых мест и область зоны проводимости. Если приложить поле, которое создает потенциальную энергию для электронов

$$U_{\text{поля}} = -e\mathcal{E}x, \quad (7.7)$$

то возникнет суммарный полный потенциал вида:

$$U_{\text{полн}} = U_0 - e\mathcal{E}x \quad (7.8)$$

Становится возможен эффект туннелирования (рис. 7.3). Автоэлектронная эмиссия – это эффект выхода электронов из проводника под действием приложенного постоянного поля. Характерный коэффициент прозрачности полученного барьера равен

$$\begin{aligned} T &\sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U_0 - e\mathcal{E}x - E)} dx \right\} = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{a + bx} dx \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} (\sqrt{a + bx})^3 \frac{2}{3b} \Big|_{x_1}^{x_2} \right\} = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \frac{2}{3} \frac{(-1)}{(-2me\mathcal{E})} (2m(U_0 - E))^{3/2} \right\} \end{aligned}$$

$$= \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2mA}^{3/2}}{3e\mathcal{E}\hbar} \right\} \quad (7.9)$$

где

$$\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ x_2: U_0 - e\mathcal{E}x_2 &= E' \end{aligned} \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} a &= 2m(U_0 - E) \\ b &= -2me\mathcal{E} \end{aligned} \quad (7.11)$$

Мы видим, что прозрачность барьера, т.е. вероятность туннельного эффекта существенно зависит от величины внешнего поля \mathcal{E} .

Ионизация атома постоянным электрическим полем. Вероятность туннелирования

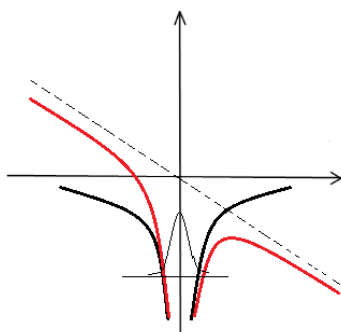


Рис. 7.4. Ионизация атома постоянным электрическим полем.

Рассмотрим атом, потенциал в котором изображен на рис. 7.4, нижнее состояние для электрона характеризуется некой волновой функцией. Электрон не может самопроизвольно выйти из этого состояния, то есть процесс ионизации не происходит. Но если мы приложим постоянное электрическое поле, то полный потенциал будет равен

$$U_{\text{полн}} = U_{\text{ат}} - e\mathcal{E}_0x \quad (7.12)$$

Потенциал начинает деформироваться, снова возникает потенциальный барьер, и возможен эффект туннелирования с вероятностью

$$T \sim \exp \left\{ -\frac{2\mathcal{E}_{\text{ат}}}{3\mathcal{E}_0} \right\}, \quad (7.13)$$

где $\mathcal{E}_{\text{ат}}$ – поле в атоме для нижнего электронного состояния:

$$\mathcal{E}_{\text{ат}} = \frac{e}{a_0^2} \quad (7.14)$$

Из (7.13) видно, что для того, чтобы вероятность ионизации была большой, прикладываемое поле должно быть порядка атомного, т.е. $\mathcal{E}_0 \sim 5 \cdot 10^9 \frac{\text{В}}{\text{см}}$.

Ионизация атома электромагнитным полем

Рассмотрим случай ионизации при переменном поле $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t$. Так как поле осциллирует, канал туннелирования приоткрывается то в одну, то в другую сторону. Если частота ω очень высокая, то переключение наклонов потенциала происходит достаточно быстро, и электрон не успеет протуннелировать, и ионизация по такому механизму не происходит. Туннельный эффект в данном случае возможен при низких частотах

$$\hbar\omega_{нч} \ll I, \quad (7.15)$$

где I – потенциал ионизации. Вероятность ионизации в низкочастотном пределе будет пропорциональна

$$W_{ион} \sim \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2}ml^{3/2}}{3e\mathcal{E}_0\hbar} \right\} \quad (7.16)$$

Различие полупериодов -распада ядер при малых изменениях значения энергии частиц

Другой интересный факт, который объясняется с точки зрения туннельного эффекта, это очень сильное различие полупериодов -распада ядер при условии, что энергии соответствующих α -частиц крайне мало меняются. Для примера рассмотрим две следующие реакции с соответствующими полупериодами распада:



$$T_{1/2} \sim 5 \cdot 10^{10} \text{ с}; \quad (7.18)$$



$$T_{1/2} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ с} \quad (7.20)$$

Кинетическая энергия α -частицы изменяется в пределах $E_\alpha \sim 4 \div 10$ МэВ.

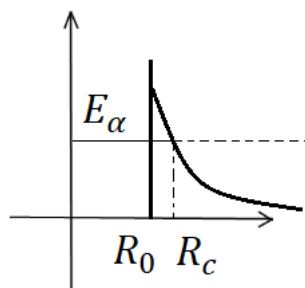


Рис. 7.5. α -распад с точки зрения туннельного эффекта.

Долгое время ученые не могли понять, в чём причина такого большого отличия в полупериодах распада. Анализ -распада можно провести в модели туннелирования, что было предложено Гамовым (рис. 7.5). Пока α -частица находится в ядре, действует сильное взаимодействие, характерный радиус которого порядка ядерных масштабов

$R_0 \sim 10^{-12}$ см. Энергия α -частицы в ядре равна E_α . Как только частица выходит из ядра, на нее начинает действовать кулоновский потенциал остаточного ядра:

$$U_{\text{кул}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} = \frac{2(Z-2)e^2}{r} \quad (7.21)$$

Понятно, что в этом случае у частицы есть возможность протуннелировать.

Запишем закон распада:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \Rightarrow \quad (7.22)$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (7.23)$$

Периодом полураспада называется время, за которое распалась половина атомов, т.е.

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \quad (7.24)$$

$$\lambda T_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow \quad (7.25)$$

$$T_{1/2} \sim \frac{1}{\lambda}, \quad (7.26)$$

где λ – вероятность распада в единицу времени:

$$\lambda = D_{\text{прох}}/\Delta t = \frac{D_{\text{прох}}\sqrt{2E/m}}{R_0} \quad (7.27)$$

$D_{\text{прох}}$ – коэффициент прохождения. Заметим, что если E_α изменяется в разы, то $\sqrt{E_\alpha}$ в формуле (7.27) изменяется максимум в полтора раза, что никак не может объяснить такое большое различие периодов полураспада. Значит, все дело в коэффициенте прохождения, именно им в основном определяется вероятность распада в единицу времени, оценим его:

$$\begin{aligned} D_{\text{прох}} &\sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{R_0}^{R_c} \sqrt{2m \left(\frac{2(Z-2)e^2}{r} - E \right)} dr \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{R_0}^{R_c} \sqrt{2mE \left(\frac{2(Z-2)e^2}{rE} - 1 \right)} dr \right\} = \left[\frac{2(Z-2)e^2}{Er} = \frac{1}{x} \right] \\ &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{R_0/R_c}^1 \sqrt{2mE} \frac{2(Z-2)e^2}{E} \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} (Z-2)e^2 \int_{R_0/R_c}^1 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx \right\} \end{aligned} \quad (7.28)$$

где

$$R_c: E_\alpha = \frac{2(Z-2)e^2}{R_c}, \quad (7.29)$$

Причем $R_0/R_c \ll 1$ в диапазоне энергии -частицы $E_\alpha \sim 4 \div 10$ МэВ. Вычислим интеграл в (7.28):

$$\begin{aligned} \int_{R_0/R_c}^1 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx &= [x = \sin^2 \xi, dx = \cos \xi d\xi] = \int_{\arcsin \sqrt{R_0/R_c}}^{\pi/2} \frac{\cos \xi}{\sin \xi} \cdot 2 \sin \xi \cos \xi d\xi \\ &= \int_{\arcsin \sqrt{R_0/R_c}}^{\pi/2} (1 + \cos 2\xi) d\xi = \frac{\pi}{2} - \arcsin \sqrt{\frac{R_0}{R_c}} + \frac{1}{2} \sin 2\xi \Big|_{\arcsin \sqrt{\frac{R_0}{R_c}}}^{\pi/2} \\ &\cong \frac{\pi}{2} - 2 \arcsin \sqrt{\frac{R_0}{R_c}} = \frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R_0}{R_c}} \end{aligned} \quad (7.30)$$

Подставим (7.30) в (7.28):

$$D_{\text{прох}} \sim \exp \left\{ -\frac{4}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} (Z-2) e^2 \left(\frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R_0}{R_c}} \right) \right\} \quad (7.31)$$

Заметим, что только первое слагаемое в показателе экспоненты (7.31) зависит от энергии -частицы, поскольку во втором слагаемом $\frac{1}{\sqrt{R_c}} \sim \sqrt{E_\alpha}$, и $\sqrt{E_\alpha}$ сокращается.

Пусть зарегистрировано два -распада при энергии α -частиц $E_1 = 4$ МэВ и $E_2 = 8$ МэВ, рассмотрим отношение соответствующих коэффициентов прохождения:

$$\begin{aligned} \frac{D_1}{D_2} &= \exp \left\{ -\frac{4\pi e^2 (Z-2)}{\hbar c} \left(\sqrt{\frac{mc^2}{2E_1}} - \sqrt{\frac{mc^2}{2E_2}} \right) \right\} \cong \exp \left\{ -7 \left(\sqrt{\frac{4 \cdot 10^9}{8 \cdot 10^6}} - \sqrt{\frac{4 \cdot 10^9}{4 \cdot 10^6}} \right) \right\} \\ &\cong \exp \left\{ -7 \left(\frac{30 \cdot 2}{3} - \frac{30}{2} \right) \right\} = e^{-35} \approx 10^{-17} \end{aligned} \quad (7.32)$$

Таким образом, мы видим, что достаточно энергии -частицы измениться в два раза, как соответствующий коэффициент прохождения меняется на 17 порядков. Коэффициент прохождения очень сильно зависит от энергии.

Зонная структура

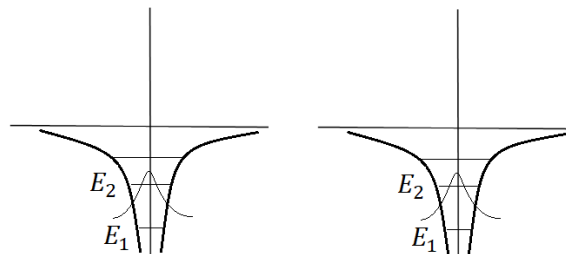


Рис. 7.6. Две потенциальные ямы двух атомов.

Рассмотрим, каким образом туннелирование участвует в формировании зонной структуры. Пусть у нас есть потенциальная яма в атоме, в которой находится электрон (рис. 7.6). Существует набор возможных уровней энергии, самое нижнее состояние имеет энергию E_1 , следующее E_2 и т.д. Пусть у нас есть вторая точно такая же потенциальная яма. Если эти ямы расположены достаточно далеко друг от друга, то они являются изолированными. Но если приблизить их на расстояние порядка 1 нм, то электрон из первой ямы начнет взаимодействовать со второй ямой и наоборот. Будем рассматривать гамильтониан вида

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (7.33)$$

где \hat{H}_0 – гамильтониан для каждого стационарного состояния без учета взаимодействия электрона с соседней ямой, \hat{W} – оператор взаимодействия с соседней ямой. Будем решать задачу

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7.34)$$

Для первой и второй ямы по отдельности имеем

$$\hat{H}_0\varphi_1 = E_1\varphi_1, \quad (7.35)$$

$$\hat{H}_0\phi_1 = E_1\phi_1, \quad (7.36)$$

где единичный индекс отвечает за нижний уровень в каждой яме. Тогда решение уравнения (7.34) можно искать в виде суперпозиции

$$\psi = \alpha\varphi_1 + \beta\phi_1 \quad (7.37)$$

Подставим (7.37) в уравнение (7.34):

$$\alpha\varphi_1 E_1 + \beta\phi_1 E_1 + \alpha\hat{W}\varphi_1 + \beta\hat{W}\phi_1 = \alpha\varphi_1 E + \beta\phi_1 E \quad (7.38)$$

Для оператора взаимодействия можем записать, что

$$W_{11} = W_{22} = 0, W_{12} \neq 0 \quad (7.39)$$

Умножив (7.38) на комплексно сопряженную функцию $\langle\varphi_1|$ и проинтегрировав по пространственным переменным, получим:

$$\alpha E_1 + \beta W_{12} = \alpha E \quad (7.40)$$

Аналогично, умножив (7.38) на комплексно сопряженную функцию $\langle\phi_1|$ и проинтегрировав по пространственным переменным, получим:

$$\beta E_1 + \alpha W_{21} = \beta E \quad (7.41)$$

Совместность полученной системы уравнений (7.40) и (7.41) определяется условием

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & W_{12} \\ W_{21} & E_1 - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad (7.42)$$

$$(E_1 - E)^2 = |W_{12}|^2 \Rightarrow \quad (7.43)$$

$$E = E_1 \pm |W_{12}| \quad (7.44)$$

Таким образом, учитывая взаимосвязь электрона с потенциалом другой ямы, мы получили два уровня энергии вместо одного. Выразим из уравнения (7.40)

$$\beta = \frac{\alpha(E - E_1)}{W_{12}}, \quad (7.45)$$

$W_{12} < 0$. При $E = E_1 + |W_{12}|$ получим

$$\beta = \frac{\alpha |W_{12}|}{W_{12}} = -\alpha, \quad (7.46)$$

$$\psi = \alpha(\varphi_1 - \phi_1) \quad (7.47)$$

При $E = E_1 - |W_{12}|$ получим

$$\beta = \frac{\alpha(-|W_{12}|)}{W_{12}} = \alpha, \quad (7.48)$$

$$\psi = \alpha(\varphi_1 + \phi_1) \quad (7.49)$$

Таким образом, когда мы начинаем приближать ямы друг к другу, то возникает симметричное состояние с пониженной энергией:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \phi_1), \quad (7.50)$$

$$E_s = E_1 - |W_{12}|; \quad (7.51)$$

и антисимметричное состояние с повышенной энергией:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \phi_1), \quad (7.52)$$

$$E_A = E_1 + |W_{12}| \quad (7.53)$$

Происходит расщепление энергии, пропорциональное матричному элементу оператора \hat{W} , который характеризует туннелирование, т.е. пропорционально вероятности туннелирования электрона из одной ямы в другую.

При сближении двух ям вместо одного уровня энергии E_1 возникло два. Если мы возьмем третью яму, появится расщепление на три уровня и т.д. При числе ям $N \rightarrow \infty$ мы получим зону энергии, состоящую из очень близко расщепленных состояний. Зона располагается в окрестности тех энергий, которые характеризуют электрон в уединенной яме, и характерная ширина зоны $\Delta E \sim |W_{12}|$, то есть пропорциональна вероятности туннелирования. Более точно можно написать

$$\Delta E = \hbar \dot{W}_{\text{тун}} \Rightarrow \quad (7.54)$$

$$\Delta E \frac{1}{\dot{W}_{\text{тун}}} \sim \hbar \Rightarrow \quad (7.55)$$

$$\Delta E \Delta \tau_{\text{ж}} \sim \hbar, \quad (7.56)$$

$\dot{W}_{\text{тун}}$ – скорость туннелирования, $\Delta \tau_{\text{ж}}$ – время жизни электрона:

$$\Delta \tau_{\text{ж}} \sim \frac{1}{\dot{W}_{\text{тун}}} \sim \frac{1}{W_{\text{тун}}} \sim \frac{1}{|W_{12}|} \quad (7.57)$$

Лекция 8. Динамика квантовых систем

Уравнение Шредингера для стационарных состояний. Общее решение нестационарного уравнения Шредингера

Динамика квантовых систем характеризуется нестационарным уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (8.1)$$

Уравнение (8.1) было записано Шредингером в таком виде, исходя из идеи, что его решением должна быть волна де Бройля, если потенциал равен нулю. В общем случае гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) + \hat{W}(\vec{r}, t), \quad (8.2)$$

$\hat{W}(\vec{r}, t)$ – оператор взаимодействия с внешними полями. Нетрудно убедиться, что, если $U(\vec{r}) = 0$ и $\hat{W}(\vec{r}, t) = 0$, то решением (8.1) является плоская волна де Бройля с конкретным значением энергии и импульса для частицы.

При условии, что гамильтониан не зависит от времени $\hat{H} = \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$, будем решать задачу:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \psi \\ \psi|_{t=0} = \varphi_{in}(\vec{r}) \end{cases} \quad (8.3)$$

Мы можем использовать процедуру разделения переменных и искать нашу функцию в виде

$$\psi(\vec{r}, t) = T(t)R(\vec{r}) \quad (8.4)$$

Подставляя (8.4) в (8.3), получим

$$i\hbar R \frac{\partial T}{\partial t} = T(\hat{H}_0 R) \Rightarrow \quad (8.5)$$

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{(\hat{H}_0 R)}{R} = \lambda = const \quad (8.6)$$

Отсюда мы получаем два уравнения на временную и пространственную части:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 R = \lambda R \\ i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda T \end{cases} \quad (8.7)$$

Мы видим, что первое уравнение в (8.7) является уравнением на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона, из решения стационарного уравнения Шредингера мы находим набор стационарных состояний $\{R_n\}$ и соответствующих им энергий $\{E_n\}$, $\lambda = E_n$. Решение второго уравнения в (8.7) имеет вид

$$T \sim e^{-\frac{i}{\hbar} \lambda t} \quad (8.8)$$

Общее решение нестационарного уравнения Шредингера:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n R_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (8.9)$$

где C_n – амплитуды вероятности состояний ψ_n . Вспомним, что у нас есть начальное условие:

$$\varphi_{in}(\vec{r}) = \sum_n C_n R_n(\vec{r}) \quad (8.10)$$

Это означает, в общее решение нестационарного уравнения Шредингера (8.9), т.е. в динамику системы, будут входить только те стационарные состояния, которые входили в начальное состояние. Если спроецировать начальное состояние на каждое из стационарных, то получим

$$C_n = \langle R_n | \varphi_{in} \rangle \quad (8.11)$$

Бесконечно глубокая потенциальная яма

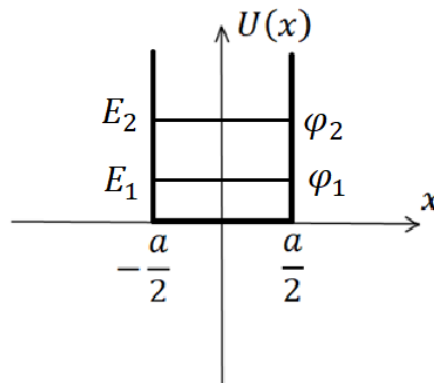


Рис. 8.1. Бесконечно глубокая потенциальная яма.

Найдем нестационарную волновую функцию частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме (рис. 8.1). В начальный момент времени было заселено одно нижнее по энергии состояние

$$\psi|_{t=0} = \varphi_1(x) \quad (8.12)$$

Мы сразу видим, что все $C_n = 0$, кроме C_1 , поэтому

$$\psi(x, t) = \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \quad (8.13)$$

Плотность вероятности:

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = |\varphi_1|^2 \quad (8.14)$$

Таким образом, если мы задали одно стационарное состояние, то волновая функция зависит от времени, но плотность вероятности нет.

Пусть теперь в начальный момент времени волновая функция является суперпозицией двух стационарных состояний:

$$\psi|_{t=0} = \alpha \varphi_1 + \beta \varphi_2 \quad (8.15)$$

Общее решение будет иметь вид

$$\psi(x, t) = \alpha \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \beta \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} \quad (8.16)$$

Плотность вероятности:

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = \left(\alpha \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \beta \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} \right) \left(\alpha^* \varphi_1^* e^{\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \beta^* \varphi_2^* e^{\frac{i}{\hbar} E_2 t} \right) \\ &= |\alpha|^2 |\varphi_1|^2 + |\beta|^2 |\varphi_2|^2 + \alpha \beta^* \varphi_1 \varphi_2^* e^{\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} + \alpha^* \beta \varphi_1^* \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} \\ &= |\alpha|^2 |\varphi_1|^2 + |\beta|^2 |\varphi_2|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \alpha \beta^* \varphi_1 \varphi_2^* e^{\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} \right\}\end{aligned}\quad (8.17)$$

При $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\rho(x, t) = \frac{|\varphi_1|^2 + |\varphi_2|^2}{2} + \varphi_1 \varphi_2 \cos \left(\frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t \right)\quad (8.18)$$

Мы получили плотность вероятности, зависящую от времени. То есть суперпозиция двух стационарных состояний не является стационарным состоянием. Наблюдается динамика волнового пакета, можно найти среднее значение центра масс пакета $\langle x(t) \rangle$ и дисперсию $D_x(t)$ в зависимости от времени. Заметим, что решение (8.16) можно переписать, введя новые амплитуды вероятности, зависящие от времени:

$$\psi(x, t) = b_1(t) \varphi_1 + b_2(t) \varphi_2,\quad (8.19)$$

$$b_1(t) = \alpha e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t},\quad (8.20)$$

$$b_2(t) = \beta e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t}\quad (8.21)$$

Вероятность нахождения частицы в состоянии φ_1 не будет меняться со временем:

$$W_1 |_{\varphi_1} = |b_1(t)|^2 = |\alpha|^2\quad (8.22)$$

Аналогично, вероятность нахождения частицы в состоянии φ_2 :

$$W_2 |_{\varphi_2} = |b_2(t)|^2 = |\beta|^2\quad (8.23)$$

Таким образом, плотность вероятности зависит от времени, а вероятность заселения стационарных состояний со временем не меняется. Это вполне соответствует действительности, потому что в системе нет переходов и нет внешних воздействий.

Изменение положения центра масс и дисперсии волнового пакета

Среднее значение центра масс волнового пакета:

$$\begin{aligned}\langle x(t) \rangle &= \int_{-a/2}^{a/2} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx = \int_{-a/2}^{a/2} \rho(x, t) x dx \\ &= \frac{1}{2} \int_{-a/2}^{a/2} |\varphi_1(x)|^2 x dx + \frac{1}{2} \int_{-a/2}^{a/2} |\varphi_2(x)|^2 x dx \\ &\quad + \cos \left(\frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t \right) \int_{-a/2}^{a/2} \varphi_1^* x \varphi_2 dx\end{aligned}\quad (8.24)$$

Первый интеграл в (8.24) является средним значением координаты в состоянии φ_1 , второй интеграл – среднее значение координаты в состоянии φ_2 , оба интеграла равны нулю. Тогда

$$\langle x(t) \rangle = \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \int_{-a/2}^{a/2} \varphi_1^* x \varphi_2 dx = \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) x_{12}, \quad (8.25)$$

где $x_{12} = \langle \varphi_1 | x | \varphi_2 \rangle$ – матричный элемент оператора координаты. Центр масс пакета осциллирует во времени с частотой, пропорциональной разности энергий.

Дисперсия волнового пакета:

$$D_x = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2 = \frac{D_x | \varphi_1 + D_x | \varphi_2}{2} - x_{12}^2 \cos^2\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_{-a/2}^{a/2} \psi^*(x, t) x^2 \psi(x, t) dx = \int_{-a/2}^{a/2} \rho(x, t) x^2 dx \\ &= \frac{1}{2} \int_{-a/2}^{a/2} |\varphi_1(x)|^2 x^2 dx + \frac{1}{2} \int_{-a/2}^{a/2} |\varphi_2(x)|^2 x^2 dx \\ &\quad + \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right) \int_{-a/2}^{a/2} \varphi_1^* x^2 \varphi_2 dx = \frac{1}{2} D_x | \varphi_1 + \frac{1}{2} D_x | \varphi_2 \quad (8.27) \end{aligned}$$

Первый интеграл в (8.27) является дисперсией координаты в состоянии φ_1 , второй интеграл – дисперсией координаты в состоянии φ_2 , третий интеграл равен нулю. Мы получили, что дисперсия осциллирует с удвоенной частотой $\omega = 2 \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$.

Жесткий ротатор на плоскости

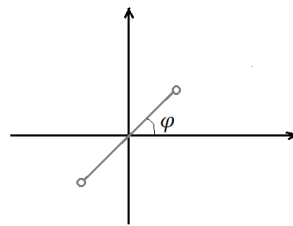


Рис. 8.2. Свободный жесткий ротатор.

Стационарные состояния свободного жесткого ротатора определяются стационарным уравнением Шредингера

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi, \quad (8.28)$$

где гамильтониан

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{L}^2}{2I} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} \quad (8.29)$$

В качестве стационарных состояний можно выбрать состояния, которые являются собственными функциями для оператора \hat{L}_z . Уравнение (8.28) сводится к следующему

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi = E\psi \Rightarrow \quad (8.30)$$

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\varphi} \quad (8.31)$$

Повторим, что поскольку коммутатор

$$[\hat{H}_0, \hat{L}_z] = 0, \quad (8.32)$$

можно выбрать состояния, которые являются собственными функциями и гамильтониана \hat{H}_0 и оператора \hat{L}_z . Подставив (8.31) в (8.30), получим набор энергий

$$E_n = Bn^2, \quad (8.31)$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ – вращательная постоянная. Пусть в начальный момент времени

$$\psi|_{t=0} = A \cos^2 \varphi \quad (8.32)$$

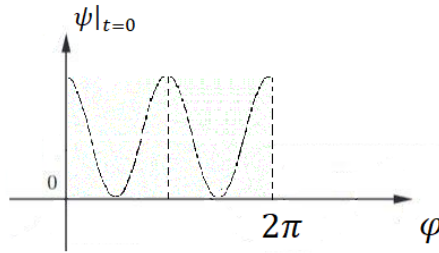


Рис. 8.3. Волновой пакет при $t = 0$.

Найдем значения L_z , которые возможны в состоянии (8.32), для этого разложим его по стационарным состояниям:

$$\begin{aligned} \psi|_{t=0} &= \frac{A}{2} (1 + \cos 2\varphi) = \frac{A}{2} \sqrt{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} + \frac{1}{2} \frac{e^{2i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} + \frac{1}{2} \frac{e^{-2i\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \right) \\ &= \frac{A}{2} \sqrt{2\pi} \left(\psi_0 + \frac{1}{2} \psi_2 + \frac{1}{2} \psi_{-2} \right) \end{aligned} \quad (8.33)$$

В начальный момент времени компонента момента импульса принимает значения

$$L_z = 0, \pm 2\hbar, \langle L_z \rangle = 0; \quad (8.34)$$

энергия принимает значения

$$E = 0, 4B \quad (8.35)$$

В общем решении нестационарного уравнения будут входить все те состояния, которые входят в начальное состояние (8.33), то есть

$$\begin{aligned} \psi(\varphi, t) &= \frac{A\sqrt{2\pi}}{2} \left(\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} 0t} + \frac{1}{2} \psi_2 e^{-\frac{i}{\hbar} 4Bt} + \frac{1}{2} \psi_{-2} e^{-\frac{i}{\hbar} 4Bt} \right) \\ &= \frac{A}{2} \left(1 + \cos 2\varphi e^{-\frac{i}{\hbar} 4Bt} \right) \end{aligned} \quad (8.36)$$

Плотность вероятности распределения по углу в зависимости от времени:

$$\rho(\varphi, t) = |\psi(\varphi, t)|^2 = \frac{A^2}{4} \left(1 + \cos^2 2\varphi + 2 \cos 2\varphi \cos \frac{4B}{\hbar} t \right) \quad (8.37)$$

На рис. 8.4 изображена плотность вероятности $\rho(\varphi, t)$: по оси x отсчитывается угол φ от 0 до 2π , по оси y – время.



Рис. 8.4. Квантовый ковер.

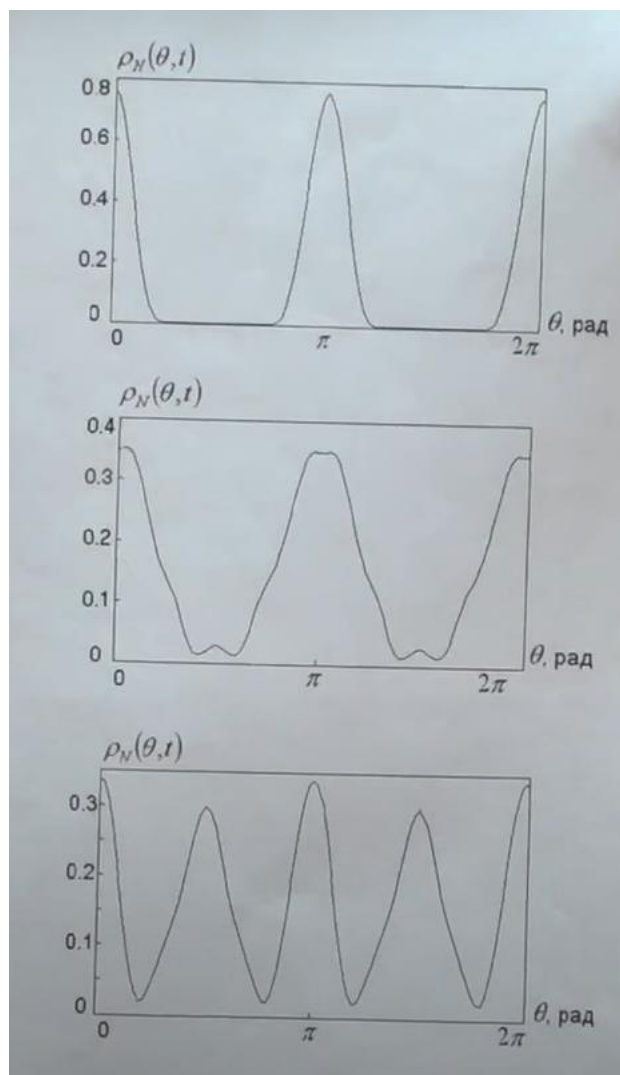


Рис. 8.5. Зависимость от времени плотности вероятности.

Динамика свободной частицы в одномерном случае

Проанализируем динамику свободной частицы в одномерном случае. Для свободной частицы стационарные состояния определяются из уравнения

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi \Rightarrow \quad (8.38)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi = E \psi \quad (8.39)$$

Собственные функции оператора квадрата импульса \hat{p}^2 являются собственными функциями для оператора импульса \hat{p} , поскольку

$$[\hat{H}_0, \hat{p}] = 0 \quad (8.40)$$

То есть мы можем выбрать стационарные состояния в виде собственных функций оператора импульса

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}, \quad (8.41)$$

для которых собственные значения энергии равны

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \quad (8.42)$$

Рассмотрим динамику волновой функции. Пусть в начальный момент времени

$$\psi|_{t_{in}} = A e^{i k_0 x} + B e^{i 2 k_0 x} = A e^{\frac{i}{\hbar} (\hbar k_0) x} + B e^{\frac{i}{\hbar} (2 \hbar k_0) x} \quad (8.43)$$

Тогда

$$\psi(x, t) = A e^{i k_0 x} e^{-\frac{i (\hbar k_0)^2}{\hbar} \frac{t}{2m}} + B e^{i 2 k_0 x} e^{-\frac{i (2 \hbar k_0)^2}{\hbar} \frac{t}{2m}} \quad (8.44)$$

Интереснее рассмотреть начальное состояние, которое задано суммой плоских волн

$$\psi|_{t_{in}} = \sum_n C_n e^{i k_n x}, \quad (8.45)$$

в этом случае

$$\psi(x, t) = \sum_n C_n e^{i k_n x} e^{-\frac{i \hbar^2 k_n^2}{\hbar} \frac{t}{2m}} \quad (8.46)$$

В предельном случае можем написать интеграл

$$\psi|_{t_{in}} = \int C(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp, \quad (8.47)$$

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} e^{-\frac{i p^2}{\hbar} \frac{t}{2m}} dp \quad (8.48)$$

Зададим начальную функцию, которая будет локализована, найдём амплитуду $C(p)$ и, зная ее, эволюцию функции со временем. Пусть в начальный момент времени задан локализованный гауссов пакет

$$\psi|_{t=0} = A e^{-x^2/2a^2} = \int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp \quad (8.49)$$

С помощью обратного преобразования Фурье найдем амплитуду

$$\begin{aligned} C(p) &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi|_{t=0}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} p x} dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a^2} \left(x^2 + 2a^2 \frac{i}{\hbar} p x + \left(a^2 \frac{i}{\hbar} p \right)^2 \right)} dx \\ &= A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2a^2} \left(x^2 + i \frac{a^2 p}{\hbar} \right)^2} dx \cdot e^{-\frac{p^2 a^2}{2\hbar^2}} \sim e^{-\frac{p^2 a^2}{2\hbar^2}} \end{aligned} \quad (8.50)$$

Тогда решение нестационарного уравнения Шредингера

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} e^{-\frac{i p^2}{\hbar 2 m} t} dp = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2 a^2}{2 \hbar^2}} e^{\frac{i}{\hbar} p x} e^{-\frac{i p^2}{\hbar 2 m} t} dp = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha}{2} \left(p^2 - \frac{2 i p x}{\hbar \alpha} + \left(\frac{i x}{\hbar \alpha} \right)^2 \right)} dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha}{2} \left(p - \frac{i x}{\hbar \alpha} \right)^2} dp \cdot e^{-\frac{x^2}{2 \hbar^2 \alpha}} \sim e^{-\frac{x^2}{2 \hbar^2 \alpha}} = e^{-\frac{x^2 \alpha^*}{2 \hbar^2 |\alpha|^2}} = e^{-\frac{x^2 \left(\frac{a^2}{\hbar^2} - \frac{i t}{m \hbar} \right)}{2 \hbar^2 \left(\frac{a^4}{\hbar^4} + \frac{t^2}{m^2 \hbar^2} \right)}, \end{aligned} \quad (8.51)$$

где $\alpha = \frac{a^2}{\hbar^2} + \frac{i t}{m \hbar}$.

Плотность вероятности:

$$\rho(\varphi, t) = |\psi(\varphi, t)|^2 = \exp \left\{ -\frac{x^2}{\hbar^2 \left(\frac{a^2}{\hbar^2} + \frac{t^2}{m^2 a^2} \right)} \right\} = e^{-\frac{x^2}{\left(a^2 + \frac{t^2 \hbar^2}{m^2 a^2} \right)}} \quad (8.52)$$

Мы помним, что в начальный момент времени плотность вероятности

$$\rho(t=0) \sim e^{-x^2/a^2} \quad (8.53)$$

Таким образом, течением времени волновой пакет остается гауссовым, но меняется его ширина, т.е. пакет расплывается. Учитывая коэффициент нормировки, перепишем (8.52) в виде

$$\rho(\varphi, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_x(t)}} e^{-\frac{x^2}{2D_x(t)}} \Rightarrow \quad (8.54)$$

$$D_x(t) = \frac{1}{2} \left(a^2 + \frac{t^2 \hbar^2}{m^2 a^2} \right) \quad (8.55)$$

Производная оператора по времени. Теорема Эренфеста

Если каждой физической величине f ставится в соответствие некий оператор \hat{f} , то хотелось бы уметь вводить производную по времени $\frac{d\hat{f}}{dt}$. В классическом случае производная – это предел превращения бесконечно малого для функции, отнесенный к бесконечно малому превращению аргумента. В квантовой физике мы не можем определить бесконечно малое изменение наблюдаемой величины. С точки зрения вероятности мы можем в момент времени t_1 измерить величину f_1 , через очень маленький промежуток времени измерить величину f_2 , и отличие между f_1 и f_2 может быть громадным. Договорились ввести оператор $\frac{d\hat{f}}{dt}$ таким образом, что его среднее значение

$$\left\langle \frac{d\hat{f}}{dt} \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle \hat{f} \rangle, \quad (8.56)$$

где усреднение производится по волновой функции нестационарного состояния $\psi(\vec{r}, t)$. Тогда

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d\hat{f}}{dt} \right\rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi(\vec{r}, t) | \hat{f} | \psi(\vec{r}, t) \rangle = \langle \dot{\psi} | \hat{f} | \psi \rangle + \langle \psi | \dot{\hat{f}} | \psi \rangle = \left\langle \frac{\psi \hat{H}}{(-i\hbar)} \middle| \hat{f} | \psi \right\rangle + \left\langle \psi | \hat{f} \middle| \frac{\psi \hat{H}}{i\hbar} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{f} - \hat{f} \hat{H} | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{f}] \rangle \end{aligned} \quad (8.57)$$

Уравнение (8.57) задает эволюцию среднего значения $\langle \hat{f} \rangle$. Запишем уравнение (8.57), например, для оператора координаты:

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} \langle [\hat{p}^2, \hat{x}] \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \quad (8.58)$$

где $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(x)$. При вычислении (8.58) мы воспользовались утверждением

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \quad (8.59)$$

Для оператора импульса получим

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}_x] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}_x] \rangle = -\frac{i\hbar}{\hbar i} \frac{\partial U}{\partial x} = \left\langle -\frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle, \quad (8.60)$$

где мы использовали, что

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = [\hat{U}, \hat{p}_x] = -[\hat{p}_x, \hat{U}] = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (8.61)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{U}] \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (U\psi) - \frac{\hbar}{i} U \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial U}{\partial x} \psi + U \frac{\partial \psi}{\partial x} - U \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial U}{\partial x} \psi \Rightarrow \quad (8.62)$$

$$[\hat{p}_x, \hat{U}] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (8.63)$$

В совокупности уравнения (8.58) и (8.60) представляют собой теорему Эренфеста

$$\begin{cases} \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle = \langle \mathcal{F} \rangle \end{cases} \quad (8.64)$$

Теорема гласит, что в квантовой механике для средних величин операторов справедливы дифференциальные уравнения, похожие на классические. Координате классической частицы x можно поставить в соответствие центр масс квантового пакета $\langle x(t) \rangle$. Но классической силе $\mathcal{F}(x)$ соответствует не $\mathcal{F}(\langle x \rangle)$, а сила $\langle \mathcal{F}(x) \rangle$, усредненная по всему пакету. Мы понимаем, что траектория центра масс пакета, если сравнивать ее с траекторией классической частицы, может отличаться именно за счет того, что в правой части уравнения стоит не сила в точке центра масс, а усредненная по всему пакету сила. Величина этого отличия может быть оценена с помощью разложения:

$$\mathcal{F}(x) = \mathcal{F}(\langle x \rangle) + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial x} \bigg|_{\langle x \rangle} (x - \langle x \rangle) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} \bigg|_{\langle x \rangle} (x - \langle x \rangle)^2 + \dots, \quad (8.65)$$

$$\langle \mathcal{F}(x) \rangle = \mathcal{F}(\langle x \rangle) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right) \bigg|_{\langle x \rangle} D_x + \dots, \quad (8.66)$$

где $\mathcal{F}(\langle x \rangle) = \mathcal{F}_{\text{кл}}$. То есть сила в правой части 2-го уравнения (8.64) отличается от классической на величину $\frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right) \Big|_{\langle x \rangle} D_x + \dots$. Если потенциал U имеет такой вид, что $\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right) \Big|_{\langle x \rangle} = 0$, и все последующие производные тоже равны нулю, то квантовая и классическая силы равны, и центр масс квантового пакета $\langle x \rangle$ движется по классической траектории. Условие

$$\left(\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} \right) \Big|_{\langle x \rangle} = 0 \quad (8.67)$$

выполняется для потенциалов вида $U = \text{const}, U = \alpha x, U = \beta x^2$. В результате сформулируем условия, при которых квантовая динамика похожа на движение классической частицы:

- 1) $\langle x(t) \rangle$ движется по классической траектории
- 2) характерное расстояние смещения $\mathcal{L} \gg D_x$
- 3) $D_x(t)$ меняется слабо
- 4) $D_p \ll \langle p \rangle^2$

Рассмотрим пример свободной частицы, т.е. $U = 0$:

$$\begin{cases} \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \langle -\frac{\partial U}{\partial x} \rangle \equiv 0 \end{cases} \quad (8.68)$$

Из второго уравнения (8.68) следует, что

$$\langle p(t) \rangle = \langle p \rangle|_{t=0}, \quad (8.69)$$

$\langle p \rangle|_{t=0}$ определяется из начального условия. Интегрируя первое уравнение (8.68), получим

$$\langle x(t) \rangle = \frac{\langle p \rangle|_{t=0}}{m} t + \langle x \rangle|_{t=0} \quad (8.70)$$

Пусть волновая функция в начальный момент времени равна

$$\langle \psi \rangle|_{t=0} = A e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2a^2}} e^{-\frac{i}{\hbar} p_0 x}, \quad (8.71)$$

откуда видно, что

$$\langle x \rangle|_{t=0} = x_0, \langle p \rangle|_{t=0} = p_0 \quad (8.72)$$

Тогда

$$\begin{cases} \langle p(t) \rangle = p_0 \\ \langle x(t) \rangle = \frac{p_0}{m} t + x_0 \end{cases} \quad (8.73)$$

Минус такого подхода заключается в том, что мы можем получить информацию о средней координате и среднем импульсе, но не о ширине и дисперсии.

Заметим, что не для всех операторов уравнения (8.64) можно решить.

Рассмотрим осциллятор, т.е. $U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$:

$$\begin{cases} \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle = -m\omega^2 \langle x \rangle \end{cases} \quad (8.74)$$

Продифференцируем по времени первое уравнение (8.74):

$$\frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = -\omega^2 \langle x \rangle \Rightarrow \quad (8.75)$$

$$\langle x(t) \rangle = A \cos \omega t + B \sin \omega t, \quad (8.76)$$

где $A = \langle x \rangle|_{t=0}$. Найдем среднее значение импульса

$$\langle p(t) \rangle = -mA\omega \sin \omega t + mB\omega \cos \omega t, \quad (8.77)$$

где $mB\omega = \langle p \rangle|_{t=0}$. Конечное выражение для координаты центра масс имеет вид

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle|_{t=0} \cos \omega t + \frac{\langle p \rangle|_{t=0}}{m\omega} \sin \omega t \quad (8.78)$$

Пусть в начальный момент времени волновая функция для частицы в осцилляторе равна

$$\psi^{\text{осц}}|_{t=0} = A e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2a^2}} e^{-\frac{i}{\hbar} p_0 x}, \quad (8.79)$$

тогда

$$\langle x(t) \rangle = x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \quad (8.80)$$

Если мы будем рассматривать ангармонический потенциал вида

$$U = \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \gamma x^3 + \beta x^4 + \dots, \quad (8.81)$$

то в этом случае центр масс пакета перестает двигаться по классической траектории. Например, рассмотрим потенциал жесткого ротатора (рис. 8.6). Видно, что в окрестности точек 0 и π он похож на потенциал гармонического осциллятора, но при удалении от этих точек он отличается. Мы задали волновой пакет и отклонили его от положения равновесия, сначала он начинает осциллировать как классическая частица, но со временем период осцилляций изменяется, и сама структура волнового пакета разваливается (рис. 8.6). Зависимость положения центра масс волнового пакета от времени по сравнению с классическим случаем представлена на рис. 8.7. Период осцилляций отличается от классического случая, более того, амплитуда изменяется со временем. Оказывается, что по прошествии некоторого времени система полностью вернется в исходное состояние.

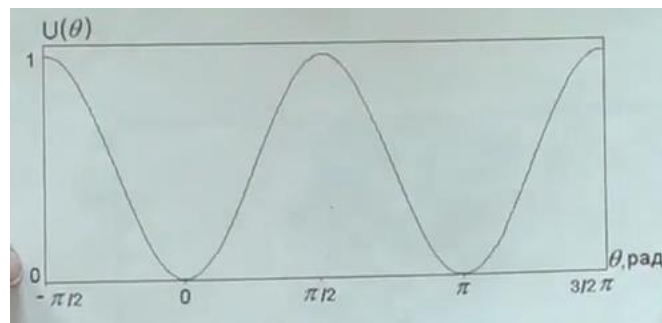


Рис. 8.6. Потенциал жесткого ротатора.

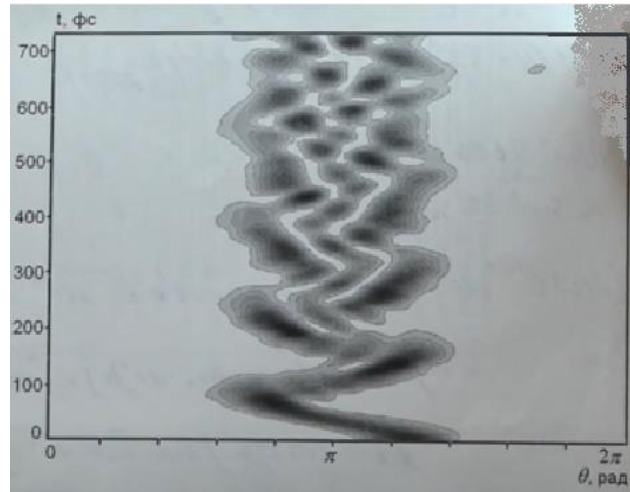


Рис. 8.6. Распределение плотности вероятности по углу с течением времени.

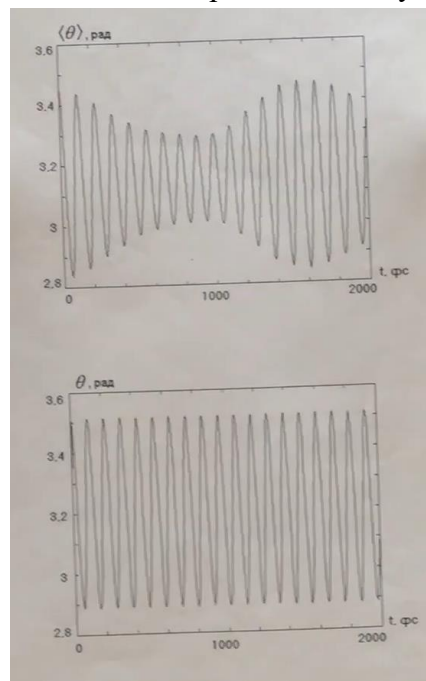


Рис. 8.7. Изменение положения центра масс волнового пакета со временем.

Таким образом, теорема Эренфеста позволяет проанализировать динамику средних значений координаты и импульса от времени, и также она показывает, что вовсе не для всех потенциалов движение центра масс будет происходить по классической траектории. Существуют потенциалы с сильным ангармонизмом, для которых совершенно не нет никакой аналогии с классикой. Например, ангармонизм очень сильный у системы свободного ротатора (рис. 8.4).



Лекция 9. Одномерный гармонический осциллятор

Стационарные состояния системы гармонического осциллятора

Рассмотрим очень важную систему гармонического осциллятора. Для начала найдем стационарные состояния такой системы, то есть состояния с конкретными значениями энергии. Будем решать стационарное уравнение Шредингера в одномерном случае

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (9.1)$$

где гамильтониан одномерного гармонического осциллятора имеет следующий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (9.2)$$

Обезразмерим уравнение (9.1), для этого оценим характерный масштаб локализации частицы в основном состоянии гармонического осциллятора в квантовом случае. Предположим, что, действительно, частица находится в основном состоянии в такой системе, и характерная неопределённость координаты $\Delta x \sim a$. Из соотношения неопределенностей Гейзенберга следует, что неопределенность по импульсу $\Delta p \sim \frac{\hbar}{a}$. Энергия, которая может быть оценена в этом случае:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \Rightarrow \quad (9.3)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} + \frac{m\omega^2 a^2}{2} \quad (9.4)$$

Мы видим, что если a очень большое, то характерная потенциальная энергия довольно большая, а кинетическая мала. Если a мало, то, наоборот, возрастает неопределённость кинетической энергии. Оптимальное значение величины a определяется из условия:

$$\frac{dE}{da} = 0 \Rightarrow \quad (9.5)$$

$$\frac{-2\hbar^2}{2ma^3} + m\omega^2 a = 0 \Rightarrow \quad (9.6)$$

$$a^4 = \frac{\hbar^2}{m^2\omega^2} \Rightarrow \quad (9.7)$$

$$a \sim \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (9.8)$$

Мы получили величину, на которую удобно обезразмерить координату. Физический смысл величины (9.8) заключается в том, что она определяет размер локализации частицы в заданном потенциале. При решении (9.1) удобно ввести переменную $\xi = \frac{x}{a}$, при этом оператор импульса будет иметь вид

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial (x/a)} \frac{1}{a} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \xi} \sqrt{\hbar m \omega} = \sqrt{\hbar m \omega} \hat{p}_\xi \quad (9.9)$$

Гамильтониан может быть переписан в виде

$$\hat{H} = \frac{(\sqrt{\hbar m \omega})^2}{2m} \hat{p}_\xi^2 + \frac{m\omega^2 \xi^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{p}_\xi^2 + \xi^2) \quad (9.10)$$

Нормируем энергию

$$E = \varepsilon \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (9.11)$$

где ε – безразмерная энергия. Стационарное уравнение Шредингера в безразмерных переменных имеет следующий вид

$$(\hat{p}_\xi^2 + \xi^2)\psi = \varepsilon\psi \Rightarrow \quad (9.12)$$

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \xi^2 \psi = \varepsilon \psi \quad (9.13)$$

Проведем асимптотическую оценку поведения решения на бесконечности при $\xi \rightarrow \infty$:

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \xi^2 \psi = 0 \Rightarrow \quad (9.14)$$

$$\psi \sim e^{-\xi^2/2} \quad (9.15)$$

Проверим, что (9.15) действительно является решением:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{\partial}{\partial \xi} (-\xi e^{-\xi^2/2}) = -e^{-\xi^2/2} + \xi^2 e^{-\xi^2/2}, \quad (9.16)$$

где первое слагаемое стремится к нулю при $\xi \rightarrow \infty$. Удобно искать решение (9.13) в виде

$$\psi(\xi) = v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (9.17)$$

Подставим (9.17) в (9.13):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} &= \frac{\partial}{\partial \xi} (v'_\xi e^{-\xi^2/2} \pm \xi v e^{-\xi^2/2}) \\ &= v''_{\xi\xi} e^{-\xi^2/2} - 2\xi v'_\xi e^{-\xi^2/2} - v e^{-\xi^2/2} + v \xi^2 e^{-\xi^2/2}, \end{aligned} \quad (9.18)$$

$$v''_{\xi\xi} - 2v'_\xi \xi - v + \varepsilon v = 0 \quad (9.19)$$

Будем искать решение (9.19) в виде

$$v = \sum C_k \xi^k \Rightarrow \quad (9.20)$$

$$\sum C_k k(k-1) \xi^{k-2} - 2C_k k \xi^k + C_k (\varepsilon - 1) \xi^k = 0 \quad (9.21)$$

Нужно приравнять коэффициенты при одинаковых степенях ξ в уравнении (9.21):

$$\xi^k: C_{k+2}(k+2)(k+1) = C_k(2k+1-\varepsilon) \Rightarrow \quad (9.22)$$

$$C_{k+2} = C_k \frac{(2k+1-\varepsilon)}{(k+2)(k+1)} \quad (9.23)$$

В пределе при $k \gg 1$ коэффициенты ведут себя следующим образом

$$\left. \frac{C_{k+2}}{C_k} \right|_{k \gg 1} \sim \frac{2}{k} \quad (9.24)$$

Это означает, что бесконечная сумма (9.20) неограниченно возрастает при $\xi \rightarrow \infty$. В частности, например, разложим в ряд Тейлора экспоненту

$$e^{\xi^2} = \sum_n \frac{(\xi^2)^n}{n!} = \sum_n \frac{\xi^{2n}}{(n!)^2} \quad (9.25)$$

Рекуррентное соотношение для коэффициентов (9.25) как раз именно такого типа как (9.24). Следовательно, необходимо, чтобы сумма (9.20) где-то обрывалась:

$$v = \sum_{k=0}^n C_k \xi^k \quad (9.26)$$

Таким образом, все коэффициенты с $k > n$ должны быть равны нулю. Чтобы при $k = n$ коэффициент $C_{n+2} = 0$, должно быть выполнено условие:

$$\frac{(2k+1-\varepsilon)}{(k+2)(k+1)} = 0 \Rightarrow \quad (9.27)$$

$$2n+1 = \varepsilon \quad (9.28)$$

Мы видим, что энергия принимает не любые значения, а определяется степенью полинома (9.26). Из рекуррентного соотношения (9.23) ясно, что это полином Эрмита, который к тому же обладает определенной четностью. Искомая собственная функция предстает в виде

$$\psi(\xi) \sim H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (9.29)$$

Из математики известен вид полиномов Эрмита:

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 \\ H_1 &= 2\xi \\ H_2 &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3 &= 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned} \quad (9.30)$$

Итак, стационарное состояние уже в размерном виде представляет собой

$$\psi_n(x) = N_n H_n(x/a) e^{-x^2/2a^2}, \quad (9.31)$$

где $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$. Полиномы Эрмита нормированы с экспоненциальным весом:

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_k(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nk} \Rightarrow \quad (9.32)$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{a} \sqrt{\pi}}, \quad (9.33)$$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a} \sqrt{\pi}} H_n(x/a) e^{-x^2/2a^2} \quad (9.34)$$

Собственные значения энергии равны

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} (2n+1) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, 2, \dots \quad (9.35)$$

Мы получили эквидистантный спектр по энергии, причем нулевое состояние имеет энергию $\frac{\hbar\omega}{2}$.

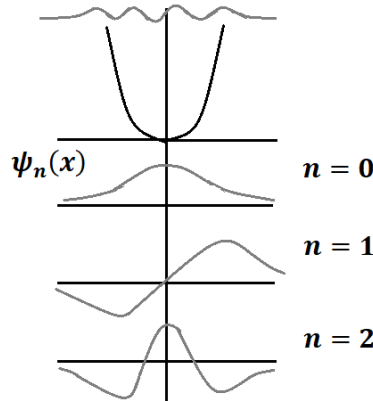


Рис. 9.1. Стационарные состояния в системе одномерного гармонического осциллятора. Мы видим, что выполнены все основные свойства стационарных состояний в симметричном потенциале. Состояния характеризуются определенной четностью, нижнее состояние не имеет нулей и является четным, номер состояния показывает количество нулей. Хотя потенциал бесконечный, всегда возможно проникновение частицы в классически запрещенную зону.

Заметим, что для всех стационарных состояний средние значения координаты и импульса равны нулю

$$\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0, \quad (9.36)$$

при этом энергия не равна нулю

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \neq 0 \quad (9.37)$$

На самом деле, энергия стационарных состояний обеспечивается квантовыми неопределенностями энергии и импульса:

$$E_n = \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \right\rangle + \frac{m\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{D_p}{2m} + \frac{m\omega^2 D_x}{2} \quad (9.38)$$

Для частицы в основном состоянии

$$D_x|_{n=0} = \frac{a^2}{2}, D_p|_{n=0} = \frac{\hbar^2}{2a^2} \Rightarrow E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.39)$$

Решая нестационарное уравнение Шредингера для частицы в осцилляторе, считая, что в начальный момент времени

$$\psi|_{t=0} = \psi_n, \quad (9.40)$$

получим эволюцию такого состояния в виде

$$\psi(x, t) = \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (9.41)$$

$$\rho(x, t) = |\psi_n|^2 \quad (9.42)$$

Таким образом, если мы задали частицу в некотором стационарном состоянии, она находится в нем с вероятностью единицы неограниченно долго, при этом плотность вероятности не зависит от времени. То есть никаких колебаний нет, поэтому стационарные состояния существенно не классичны.

Найдем дисперсии координаты и импульса в (9.38) для состояния с произвольным номером. Сначала покажем, что в любом стационарном состоянии средняя кинетическая энергия частицы в осцилляторе равна средней потенциальной энергии:

$$\langle \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \rangle = \frac{m\omega^2 \langle x^2 \rangle}{2} \quad (9.43)$$

В безразмерных переменных $\xi = \frac{x}{a}$ получим

$$\langle \hat{p}_\xi^2 \rangle = \langle \xi^2 \rangle \quad (9.44)$$

Вычислим левую часть (9.44):

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_\xi^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(\xi) \left(-\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \psi_n(\xi) \right) d\xi = - \left(\psi_n(\xi) \frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \xi} \right)^2 d\xi \\ &= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial H_n}{\partial \xi} e^{-\xi^2/2} + (-\xi) H_n e^{-\xi^2/2} \right)^2 d\xi \\ &= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} (2nH_{n-1} + (-\xi)H_n)^2 d\xi = N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} (4n^2 H_{n-1}^2 + H_n^2 \xi^2 - 4nH_{n-1}\xi H_n)^2 d\xi \\ &= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} (4n^2 H_{n-1}^2 + H_n^2 \xi^2 - 4n^2 H_{n-1}^2 - 2nH_{n-1}H_{n+1})^2 d\xi \\ &= N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2 \xi^2 d\xi = \langle \xi^2 \rangle, \end{aligned} \quad (9.45)$$

выше мы использовали свойства полиномов Эрмита:

$$\frac{\partial H_n}{\partial \xi} = 2nH_{n-1}, \quad (9.46)$$

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1} \quad (9.47)$$

Сравнивая (9.38) и (9.43), получим соотношения

$$\frac{D_p}{2m} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (9.48)$$

$$\frac{m\omega^2 D_x}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (9.49)$$

Следовательно,

$$D_p |_{\psi_n} = \frac{\hbar^2}{a^2} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (9.50)$$

$$D_x|\psi_n\rangle = a^2\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (9.51)$$

Выше мы получили, что в стационарных состояниях плотность вероятности не меняется со временем. Хотелось бы посмотреть динамику квантовой частицы в квантовом осцилляторе, для этого зададим состояние, которое является суперпозицией стационарных состояний:

$$\psi(x) = \alpha\psi_n + \beta\psi_k \quad (9.52)$$

Проведем простейший анализ в рамках теоремы Эренфеста, которая гласит, что изменения средних значений координаты и импульса характеризуются уравнениями, похожими на классические:

$$\begin{cases} \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \\ \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle = -m\omega^2\langle x \rangle \end{cases} \quad (9.53)$$

Продифференцируем верхнее уравнение (9.53) по времени и получим гармоническое уравнение колебаний для $\langle x \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} &= -\omega^2\langle x \rangle \Rightarrow \\ \frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} + \omega^2\langle x \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (9.54)$$

решением которого является функция

$$\langle x(t) \rangle = A \cos \omega t + B \sin \omega t \quad (9.55)$$

Для среднего импульса получим выражение

$$\langle p(t) \rangle = -m\omega A \sin \omega t + m\omega B \cos \omega t \quad (9.56)$$

Из начальных условий следует, что

$$\begin{aligned} A &= \langle x \rangle|_{t=0} \\ m\omega B &= \langle p \rangle|_{t=0} \end{aligned} \quad (9.57)$$

В результате, получим изменение средних значений координаты и импульса для частицы в осцилляторе:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle|_{t=0} \cos \omega t + \frac{\langle p \rangle|_{t=0}}{m\omega} \sin \omega t, \quad (9.58)$$

$$\langle p(t) \rangle = -m\omega \langle x \rangle|_{t=0} \sin \omega t + \langle p \rangle|_{t=0} \cos \omega t \quad (9.59)$$

Мы видим, что средние значения координаты и импульса будут осциллировать по аналогии с классическим законом движения. Для нашего волнового пакета (9.52):

$$\begin{aligned} \langle x \rangle|_{t=0} &= \langle \alpha^*\psi_n + \beta^*\psi_k | x | \alpha\psi_n + \beta\psi_k \rangle \\ &= |\alpha|^2 \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle + |\beta|^2 \langle \psi_k | x | \psi_k \rangle + \alpha^*\beta \langle \psi_n | x | \psi_k \rangle + \alpha\beta^* \langle \psi_k | x | \psi_n \rangle \\ &= 2\text{Re}\{\alpha^*\beta x_{nk}\}, \end{aligned} \quad (9.60)$$

где

$$\langle \psi_k | x | \psi_k \rangle = \langle \psi_n | x | \psi_k \rangle = 0, \quad (9.61)$$

$$x_{nk} = \langle \psi_n | x | \psi_k \rangle \quad (9.62)$$

Пусть $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$, тогда

$$\langle x \rangle|_{t=0} = x_{nk} \quad (9.63)$$

Аналогично (9.60) для импульса получим

$$\langle p \rangle|_{t=0} = \frac{2}{2} Re \left\{ \left\langle \psi_n \left| \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right| \psi_k \right\rangle \right\} = 0 \quad (9.64)$$

Можем переписать (9.58) и (9.59) в виде:

$$\langle x(t) \rangle = x_{nk} \cos \omega t, \quad (9.65)$$

$$\langle p(t) \rangle = -m\omega x_{nk} \sin \omega t \quad (9.66)$$

Таким образом, используя теорему Эренфеста, мы получили, что центр масс и импульс осциллируют, но мы не можем определить их дисперсии. Полная информация о динамике пакета может быть получена только при решении нестационарного уравнения Шредингера с начальным условием (9.52):

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \\ \psi|_{t=0} = \varphi_n + \beta \varphi_k \end{cases}, \quad (9.67)$$

где Гамильтониан гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (9.68)$$

Общее решение нестационарного уравнения Шредингера:

$$\psi(x, t) = \sum C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \alpha \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \beta \varphi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (9.69)$$

Плотность вероятности:

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = \left(\alpha^* \varphi_n^* e^{\frac{i}{\hbar} E_n t} + \beta^* \varphi_k^* e^{\frac{i}{\hbar} E_k t} \right) \left(\alpha \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \beta \varphi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right) \\ &= |\alpha|^2 |\varphi_n|^2 + |\beta|^2 |\varphi_k|^2 + 2 Re \left\{ \alpha^* \beta \varphi_n^* \varphi_k e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_k) t} \right\} \end{aligned} \quad (9.70)$$

Средняя координата вычисляется по формуле:

$$\langle x(t) \rangle = \int \rho(x, t) dx = \left\{ \alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \right\} = x_{nk} \cos \left(\frac{E_n - E_k}{\hbar} t \right) \quad (9.71)$$

Теперь мы уже можем найти дисперсию координаты:

$$D_x(t) = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2, \quad (9.72)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle_{\alpha=\beta=\frac{1}{\sqrt{2}}} &= \int \rho(x, t) x^2 dx \\ &= |\alpha|^2 \langle \psi_n | x^2 | \psi_n \rangle + |\beta|^2 \langle \psi_k | x^2 | \psi_k \rangle + x_{nk}^2 \cos \left(\frac{E_n - E_k}{\hbar} t \right) \end{aligned} \quad (9.73)$$

Вычислим матричный элемент

$$x_{nk} = \int \psi_n(x) x \psi_k(x) dx = \mathcal{N}_n \mathcal{N}_k a^2 \int H_n(\xi) H_k(\xi) e^{-\xi^2} \xi d\xi, \quad (9.74)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_k(\xi)\xi e^{-\xi^2} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} H_k(\xi) \left(nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1} \right) e^{-\xi^2} d\xi \\ &= n\sqrt{\pi}2^{n-1}(n-1)! \delta_{k,n-1} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi}2^{n+1}(n+1)! \delta_{k,n+1} \end{aligned} \quad (9.75)$$

Мы видим, что $x_{nk} \neq 0$ только, если $k = n - 1$ или $k = n + 1$. В итоге

$$\begin{aligned} x_{nk} &= \frac{a^2\sqrt{\pi}}{\sqrt{a\sqrt{\pi}2^n n!} \sqrt{a\sqrt{\pi}}} \left\{ n\sqrt{2^{n-1}(n-1)!} \delta_{k,n-1} + \frac{1}{2}\sqrt{2^{n+1}(n+1)!} \delta_{k,n+1} \right\} \\ &= a \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k,n+1} \right) \end{aligned} \quad (9.76)$$

Подставив (9.76) в (9.71), получим ответ, аналогичный (9.65), полученному из теоремы Эренфеста:

$$\langle x(t) \rangle = a \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k,n+1} \right) \cos(\omega t) \quad (9.77)$$

Аналогичным образом для матричного элемента x_{nk}^2 можно показать, что $x_{nk}^2 \neq 0$ только при $k = n$ или $k = n \pm 2$. Следовательно, $\langle x^2(t) \rangle$ осциллирует с частотой 2ω . Окончательная формула для дисперсии координаты имеет вид:

$$D_x(t) = |\alpha|^2 D_x | \psi_n + |\beta|^2 D_x | \psi_k + (x^2)_{nk} \cos(2\omega t) - (x_{nk})^2 \cos^2(\omega t) \quad (9.78)$$

Мы получили осцилляции, но дисперсии могут быть очень широкими, это означает, что центр масс и форма пакета меняются, но так или иначе это происходит в одном характерном диапазоне координат, и сильного смещения пакета не происходит. Хотелось бы получить движение квантового пакета, похожее на классическое движение, когда пакет смещается настолько, что его положение и плотность вероятности в разные моменты времени практически не перекрываются. Такое состояние существует и называется когерентным состоянием.

Лекция 10. Когерентное и сжатое состояние в осцилляторе

Одномерный гармонический осциллятор

Мы рассматриваем одномерный гармонический осциллятор. Пусть состояние в начальный момент описывается волновой функцией

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2} \quad (10.1)$$

При $x_0 = 0$ состояние (10.1) соответствует вакуумному состоянию осциллятора, то есть $\psi|_{n=0}$.

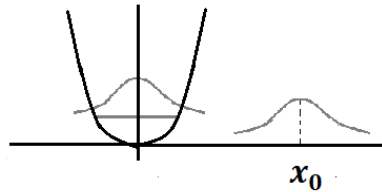


Рис. 10.1. Вакуумное состояние осциллятора.

Из теоремы Эренфеста получим оценки на средние значения координаты и импульса:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x \rangle|_{t=0} \cos \omega t + \frac{\langle p \rangle|_{t=0}}{m\omega} \sin \omega t, \quad (10.2)$$

$$\langle p(t) \rangle = \langle p \rangle|_{t=0} \cos \omega t - m\omega \langle x \rangle|_{t=0} \sin \omega t \quad (10.3)$$

Из начального условия (10.1) следует, что

$$\begin{aligned} \langle x \rangle|_{t=0} &= x_0 \\ \langle p \rangle|_{t=0} &= 0 \end{aligned} \quad (10.4)$$

Тогда

$$\langle x(t) \rangle = x_0 \cos \omega t, \quad (10.5)$$

$$\langle p(t) \rangle = -x_0 m\omega \langle x \rangle|_{t=0} \sin \omega t \quad (10.6)$$

При $t = 0$ координата центра масс пакета равна x_0 , согласно (10.5) с течением времени центр масс смещается влево, при этом нарастает средний импульс. В момент времени, когда $\langle x(t) \rangle = 0$, средний импульс будет максимален. Далее центр масс достигает значения $-x_0$, в этот момент средний импульс равен нулю $\langle p(t) \rangle = 0$. Таким образом возникают осцилляции. Если форма пакета изменяется не очень сильно, то мы получаем динамику, похожую на осцилляции классической частицы.

Представим наше начальное состояние (10.1) в виде суперпозиции стационарных состояний осциллятора:

$$\psi|_{t=0} = \sum C_n \psi_n, \quad (10.7)$$

где коэффициенты суммы являются проекциями начального состояния на то или иное стационарное состояние:

$$C_n = \langle \psi_n | \psi_{t=0} \rangle \quad (10.8)$$

При достаточно большом значении x_0 проекция на вакуумное состояние может быть очень мала. Среди более высоких состояний, дисперсия которых линейно растет с номером, и соответственно характерная ширина увеличивается, рано или поздно найдется состояние, довольно хорошо перекрывающееся с начальным. Для последующих состояний проекция опять начнет уменьшаться. Можем примерно оценить распределение вероятностей заселения того или иного стационарного состояния в зависимости от номера n (рис. 10.2).

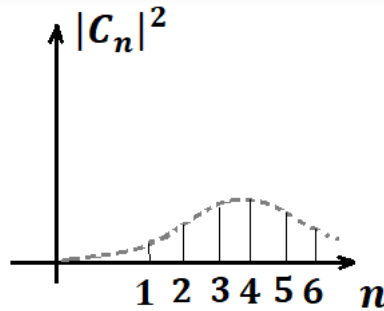


Рис. 10.2. Вероятность заселения стационарного состояния в зависимости от номера. Введем величину $\langle n \rangle$, которая соответствует максимуму распределения. При достаточно большом $x_0 \gg a$ можно получить $\langle n \rangle \gg 1$.

Теперь рассмотрим другое начальное состояние вида

$$\tilde{\psi}|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2a^2} e^{i\frac{p_0 x}{\hbar}} \quad (10.9)$$

Плотность вероятности данного состояния совпадает с вакуумным, но средний импульс равен p_0 :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle|_{t=0} &= 0 \\ \langle p \rangle|_{t=0} &= p_0 \end{aligned} \quad (10.10)$$

Таким образом, состояние (10.9) описывает определенный момент динамики пакета, предшествующий по фазе на $\frac{\pi}{2}$ состоянию (10.1). Аналогично для начального состояния (10.9) можем записать, как меняются со временем средние значения координаты и импульса:

$$\langle x(t) \rangle = \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t, \quad (10.11)$$

$$\langle p(t) \rangle = p_0 \cos \omega t \quad (10.12)$$

Должно выполняться соответствие параметров

$$x_0 m \omega = p_0 \quad (10.13)$$

Разложим начальное состояние (10.9) по стационарным состояниям осциллятора:

$$\tilde{\psi}|_{t=0} = \sum C_n \psi_n, \quad (10.14)$$

$$\begin{aligned}
 C_n &= \langle \psi_n | \tilde{\psi}_{t=0} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \tilde{\psi}|_{t=0} dx = N_n \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a^2} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} H_n\left(\frac{x}{a}\right) dx \\
 &= N_n \frac{a}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 a \xi} H_n(\xi) d\xi = \frac{N_n a (-1)^n}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 a \xi} \frac{d^n (e^{-\xi^2})}{d\xi^n} d\xi \\
 &= \frac{N_n a}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \left(\frac{i}{\hbar} p_0 a\right)^n (-1)^{2n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 a \xi} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}}}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{i}{\hbar} p_0 a\right)^n \quad (10.15)
 \end{aligned}$$

При вычислении (10.15) мы использовали утверждения:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) \quad (10.16)$$

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 a \xi} e^{-\xi^2} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\xi^2 - \frac{i}{\hbar} p_0 a \xi + \left(\frac{i p_0 a}{2\hbar}\right)^2 - \left(\frac{i p_0 a}{2\hbar}\right)^2\right)} d\xi \\
 &= e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\xi - \frac{i p_0 a}{2\hbar}\right)^2} d\xi = \sqrt{\pi} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}} \quad (10.17)
 \end{aligned}$$

Из (10.15) следует, что

$$|C_n|^2 = e^{-p_0^2 a^2 / 2\hbar^2} \left(\frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2}\right)^n \frac{1}{n!} \quad (10.18)$$

Если ввести $\langle n \rangle = \frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2}$, то получим распределение Пуассона:

$$|C_n|^2 = \frac{e^{-\langle n \rangle} \langle n \rangle^n}{n!} \quad (10.19)$$

При $\langle n \rangle \gg 1$ распределение Пуассона переходит в Гауссово распределение. В дальнейшем мы увидим, что состояние (10.9) является когерентным. Рассмотрим динамику данного состояния:

$$\begin{aligned}
 \psi(x, t) &= \sum C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum \left(\frac{i p_0 a}{\hbar}\right)^n \left(\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} H_n\left(\frac{x}{a}\right) e^{-\frac{x^2}{2a^2}} e^{-i\omega t} e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}} \\
 &= e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \sum \left(\frac{i p_0 a}{2\hbar} e^{-i\omega t}\right)^n \frac{1}{n!} H_n\left(\frac{x}{a}\right) \quad (10.20)
 \end{aligned}$$

Воспользуемся формулой:

$$\sum_n \frac{\lambda^n H_n(\xi)}{n!} = e^{-\lambda^2 + 2\lambda\xi}, \quad (10.21)$$

$$\lambda = \frac{i p_0 a}{2\hbar} e^{-i\omega t} \quad (10.22)$$

Продолжим вычисления для плотности вероятности

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = e^{-\lambda^2} e^{-\lambda^{*2}} e^{2\frac{x}{a}(\lambda+\lambda^*)} \frac{e^{-\frac{x^2}{a^2}}}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2}}, \quad (10.23)$$

где

$$-(\lambda^2 + (\lambda^*)^2) = \frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2} (e^{-2i\omega t} + e^{2i\omega t}) = \frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2} \cos 2\omega t, \quad (10.24)$$

$$\lambda + \lambda^* = \frac{ip_0 a}{2\hbar} e^{-i\omega t} + \left(-\frac{ip_0 a}{2\hbar}\right) e^{i\omega t} = -\frac{ip_0 a}{2\hbar} 2i \sin \omega t = \frac{p_0 a}{\hbar} \sin \omega t \quad (10.25)$$

Подставим (10.24), (10.25) в (10.23):

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \frac{e^{-\frac{x^2}{a^2}}}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2}} e^{\frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2} \cos 2\omega t} e^{2\frac{x}{a} \frac{p_0 a}{\hbar} \sin \omega t} = \frac{e^{-\frac{x^2}{a^2}}}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2} 2 \sin^2 \omega t} e^{2\frac{x}{a} \frac{p_0 a}{\hbar} \sin \omega t} \\ &= \frac{e^{-\left(\frac{x}{a} - \frac{p_0 a}{\hbar} \sin \omega t\right)^2}}{a\sqrt{\pi}} = \frac{e^{-\left(x - \frac{p_0 a^2}{\hbar} \sin \omega t\right)^2 / a^2}}{a\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (10.26)$$

Мы получили плотность вероятности, которая имеет Гауссову форму, ширина которой не меняется со временем, то есть дисперсия

$$D_x(t) = \frac{a^2}{2} = const \quad (10.27)$$

Среднее значение зависит от времени следующим образом:

$$\langle x(t) \rangle = a \frac{p_0 a}{\hbar} \sin \omega t = \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \quad (10.28)$$

Мы получили волновой пакет, который осциллирует по классической траектории и совсем не расплывается, это и есть когерентное состояние осциллятора.

Когерентное состояние

Когерентное состояние представляет собой осциллирующий волновой пакет, координата центра масс которого меняется во времени по закону

$$\langle x(t) \rangle = A \cos(\omega t - \varphi) \quad (10.29)$$

Причем данный волновой пакет не расплывается, и дисперсия координаты соответствует дисперсии вакуумного состояния

$$D_x(t) = \frac{a^2}{2} \quad (10.30)$$

Можно добиться того, чтобы

$$A \gg \Delta x \sim \sqrt{D_x}, \quad (10.31)$$

это означает, что динамика такого волнового пакета очень похожа на динамику классической частицы. Когерентное состояние можно задать, например, сдвинув вакуумное состояние на x_0 :

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2}, \quad (10.32)$$

или толкнув его, придав средний импульс p_0 :

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2a^2} e^{\frac{i}{\hbar}p_0x}, \quad (10.33)$$

или и сдвинув и толкнув:

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2} e^{\frac{i}{\hbar}p_0x} \quad (10.34)$$

Состояния (10.32) и (10.33) представляют собой просто разные фазы временной динамики одного и того же состояния. Когерентное состояние можно разложить по стационарным состояниям осциллятора:

$$\psi_{\text{ког}} = \sum C_n \psi_n, \quad (10.35)$$

где при $\langle p \rangle = p_0, x_0 = 0$

$$C_n = \left(\frac{ip_0a}{2\hbar}\right)^n e^{-\frac{p_0^2 a^2}{4\hbar^2}} \Rightarrow \quad (10.36)$$

Откуда получим распределение Пуассона:

$$|C_n|^2 = \frac{\langle N \rangle^n e^{-\langle N \rangle}}{n!}, \quad (10.37)$$

где при $\langle p \rangle = p_0, x_0 = 0$

$$\langle N \rangle = \frac{p_0^2 a^2}{2\hbar^2}, \quad (10.38)$$

а при $p_0 = 0, \langle x \rangle = x_0$

$$\langle N \rangle = \frac{x_0^2}{2a^2} \quad (10.39)$$

В общем виде коэффициенты могут быть заданы формулой:

$$C_n = \frac{e^{-|\alpha|^2/2} \alpha^n}{\sqrt{n!}}, \quad (10.40)$$

где

$$|\alpha|^2 = \langle N \rangle, \quad (10.41)$$

$$\alpha = |\alpha| e^{i\varphi} \quad (10.42)$$

В случае $\langle p \rangle = p_0, x_0 = 0$ фаза $\varphi = \frac{\pi}{2}$. Часто когерентное состояние обозначают ψ_α :

$$\psi_\alpha = \sum \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n e^{-|\alpha|^2/2} \quad (10.43)$$

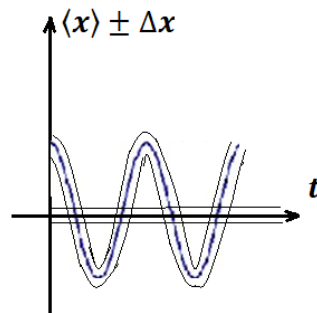


Рис. 10.3. Зависимость от времени средней координаты центра масс пакета в когерентном состоянии при $p_0 = 0, \langle x \rangle = x_0$.

Зависимость средней координаты от времени в случае $p_0 = 0, \langle x \rangle = x_0$ представлена на рис. 10.3:

$$\langle x(t) \rangle = x_0 \cos \omega t, \tag{10.44}$$

где ширина линии

$$\Delta x \sim \sqrt{D_x} \sim a \tag{10.45}$$

На рис. 10.3. также изображена средняя координата вакуумного состояния $\langle x \rangle = 0$ с шириной Δx . Зачастую неопределенность Δx называют неопределенностью дробового шума. Для всех других состояний с большим номером n неопределенность координаты возрастает. Минимальная неопределенность координаты имеет место в вакуумном и когерентном состояниях. Когерентным волновой пакет называется также потому, что суперпозиция (10.35) устроена таким образом, что фазы коэффициентов C_n так отличаются друг от друга с изменением номера n , что суммарно складываются в волновой пакет, который не расплывается, и плотность вероятности характеризуется Гауссом с постоянной шириной. Динамику такого волнового пакета можно изобразить на фазовой диаграмме (рис. 10.4). В безразмерных переменных дисперсии координаты и импульса равны

$$D_\xi = D_{p_\xi} = \frac{1}{2} \tag{10.46}$$

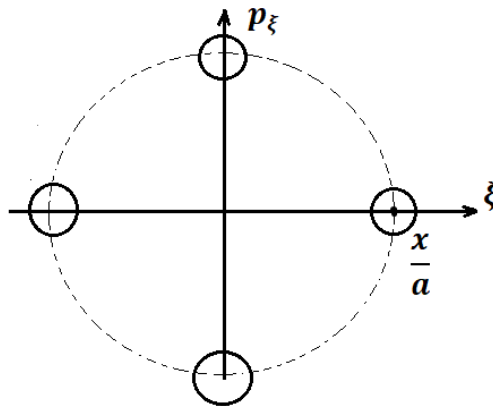


Рис. 10.4. Динамика волнового пакета на фазовой диаграмме.

Сжатый вакуум

Сжатым вакуумом называется состояние в осцилляторе, которое можно получить за счет «сжатия» вакуумного состояния:

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2b^2}, \tag{10.47}$$

где $b \neq a = \sqrt{\hbar/m\omega}$. Перепишем (10.47) в безразмерном виде

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} b/a}} e^{-\xi^2/2(b/a)^2} \quad (10.48)$$

Параметр b/a характеризует степень сжатия.

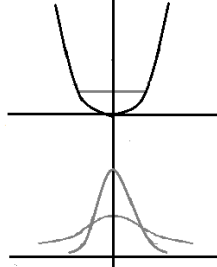


Рис. 10.5. Состояние сжатого вакуума.

Состояние сжатого вакуума можно разложить по стационарным состояниям осциллятора:

$$\psi_{\text{сж}} = \sum C_n \psi_n \quad (10.49)$$

С точки зрения замены $x \rightarrow -x$ состояние $\psi_{\text{сж}}$ является четным, поэтому в сумму (10.49) будут входить только четные состояния. Поскольку коэффициенты C_n являются проекциями данного состояния $\psi_{\text{сж}}$ на стационарные состояния осциллятора

$$C_n = \langle \psi_n | \psi_{\text{сж}} \rangle, \quad (10.50)$$

то их значения будут падать с ростом номера n .

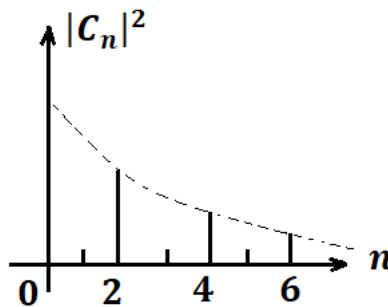


Рис. 10.6. Вероятность заселения стационарного состояния в зависимости от номера.

Динамику волнового пакета (10.49) можно представить в виде

$$\psi(x, t) = \sum C_n \psi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (10.51)$$

Можно получить рекуррентную формулу связи для коэффициентов:

$$|C_{2n+2}|^2 = |C_{2n}|^2 \frac{\langle n \rangle}{\langle n \rangle + 1} \frac{2n - 1}{2n} \quad (10.52)$$

Мы видим, что $|C_n|^2$ очень медленно спадает с ростом n . Дисперсия номера n равна

$$D_n = 2\langle n \rangle^2 + 2\langle n \rangle \quad (10.53)$$

Это означает, что нужно учесть очень большое количество состояний для того, чтобы соответствующая сумма вероятностей была близка к единице. Оценим средний номер $\langle n \rangle$ для данного распределения, для этого вспомним, что

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (10.54)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle E \rangle = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (10.55)$$

Подставим (10.54) в (10.55):

$$\frac{\hbar^2}{2b^2 2m} + \frac{m\omega^2 b^2}{4} = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow \quad (10.56)$$

$$\frac{\hbar\omega a^2}{4 b^2} + \frac{\hbar\omega b^2}{4 a^2} = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow \quad (10.57)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{a^2}{b^2} + \frac{b^2}{a^2} - 2 \right) = \frac{1}{4} \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right)^2 \quad (10.58)$$

Среднее число фотонов определяется степенью сжатия. Если рассматривать динамику пакета (10.49), то мы увидим, что его центр масс стоит на месте, а изменяется только ширина (рис. 10.7). Дисперсия координаты будет меняться со временем по закону

$$D_x(t) = \frac{b^2}{2} \cos^2 \omega t + \frac{a^4}{2b^2} \sin^2 \omega t = \frac{a^2}{2} \left(\frac{b^2}{a^2} \cos^2 \omega t + \frac{a^2}{b^2} \sin^2 \omega t \right) \quad (10.59)$$

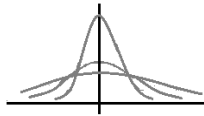


Рис. 10.7. Динамика состояния сжатого вакуума.

На рис. 10.3 дорисуем график $\langle x(t) \rangle$ для сжатого состояния, для которого

$$\langle x(t) \rangle = 0, \langle p(t) \rangle = 0 \quad (10.60)$$

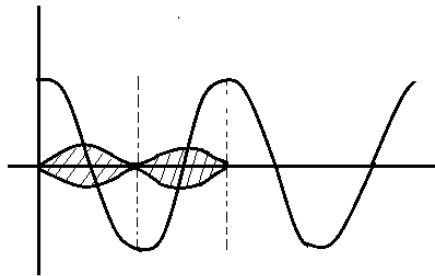


Рис. 10.8. Зависимость от времени средней координаты центра масс в вакуумном, когерентном и сжатом состояниях.

При $b \ll a$ можно добиться того, что дисперсия сжатого состояния будет много меньше дисперсии вакуумного состояния. Это, так называемое, преодоление предела дробового шума. Состояние сжатого вакуума в определенные моменты времени характеризуется очень малым разбросом координаты по сравнению даже с вакуумным состоянием

осциллятора. Такое состояние может быть использовано для высокоточных измерений, в частности в детекторах гравитационных волн.

Если при $t = 0$ выполнено $b \ll a$, то есть дисперсия координаты мала, то, исходя из соотношения неопределенностей, дисперсия импульса, наоборот, будет большой

$$D_p = \frac{\hbar^2}{2b^2} \quad (10.61)$$

Начальное состояние на фазовой диаграмме представляет собой эллипс, который с течением времени будет поворачиваться (рис. 10.9). Динамика сжатого состояния может быть описана с помощью квадратуры

$$x_\beta = \xi \cos \beta + p_\xi \sin \beta \quad (10.62)$$

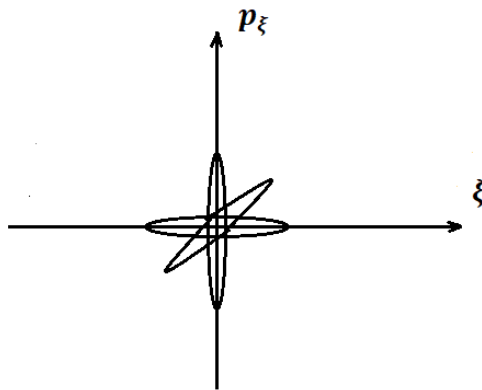


Рис. 10.9. Динамика сжатого состояния на фазовой плоскости.

Лекция 11. Представление Гейзенберга

Представление Гейзенберга для свободной частицы

Мы пока рассмотрели два подхода к исследованию динамики квантовой системы. Первый и наиболее общий подход – это решение нестационарного уравнения Шредингера:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \\ \psi|_{t=0} = \psi_0 \end{cases} \quad (11.1)$$

На примере состояния сжатого вакуума мы выяснили, что решить такую задачу может быть не просто. Второй подход – это использование теоремы Эренфеста, но он дает очень ограниченную информацию только про среднюю координату и средний импульс. Хочется найти подход, который, с одной стороны, позволил бы не находить полную волновую функцию, зависящую от времени, и, с другой стороны, давал информацию о средних значениях для большего числа переменных, а также о дисперсиях.

Мы будем рассматривать подход, основанный на, так называемом, представлении Гейзенберга. Решением (11.1) является волновая функция в представлении Шредингера $\psi_{\text{ш}}$, которая зависит от времени. Рассмотрим гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_0$, независимый от времени, тогда формально уравнение (11.1) может быть решено, то есть волновая функция в представлении Шредингера $\psi_{\text{ш}}$ может быть записана в виде:

$$\psi_{\text{ш}}(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \psi_{in}(\vec{r}), \quad (11.2)$$

где $\psi_{in} = \psi_0$ – заданное состояние в некоторый момент времени. Возникает идея – ввести волновую функцию в представлении Гейзенберга:

$$\psi_{\Gamma} = \hat{S}\psi_{\text{ш}}, \quad (11.3)$$

где унитарное преобразование \hat{S} можно выбрать в виде:

$$\hat{S} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} \quad (11.4)$$

Тогда функция в представлении Гейзенберга будет равна просто начальной функции:

$$\psi_{\Gamma} = \psi_{in} \quad (11.5)$$

Это некоторая попытка не находить волновую функцию, зависящую от времени, а получить информацию о динамике системы, базируясь на начальном состоянии, которое задано. Для любой наблюдаемой величины \mathcal{F} ее операторы в представлении Гейзенберга и Шредингера связаны следующим образом:

$$\hat{\mathcal{F}}_{\Gamma} = \hat{S}\hat{\mathcal{F}}_{\text{ш}}\hat{S}^+ \quad (11.6)$$

Среднее значение наблюдаемой величины \mathcal{F} в представлении Гейзенберга равно

$$\langle \psi_{\Gamma} | \hat{\mathcal{F}}_{\Gamma} | \psi_{\Gamma} \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{\mathcal{F}}_{\text{ш}} \hat{S}^+ | \psi_{in} \rangle = \langle \psi_{\text{ш}} | \hat{\mathcal{F}}_{\text{ш}} | \psi_{\text{ш}} \rangle \quad (11.7)$$

Мы получили, что функция в представлении Гейзенберга ψ_Γ не зависит от времени, но оператор в представлении Гейзенберга $\hat{\mathcal{F}}_\Gamma$ зависит от времени. На самом деле, можно получить уравнение движения для оператора в представлении Гейзенберга:

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}_\Gamma}{dt} = \frac{d\hat{S}}{dt} \hat{\mathcal{F}}_\Gamma \hat{S}^+ + \hat{S} \hat{\mathcal{F}}_\Gamma \frac{d\hat{S}^+}{dt} = \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{S} \hat{\mathcal{F}}_\Gamma \hat{S}^+ - \frac{i}{\hbar} \hat{S} \hat{\mathcal{F}}_\Gamma \hat{S}^+ \hat{H}_0 = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\mathcal{F}}_\Gamma] \quad (11.8)$$

Заметим, что

$$\hat{H}_\Gamma = \hat{S} \hat{H}_0 \hat{S}^+ = \hat{H}_0 \quad (11.9)$$

Напомним, что волновая функция в представлении Шредингера зависит от времени, а оператор наблюдаемой величины – не зависит от времени. В представлении Гейзенберга, наоборот, волновая функция не зависит от времени, а оператор зависит. Итак, мы получим систему:

$$\begin{cases} \frac{d\hat{\mathcal{F}}_\Gamma}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_\Gamma, \hat{\mathcal{F}}_\Gamma], \\ \hat{\mathcal{F}}_\Gamma|_{t=0} = \hat{\mathcal{F}}_\text{ш} \end{cases} \quad (11.10)$$

где мы также задали начальное условие для оператора $\hat{\mathcal{F}}_\Gamma$. Сравнивая выражения для гамильтонианов в представлении Шредингера и Гейзенберга

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_\text{ш} = \frac{\hat{p}_\text{ш}^2}{2m} + \hat{U}_\text{ш}(\vec{r}) = \hat{H}_\Gamma = \frac{\hat{p}_\Gamma^2}{2m} + \hat{U}_\Gamma(\vec{r}), \quad (11.11)$$

мы видим, что суммы операторов кинетической и потенциальной энергий в представлениях Шредингера и Гейзенберга равны, но данные операторы в отдельности не равны друг другу.

Рассмотрим свободную частицу в одномерном случае. Гамильтониан будет равен

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \quad (11.12)$$

Запишем уравнения вида (11.10) для операторов координаты и импульса:

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_\Gamma, \hat{x}_\Gamma] = \frac{\hat{p}_\Gamma}{m}, \quad (11.13)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_\Gamma, \hat{p}_\Gamma] = -\frac{\partial U}{\partial x} \Big|_{x=\hat{x}_\Gamma}, \quad (11.14)$$

где в произвольном случае $\hat{H}_\Gamma = \frac{\hat{p}_\Gamma^2}{2m} + \hat{U}_\Gamma(\vec{r})$. Начальные условия имеют вид:

$$\hat{x}_\Gamma|_{t=0} = \hat{x}_\text{ш}, \quad (11.15)$$

$$\hat{p}_\Gamma|_{t=0} = \hat{p}_\text{ш} \quad (11.16)$$

Для свободной частицы получим уравнения:

$$\frac{d\hat{x}_\Gamma}{dt} = \frac{\hat{p}_\Gamma}{m}, \quad (11.17)$$

$$\frac{d\hat{p}_\Gamma}{dt} = 0 \quad (11.18)$$

Интегрируя (11.18) с учетом начального условия (11.16), получим

$$\hat{p}_r = \hat{p}_w \quad (11.19)$$

Зная (11.19) и начальное условие (11.15), найдем эволюцию оператора координаты:

$$\hat{x}_r(t) = \frac{\hat{p}_w}{m} t + \hat{x}_w \quad (11.20)$$

Теперь зададим начальную волновую функцию как гауссов пакет:

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 t} \quad (11.21)$$

На основании полученных выше уравнений найдем эволюцию средних значений импульса и координаты свободной частицы:

$$\langle p(t) \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{p}_r(t) | \psi_{in} \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{p}_w | \psi_{in} \rangle = p_0, \quad (11.22)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{x}_r(t) | \psi_{in} \rangle = \langle \psi_{in} | \left[\frac{\hat{p}_w}{m} t \right] | \psi_{in} \rangle + \langle \psi_{in} | \hat{x}_w | \psi_{in} \rangle = \frac{p_0}{m} t + x_0 \quad (11.23)$$

Мы получили, что движение центра масс соответствует классической траектории равномерного прямолинейного движения со средним импульсом p_0 .

Вычисление дисперсий координаты и импульса, зависящих от времени

Дисперсия координаты в зависимости от времени в представлении Гейзенберга:

$$D_x(t) = \langle x_r^2 \rangle - (\langle x_r \rangle)^2 \quad (11.24)$$

Вычислим оператор квадрата координаты в представлении Гейзенберга:

$$\hat{x}_r^2(t) = \left(\frac{\hat{p}_w}{m} t + \hat{x}_w \right) \left(\frac{\hat{p}_w}{m} t + \hat{x}_w \right) = \frac{\hat{p}_w^2 t^2}{m^2} + \hat{x}_w^2 + \frac{t}{m} (\hat{p}_w \hat{x}_w + \hat{x}_w \hat{p}_w) \quad (11.25)$$

Чтобы получить $\langle x_r^2 \rangle$, усредним (11.25) по начальной функции (11.20), поскольку $\psi_r = \psi_{in} = \psi|_{t=0}$:

$$\langle x_r^2(t) \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{x}_r^2(t) | \psi_{in} \rangle = \frac{t^2}{m^2} \langle p_w^2 \rangle|_{t=0} + \langle x_w^2 \rangle|_{t=0} + \frac{t}{m} \langle \hat{p}_w \hat{x}_w + \hat{x}_w \hat{p}_w \rangle|_{t=0} \quad (11.26)$$

Вычислим квадрат средней координаты в представлении Гейзенберга:

$$(\langle x_r \rangle)^2 = (\langle x \rangle|_{t=0})^2 + \frac{t^2}{m^2} (\langle p \rangle|_{t=0})^2 + 2 \frac{t}{m} \langle x \rangle|_{t=0} \langle p \rangle|_{t=0} \quad (11.27)$$

В итоге

$$D_x(t) = \frac{t^2}{m^2} D_p|_{t=0} + D_x|_{t=0} + \frac{t}{m} (\langle p_w x_w + x_w p_w \rangle|_{t=0} - 2 \langle x \rangle \langle p \rangle|_{t=0}) \quad (11.28)$$

Можно показать, что для гауссова пакета скобка в (11.28) равна нулю, тогда

$$D_x(t) = \frac{a^2}{2} + \frac{t^2}{m^2} \frac{\hbar^2}{2a^2} = \frac{1}{2} \left(a^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^2} \right) \quad (11.29)$$

Таким образом, зная динамику оператора, мы можем, не вычисляя саму волновую функцию, получить выражение для дисперсии. Аналогично можно найти дисперсию импульса в зависимости от времени:

$$D_p(t) = \langle p_r^2(t) \rangle - (\langle p_r(t) \rangle)^2 \quad (11.30)$$

Представление Гейзенберга для движения в постоянном поле

Рассмотрим движение в постоянном поле, потенциальная энергия имеет следующий вид:

$$U(x) = -e\mathcal{E}_0 x \quad (11.31)$$

Уравнения движения для операторов координаты и импульса:

$$\begin{cases} \frac{d\hat{x}_r}{dt} = \frac{\hat{p}_r}{m} \\ \frac{d\hat{p}_r}{dt} = -\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}_r} = e\mathcal{E}_0 \end{cases} \quad (11.32)$$

Интегрируя второе уравнение (11.32) с учетом начального условия, получим

$$\hat{p}_r = e\mathcal{E}_0 t + \hat{p}_w \quad (11.33)$$

Подставим (11.33) в первое уравнение (11.32):

$$\hat{x}_r = \frac{e\mathcal{E}_0 t^2}{2m} + \frac{\hat{p}_w}{m} t + \hat{x}_w \quad (11.34)$$

Дисперсия координаты в зависимости от времени в представлении Гейзенберга:

$$D_x(t) = \langle x_r^2 \rangle - (\langle x_r \rangle)^2 \quad (11.35)$$

Вычислим оператор квадрата координаты в представлении Гейзенберга:

$$\hat{x}_r^2(t) = \left(\frac{e\mathcal{E}_0 t}{2m} \right)^2 + \left(\frac{\hat{p}_w}{m} t \right)^2 + \hat{x}_w^2 + 2 \frac{e\mathcal{E}_0 t^2}{2m} \frac{\hat{p}_w}{m} + \frac{t}{m} (\hat{p}_w \hat{x}_w + \hat{x}_w \hat{p}_w) + 2 \frac{e\mathcal{E}_0 t^2}{2m} \hat{x}_w \quad (11.36)$$

Зададим начальное состояние в виде

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 t} \quad (11.37)$$

Вычислим квадрат средней координаты в представлении Гейзенберга:

$$\begin{aligned} (\langle x_r(t) \rangle)^2 &= \left(\frac{e\mathcal{E}_0 t}{2m} \right)^2 + \left(\frac{t}{m} \langle p \rangle|_{t=0} \right)^2 + (\langle x_w \rangle|_{t=0})^2 + 2 \frac{e\mathcal{E}_0 t^2}{2m} \frac{\langle p \rangle|_{t=0}}{m} + 2 \frac{\langle \hat{p}_w \rangle \langle \hat{x}_w \rangle|_{t=0} t}{m} \\ &+ 2 \frac{e\mathcal{E}_0 t^2}{2m} \langle x_w \rangle|_{t=0} \end{aligned} \quad (11.38)$$

Усредняя оператор (11.36) по начальной функции (11.37), в итоге получим дисперсию координаты в виде:

$$D_x(t) = \frac{t^2}{m^2} (\langle p_{\text{ш}}^2 \rangle - (\langle p_{\text{ш}} \rangle)^2) + D_x|_{t=0} = \frac{t^2}{m^2} D_p|_{t=0} + D_x|_{t=0} = \frac{a^2}{2} + \frac{t^2}{m^2} \frac{\hbar^2}{2a^2} \quad (11.39)$$

Заметим, что мы получили тот же ответ, что и для свободной частицы (11.29). Таким образом, роль поля $U(x)$ заключается в движении центра масс пакета.

Представление Гейзенберга для гармонического осциллятора

Рассмотрим гармонический осциллятор в одномерном случае, гамильтониан которого равен

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (11.40)$$

Уравнения движения для операторов координаты и импульса в представлении Гейзенберга:

$$\begin{cases} \frac{d\hat{x}_r}{dt} = \frac{\hat{p}_r}{m} \\ \frac{d\hat{p}_r}{dt} = -\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=\hat{x}_r} = -m\omega^2 \hat{x}_r \end{cases} \quad (11.41)$$

Продифференцируем первое уравнение (11.41) и получим уравнение гармонического осциллятора:

$$\frac{d^2 \hat{x}_r}{dt^2} = -\omega^2 \hat{x}_r \quad (11.42)$$

Решением (11.42) является функция

$$\hat{x}_r(t) = \hat{A} \cos \omega t + \hat{B} \sin \omega t \quad (11.43)$$

Из (11.43) при $t = 0$ и начального условия следует, что

$$\hat{A} = \hat{x}_{\text{ш}} \quad (11.44)$$

Решение для импульса имеет вид

$$\hat{p}_r(t) = -m\omega \hat{A} \sin \omega t + m\omega \hat{B} \cos \omega t \quad (11.45)$$

Из (11.45) при $t = 0$ и начального условия следует, что

$$\hat{B} = \frac{\hat{p}_{\text{ш}}}{m\omega} \quad (11.46)$$

В итоге получаем решение:

$$\hat{x}_r(t) = \hat{x}_{\text{ш}} \cos \omega t + \frac{\hat{p}_{\text{ш}}}{m\omega} \sin \omega t, \quad (11.47)$$

$$\hat{p}_r(t) = \hat{p}_{\text{ш}} \cos \omega t - m\omega \hat{x}_{\text{ш}} \sin \omega t \quad (11.48)$$

Дисперсия координаты в представлении Гейзенберга:

$$D_x(t) = \langle x_r^2 \rangle - (\langle x_r \rangle)^2 = [\langle x_{\text{ш}}^2 \rangle - (\langle x_{\text{ш}} \rangle)^2] \cos^2 \omega t + [\langle p_{\text{ш}}^2 \rangle - (\langle p_{\text{ш}} \rangle)^2] \frac{\sin^2 \omega t}{m^2 \omega^2} + \frac{\cos \omega t \sin \omega t}{m\omega} [\langle \hat{p}_{\text{ш}} \hat{x}_{\text{ш}} + \hat{x}_{\text{ш}} \hat{p}_{\text{ш}} \rangle - 2\langle \hat{x}_{\text{ш}} \rangle \langle \hat{p}_{\text{ш}} \rangle] \quad (11.49)$$

где

$$\langle x_{\text{ш}}^2 \rangle - (\langle x_{\text{ш}} \rangle)^2 = D_x|_{t=0}, \quad (11.50)$$

$$\langle p_{\text{ш}}^2 \rangle - (\langle p_{\text{ш}} \rangle)^2 = D_p|_{t=0} \quad (11.51)$$

1) В качестве начального состояния зададим когерентное состояние:

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2} e^{\frac{i}{\hbar}p_0t}, \quad (11.52)$$

где $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$. В этом случае

$$D_x|_{t=0} = \frac{a^2}{2}, \quad (11.53)$$

$$D_p|_{t=0} = \frac{\hbar^2}{2a^2} \quad (11.54)$$

Поскольку для гауссова пакета третье слагаемое в (11.49) равно нулю, получаем

$$D_x(t) = \frac{a^2}{2} \cos^2 \omega t + \frac{\hbar^2}{2a^2 m^2 \omega^2} \sin^2 \omega t = \frac{a^2}{2} (\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = \frac{a^2}{2} \quad (11.55)$$

2) Теперь в качестве начального состояния зададим состояние сжатого вакуума:

$$\psi|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2b^2} \quad (11.56)$$

Используя (11.47), найдем среднюю координату от времени:

$$\langle x(t) \rangle = \langle \psi_{in} | \hat{x}_r(t) | \psi_{in} \rangle = \langle x_{\text{ш}} \rangle|_{t=0} \cos \omega t + \frac{\langle p_{\text{ш}} \rangle|_{t=0}}{m\omega} \sin \omega t = 0 \quad (11.57)$$

Найдем дисперсию координаты:

$$D_x(t) = \frac{b^2}{2} \cos^2 \omega t + \frac{\hbar^2}{2b^2 m^2 \omega^2} \sin^2 \omega t = \frac{b^2}{2} \cos^2 \omega t + \frac{a^4}{2b^2} \sin^2 \omega t \quad (11.58)$$

Представление Гейзенберга позволяет анализировать динамику квантовой системы. Поскольку все представления эквивалентны, и в представлении Гейзенберга можно посчитать волновую функцию, зависящую от времени, но иногда это достаточно трудоемко.

Лекция 12. Осциллятор

Операторы рождения и уничтожения

Напомним гамильтониан одномерного осциллятора

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (12.1)$$

Когда мы решали задачу о стационарных состояниях в координатном представлении, мы обезразмеривали гамильтониан, вводя безразмерную координату $\xi = x/a$, где $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$. В этом случае

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial (x/a)} \frac{1}{a} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \xi} \sqrt{\hbar m \omega} \Rightarrow \quad (12.2)$$

$$\hat{H} = \hbar\omega \frac{(\hat{p}_\xi^2 + \xi^2)}{2} \quad (12.3)$$

Введем операторы:

$$\hat{b} = \frac{\xi + i\hat{p}_\xi}{\sqrt{2}}, \quad (12.4)$$

$$\hat{b}^+ = \frac{\xi - i\hat{p}_\xi}{\sqrt{2}} \Rightarrow \quad (12.5)$$

$$\begin{aligned} \hat{b}^+ \hat{b} &= \frac{1}{2} (\xi - i\hat{p}_\xi)(\xi + i\hat{p}_\xi) = \frac{1}{2} (\xi^2 + \hat{p}_\xi^2 - i(\hat{p}_\xi \xi - \xi \hat{p}_\xi)) = \frac{(\xi^2 + \hat{p}_\xi^2)}{2} - i \frac{[\hat{p}_\xi, \xi]}{2} \\ &= \frac{\xi^2 + \hat{p}_\xi^2}{2} - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (12.6)$$

где коммутатор операторов $\hat{\xi}$ и \hat{p}_ξ равен

$$[\hat{p}_\xi, \hat{\xi}] = \frac{1}{i} \quad (12.7)$$

Мы можем выразить гамильтониан (12.3) через операторы \hat{b}^+ и \hat{b} и решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi \Rightarrow \quad (12.8)$$

$$\hbar\omega \hat{b}^+ \hat{b} \psi_n = \left(E_n - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \psi_n \quad (12.9)$$

Пусть состояние $\psi_g = \psi_0$ — это основное состояние с минимальной энергией, для которого выполнено уравнение

$$\hbar\omega \hat{b}^+ \hat{b} \psi_0 = \left(E_0 - \frac{\hbar\omega}{2} \right) \psi_0 \quad (12.10)$$

Подействуем на уравнение (12.10) слева и справа оператором \hat{b} :

$$\hat{b}(\hbar\omega\hat{b}^+\hat{b}\psi_0) = \left(E_0 - \frac{\hbar\omega}{2}\right)(\hat{b}\psi_0) \quad (12.11)$$

Заметим, что в уравнении (12.11) можно выделить новое состояние $\hat{b}\psi_0$, которое получается действием оператора \hat{b} на основное состояние. Коммутатор операторов \hat{b}^+ и \hat{b} :

$$[\hat{b}, \hat{b}^+] = \frac{1}{2}[(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi), (\hat{\xi} - i\hat{p}_\xi)] = \frac{1}{2}(-i[\hat{\xi}, \hat{p}_\xi] + i[\hat{p}_\xi, \hat{\xi}]) = 1 \Rightarrow \quad (12.12)$$

$$\hat{b}\hat{b}^+ - \hat{b}^+\hat{b} = 1 \quad (12.13)$$

Перепишем (12.11) с учетом (12.13):

$$\hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1)(\hat{b}\psi_0) = \left(E_0 - \frac{\hbar\omega}{2}\right)(\hat{b}\psi_0) \Rightarrow \quad (12.14)$$

$$\hbar\omega\hat{b}^+\hat{b}(\hat{b}\psi_0) = \left(E_0 - \frac{\hbar\omega}{2} - \hbar\omega\right)(\hat{b}\psi_0) \quad (12.15)$$

Мы получили следующий результат, что если для основного состояния ψ_0 выполнено уравнение (12.10), то состояние $\hat{b}\psi_0$ тоже является решением уравнения с энергией, меньшей на $\hbar\omega$. Но такого не должно быть, потому что мы договорились, что ψ_0 – состояние с минимальной энергией. Следовательно, состояние $\hat{b}\psi_0$ должно быть равно нулю. Подставляя

$$\hat{b}\psi_0 = 0 \quad (12.16)$$

в уравнение (12.10), найдем энергию основного состояния или минимальную энергию частицы в осцилляторе:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (12.17)$$

Подставляя выражение для оператора \hat{b} в (12.16), найдем волновую функцию основного состояния:

$$\left(\frac{\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi}{\sqrt{2}}\right)\psi_0 = 0 \Rightarrow \quad (12.18)$$

$$\xi\psi_0 + \frac{\partial\psi_0}{\partial\xi} = 0 \Rightarrow \quad (12.19)$$

$$\psi_0 = Ae^{-\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\xi^2/2} \quad (12.20)$$

Теперь давайте подействуем на уравнение (12.9) слева и справа оператором \hat{b}^+ :

$$\hat{b}^+(\hbar\omega\hat{b}^+\hat{b}\psi_n) = \left(E_n - \frac{\hbar\omega}{2}\right)(\hat{b}^+\psi_n) \quad (12.21)$$

Перепишем (12.21) с учетом (12.13):

$$\hat{b}^+\hbar\omega(\hat{b}\hat{b}^+ - 1)\psi_n = \left(E_n - \frac{\hbar\omega}{2}\right)(\hat{b}^+\psi_n) \Rightarrow \quad (12.22)$$

$$\hbar\omega\hat{b}^+\hat{b}(\hat{b}^+\psi_n) = \left(E_n - \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\right)(\hat{b}^+\psi_n) \quad (12.23)$$

Таким образом, если функция ψ_n является решением стационарного уравнения Шредингера (12.9) с энергией E_n , то состояние $\hat{b}^+\psi_n$ тоже является решением уравнения с энергией, большей на $\hbar\omega$. Зная основное состояние ψ_0 и соответствующую энергию $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$, можем найти следующее состояние и его энергию:

$$\psi_1 = \hat{b}^+\psi_0, \quad (12.24)$$

$$E_1 = E_0 + \hbar\omega \quad (12.25)$$

Последовательно мы можем найти волновые функции всех стационарных состояний и спектр энергий:

$$E_n = E_0 + n\hbar\omega = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (12.26)$$

Перепишем (12.9) с учетом (12.26):

$$\hbar\omega \hat{b}^+ \hat{b} \psi_n = n\hbar\omega \psi_n \quad (12.27)$$

Можно трактовать каждое состояние ψ_n как состояние с конкретным числом возбуждений $\hbar\omega$. Сокращая (12.27) на $\hbar\omega$, получим уравнение

$$\hat{b}^+ \hat{b} \psi_n = n \psi_n \quad (12.28)$$

Видно, что ψ_n является собственной функцией оператора $\hat{b}^+ \hat{b}$ с собственным значением n . Оператор $\hat{b}^+ \hat{b}$ можно трактовать как оператор числа возбуждений или оператор числа фотонов \hat{n} . Считая, что нас теперь не очень волнуют координатные свойства волновых функций стационарных состояний, можно обозначить ψ_n как вектор состояния $|n\rangle$ с конкретным номером n . В этом случае уравнение (12.28) принимает вид:

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle \quad (12.29)$$

Состояния $|n\rangle$ являются собственными функциями оператора Гамильтона и оператора числа фотонов. Гамильтониан можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \quad (12.30)$$

Поддействовав оператором \hat{b}^+ на состояние $|n\rangle$, получим

$$\hat{b}^+ |\psi_n\rangle = C |\psi_{n+1}\rangle, \quad (12.31)$$

где коэффициент C определяется из условия нормировки:

$$\langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle = 1 = \frac{1}{C^2} \langle \psi_n | \hat{b} \hat{b}^+ | \psi_n \rangle = \frac{1}{C^2} \langle \psi_n | 1 + \hat{b}^+ \hat{b} | \psi_n \rangle = \frac{n+1}{C^2} \Rightarrow \quad (12.32)$$

$$C = \sqrt{n+1} \Rightarrow \quad (12.33)$$

$$\hat{b}^+ |\psi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\psi_{n+1}\rangle \quad (12.34)$$

Физический смысл оператора \hat{b}^+ заключается в том, что, когда он действует на собственное состояние оператора числа возбуждений, то получается состояние, следующее по энергии, с коэффициентом $\sqrt{n+1}$. Оператор \hat{b}^+ часто называют повышающим оператором или оператором рождения.

Поддействовав оператором \hat{b} на состояние $|n\rangle$, получим

$$\hat{b}|\psi_n\rangle = \hat{b} \frac{\hat{b}^+|\psi_{n-1}\rangle}{\sqrt{n}} = \frac{(1 + \hat{b}^+\hat{b})|\psi_{n-1}\rangle}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}|\psi_{n-1}\rangle, \quad (12.35)$$

где мы использовали утверждение:

$$\hat{b}^+|\psi_{n-1}\rangle = \sqrt{n}|\psi_n\rangle \quad (12.36)$$

Оператор \hat{b} называют понижающим оператором или оператором уничтожения возбуждения.

Выразим $|\psi_n\rangle$ из (12.36) и продолжим аналогичные вычисления:

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{b}^+|\psi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{b}^+\hat{b}^+\frac{|\psi_{n-2}\rangle}{\sqrt{n-1}} = \dots \Rightarrow \quad (12.37)$$

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{b}^+)^n|0\rangle \quad (12.38)$$

Таким образом, в результате введения операторов \hat{b}^+ и \hat{b} мы получили все стационарные состояния, их энергии, свойства, их дополнительный физический смысл, который заключается в том, что это состояния с конкретным числом возбуждений, и операторы рождения и уничтожения позволяют перейти от одного состояния к другому. Данный подход позволяет отойти от конкретики координатного представления, в ряде случаев это оказывается очень удобно.

Вычисление матричного элемента координаты с помощью операторов рождения и уничтожения

Давайте вычислим матричный элемент оператора координаты:

$$\begin{aligned} \langle\psi_n|x|\psi_k\rangle &= a\langle\psi_n|\xi|\psi_k\rangle = a\langle\psi_n|\frac{\hat{b} + \hat{b}^+}{\sqrt{2}}|\psi_k\rangle \\ &= \frac{a}{\sqrt{2}}(\langle\psi_n|\sqrt{k}\psi_{k-1}\rangle + \langle\psi_n|\sqrt{k+1}\psi_{k+1}\rangle) \\ &= a\left(\sqrt{\frac{k}{2}}\delta_{n,k-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}}\delta_{n,k+1}\right), \end{aligned} \quad (12.39)$$

где мы использовали соотношения:

$$\xi = \frac{\hat{b} + \hat{b}^+}{\sqrt{2}}, \quad (12.40)$$

$$\langle\psi_n|\psi_k\rangle = \delta_{nk} \quad (12.41)$$

Мы видим, что задача решается очень быстро по сравнению с тем, как мы решали ее в координатном представлении с использованием полиномов Эрмита.

Давайте посмотрим, чему равно действие оператора уничтожения на когерентное состояние, заданное в начальный момент времени:

$$\begin{aligned}\hat{b}|\psi_{\text{кор}}\rangle &= \hat{b} \sum_n \frac{e^{-|\alpha|^2/2} \alpha^n}{\sqrt{n!}} |\psi_n\rangle = \sum_n \frac{e^{-|\alpha|^2/2} \alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} |\psi_{n-1}\rangle = \sum_n \frac{e^{-|\alpha|^2/2} \alpha^n |\psi_{n-1}\rangle}{\sqrt{(n-1)!}} \\ &= \{k = n-1\} = \alpha \sum_k \frac{e^{-|\alpha|^2/2} \alpha^k |\psi_k\rangle}{\sqrt{k!}} = \alpha |\psi_{\text{кор}}\rangle\end{aligned}\quad (12.42)$$

То есть когерентное состояние является собственным состоянием оператора уничтожения с собственным значением α , где α – произвольное комплексное число.

Динамика операторов рождения и уничтожения. Среднее и дисперсия координаты

Рассмотрим динамику операторов рождения и уничтожения. Для оператора уничтожения в представлении Гейзенберга можем записать следующее уравнение:

$$\frac{d\hat{b}_r}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{b}_r] = \frac{i}{\hbar} \hbar\omega [\hat{b}^+ \hat{b}, \hat{b}] = -i\omega \hat{b}, \quad (12.43)$$

где мы подставили гамильтониан вида

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \quad (12.44)$$

Начальное условие имеет вид

$$\hat{b}_r|_{t=0} = \hat{b}_ш \quad (12.45)$$

Решая (12.43) получим оператор уничтожения в представлении Гейзенберга:

$$\hat{b}_r(t) = e^{-i\omega t} \hat{b}_ш \quad (12.46)$$

Аналогично запишем уравнение движения для оператора рождения в представлении Гейзенберга:

$$\frac{d\hat{b}_r^+}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{b}_r^+] = \frac{i}{\hbar} \hbar\omega [\hat{b}^+ \hat{b}, \hat{b}_r^+] = i\omega \hat{b}_r^+ \Rightarrow \quad (12.47)$$

$$\hat{b}_r^+(t) = e^{i\omega t} \hat{b}_ш^+ \quad (12.48)$$

Таким образом, мы получили эволюции операторов \hat{b}^+ и \hat{b} и можем вычислять эволюции любых наблюдаемых, которые так или иначе соответствуют этим операторам.

Давайте посмотрим, чему равны средняя координата и дисперсия координаты в представлении операторов рождения и уничтожения. Если задано некоторое начальное состояние ψ_{in} , то среднее значение координаты можно вычислить как

$$\begin{aligned}\langle x(t) \rangle &= a \langle \xi(t) \rangle = a \langle \psi_{in} | \frac{\hat{b}_r^+(t) + \hat{b}_r(t)}{\sqrt{2}} | \psi_{in} \rangle \\ &= \frac{a}{\sqrt{2}} (e^{i\omega t} \langle \psi_{in} | \hat{b}_ш^+ | \psi_{in} \rangle + e^{-i\omega t} \langle \psi_{in} | \hat{b}_ш | \psi_{in} \rangle)\end{aligned}\quad (12.49)$$

В качестве начального состояния выберем когерентное состояние $|\psi_{in}\rangle = |\psi_{\text{кор}}\rangle$, тогда

$$\langle \psi_{\text{кор}} | \hat{b}_ш | \psi_{\text{кор}} \rangle = \alpha, \quad (12.50)$$

$$\langle \psi_{\text{кор}} | \hat{b}_ш^+ | \psi_{\text{кор}} \rangle = \alpha^* \langle \psi_{\text{кор}} | \psi_{\text{кор}} \rangle = \alpha^* \Rightarrow \quad (12.51)$$

$$\begin{aligned}\langle x(t) \rangle &= \frac{a}{\sqrt{2}} (\alpha^* e^{i\omega t} + \alpha e^{-i\omega t}) = \frac{a|\alpha|}{\sqrt{2}} (e^{i(\omega t - \varphi)} + e^{-i(\omega t - \varphi)}) \\ &= \sqrt{2} a |\alpha| \cos(\omega t - \varphi),\end{aligned}\quad (12.52)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = \sqrt{2} |\alpha| \cos(\omega t - \varphi) = \sqrt{2 \langle N \rangle} \cos(\omega t - \varphi), \quad (12.53)$$

где $\langle N \rangle = |\alpha|^2$. Мы видим, что число α полностью определяет динамику средней координаты.

Давайте посчитаем дисперсию координаты в зависимости от времени. Сначала вычислим среднее квадрата координаты:

$$\begin{aligned}\langle \xi^2(t) \rangle &= \langle \psi_{in} \left| \frac{(\hat{b}_r^+(t) + \hat{b}_r(t)) (\hat{b}_r^+(t) + \hat{b}_r(t))}{2} \right| \psi_{in} \rangle \\ &= \langle \psi_{in} \left| \frac{\hat{b}_r^2 + \hat{b}_r^+ \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^+ + (\hat{b}_r^+)^2}{2} \right| \psi_{in} \rangle = \langle \psi_{in} \left| \frac{\hat{b}_r^2 + (\hat{b}_r^+)^2 + 2\hat{n}_r + 1}{2} \right| \psi_{in} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ e^{-2i\omega t} \langle \psi_{in} | \hat{b}_r^2 | \psi_{in} \rangle + e^{2i\omega t} \langle \psi_{in} | (\hat{b}_r^+)^2 | \psi_{in} \rangle + \langle \psi_{in} | 2\hat{n}_r + 1 | \psi_{in} \rangle \right\}\end{aligned}\quad (12.54)$$

В качестве начального состояния снова выберем когерентное состояние $|\psi_{in}\rangle = |\psi_{\text{ког}}\rangle$, тогда

$$\begin{aligned}\langle \xi^2(t) \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ e^{-2i\omega t} \alpha^2 + e^{2i\omega t} (\alpha^*)^2 + 2|\alpha|^2 + 1 \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ |\alpha|^2 e^{-2i(\omega t - \varphi)} + |\alpha|^2 e^{2i(\omega t - \varphi)} + 2|\alpha|^2 + 1 \right\} \\ &= |\alpha|^2 \cos(2(\omega t - \varphi)) + |\alpha|^2 + \frac{1}{2} = |\alpha|^2 \cdot 2 \cos^2(\omega t - \varphi) + \frac{1}{2}\end{aligned}\quad (12.55)$$

Наконец, получим эволюцию дисперсии безразмерной координаты:

$$D_\xi(t) = \langle \xi^2(t) \rangle - \langle \xi(t) \rangle^2 = 2|\alpha|^2 \cos^2(\omega t - \varphi) + \frac{1}{2} - 2|\alpha|^2 \cos^2(\omega t - \varphi) = \frac{1}{2} \quad (12.56)$$

Мы получили ожидаемый результат, поскольку дисперсия когерентного состояния не меняется со временем. Из (12.56) следует, что

$$D_x(t) = a^2 D_\xi(t) = \frac{a^2}{2} \quad (12.57)$$

Лекция 13. Анализ стационарных состояний в 2D и 3D системах

Стационарные состояния для свободной частицы в двумерном случае

Найдем стационарные состояния свободной частицы в двумерном случае. Будем решать стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (13.1)$$

Гамильтониан для свободной частицы содержит только оператор кинетической энергии

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} \quad (13.2)$$

Поскольку гамильтониан содержит два слагаемых, которые не зависят друг от друга, это означает, что задача допускает разделение переменных, и волновую функцию можем искать в виде

$$\psi(x, y) = \Phi(x)\chi(y) \quad (13.3)$$

Подставим (13.3) в уравнение Шредингера и получим

$$\chi(y) \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Phi(x) \right) + \Phi(x) \left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} \chi(y) \right) = E\Phi(x)\chi(y) \Rightarrow \quad (13.4)$$

$$\frac{1}{\Phi} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Phi \right) + \frac{1}{\chi} \left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} \chi \right) = E \quad (13.5)$$

Заметим, что первое слагаемое в левой части (13.5) зависит только от x , второе слагаемое зависит только от y , а их сумма равна константе. Можем сделать вывод, что каждое слагаемое тоже равно константе:

$$\frac{1}{\Phi} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Phi \right) = \lambda_1 = E_1, \quad (13.6)$$

$$\frac{1}{\chi} \left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} \chi \right) = \lambda_2 = E_2 \quad (13.7)$$

Таким образом, энергия E , соответствующая состоянию ψ , равна

$$E = E_1 + E_2, \quad (13.8)$$

где E_1, E_2 – энергии состояний $\Phi(x)$ и $\chi(y)$, которые удовлетворяют уравнениям:

$$\frac{\hat{p}_x^2}{2m} \Phi = E_1 \Phi, \quad (13.9)$$

$$\frac{\hat{p}_y^2}{2m} \chi = E_2 \chi \quad (13.10)$$

Решим уравнение (13.9):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = E_1 \Phi \Rightarrow \quad (13.11)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{2mE_1}{\hbar^2} \Phi = 0 \quad (13.12)$$

В качестве решения (13.12) можно выбрать плоскую волну:

$$\Phi(x) = Ae^{ik_1x} \quad (13.13)$$

или функцию вида:

$$\Phi(x) = B \cos k_1x + \tilde{B} \sin k_1x, \quad (13.14)$$

где $k_1^2 = k_x^2 = \frac{2mE_1}{\hbar^2}$. Энергия данного состояния будет равна

$$E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \quad (13.15)$$

Аналогично, решая уравнение (13.10), получим функцию вида

$$\chi(y) = \tilde{A}e^{ik_2y} \quad (13.16)$$

или

$$\chi(y) = C \cos k_2y + \tilde{C} \sin k_2y, \quad (13.17)$$

где $k_2^2 = k_y^2 = \frac{2mE_2}{\hbar^2}$. Выбрав решения в виде плоских волн, для волновой функции ψ получим выражение

$$\psi(x, y) \sim e^{i(k_x x + k_y y)} = e^{i\vec{k}\vec{\rho}} \quad (13.18)$$

Энергия такого состояния будет равна

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.19)$$

Мы получили плоскую волну – это состояние частицы с конкретным импульсом \vec{k} , то есть это собственная функция оператора импульса в двухмерном случае.

Стационарные состояния для частицы в потенциальной яме в двухмерном случае

Рассмотрим частицу в бесконечно глубокой потенциальной яме в двухмерном случае (рис. 13.1). Пусть потенциал задан следующим образом:

$$U(x, y) = \begin{cases} 0, & |x| \leq a/2, |y| \leq b/2 \\ \infty & \text{иначе} \end{cases} \quad (13.20)$$

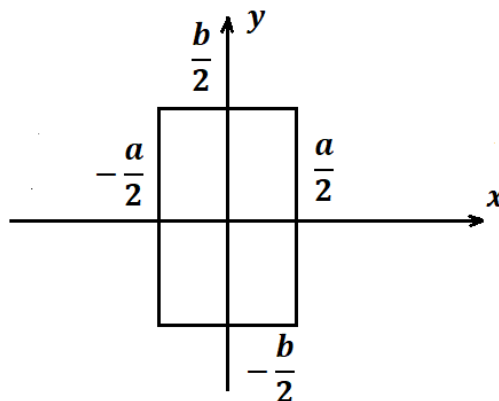


Рис. 13.1. Двухмерная потенциальная яма (вид сверху).

Мы будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (13.21)$$

Распишем стационарное уравнение (13.21) для области, где потенциал равен нулю, а на ее границах используем граничные условия:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2) \psi = E \psi, \quad (13.22)$$

$$\psi \left(x = \pm \frac{a}{2}, y = \pm \frac{b}{2} \right) \equiv 0 \quad (13.23)$$

Уравнение (13.22) допускает разделение переменных, снова можем написать, что

$$\psi(x, y) = \Phi(x) \chi(y), \quad (13.23)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (13.24)$$

Функция $\Phi(x)$ находится из системы уравнений для одномерной ямы:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = E_1 \Phi \\ \Phi \left(x = \pm \frac{a}{2} \right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \quad (13.25)$$

$$\Phi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos k_x x \sim \cos \frac{\pi}{a} n_x^{\text{неч}} x \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin k_x x \sim \sin \frac{\pi}{a} n_x^{\text{чет}} x \end{cases}, \quad (13.26)$$

где $k_x = \frac{\pi}{a} n_x, n = 1, 2, \dots$. Энергия такого состояния может быть записана в виде

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n_x^2 \quad (13.27)$$

Аналогично, для функции $\chi(y)$ получим выражение:

$$\chi(y) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{b}} \cos k_y y \sim \cos \frac{\pi}{a} n_y^{\text{неч}} y, n_y = 1, 3, 5, \dots \\ \sqrt{\frac{2}{b}} \sin k_y y \sim \sin \frac{\pi}{a} n_y^{\text{чет}} y, n_y = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (13.28)$$

Энергия такого состояния может быть записана в виде

$$E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} n_y^2 \quad (13.29)$$

Таким образом, суммарная волновая функция $\psi(x, y)$ характеризуется двумя квантовыми числами n_x и n_y :

$$\psi_{n_x n_y}(x, y) = \Phi_{n_x}(x) \chi_{n_y}(y), \quad (13.30)$$

$$E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) \quad (13.31)$$

Полученное решение (13.30) отличается от того, которое мы получили для свободной частицы. Во-первых, решение ограничено в прямоугольнике со сторонами a и b . Во-

вторых, энергия квантуется, поскольку частица локализована в яме. В-третьих, можно показать, что распределение по импульсу для такой частицы представляет собой распределение некоторой ширины с максимумом в нуле, то есть любые значения импульса возможны, в то время как для свободной частицы характерны состояния с конкретным значением импульса.

Можно обратить внимание на то, что появление второй размерности приводит к, так называемому, вырождению, т.е. состояния могут быть вырожденными. Пусть $a = b$, тогда энергия принимает вид

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (13.32)$$

Основное состояние соответствует $n_x = 1, n_y = 1$ и имеет минимальную энергию. Два последующих состояния с $n_x = 1, n_y = 2$ и $n_x = 2, n_y = 1$ имеют одну и ту же энергию, но разные волновые функции – это и есть вырождение.

| | | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|----|----|
| n_x | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 3 |
| n_y | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| $n_x^2 + n_y^2$ | 2 | 5 | 5 | 8 | 10 | 10 |

Таблица 13.1. Вырождение по энергии в двумерной потенциальной яме.

Если $a \neq b$, но соотносятся рациональным образом, например, $b = 2a$, то вырождение все равно возможно.

Двухмерный и трехмерный гармонический осциллятор

Рассмотрим гармонический осциллятор в двумерном случае, гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \rho^2}{2} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2(x^2 + y^2)}{2} = \hat{H}_{1D}(x) + \hat{H}_{1D}(y) \quad (13.33)$$

Будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (13.34)$$

Уравнение допускает разделение переменных, поэтому

$$\psi(x, y) = \Phi(x)\chi(y), \quad (13.35)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (13.36)$$

Функции $\Phi(x)$ и $\chi(y)$ находятся из уравнений для одномерного гармонического осциллятора:

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \Phi = E_1 \Phi, \quad (13.37)$$

$$\left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2 y^2}{2} \right) \chi = E_2 \chi \quad (13.38)$$

Решением этих уравнений являются следующие функции и соответствующие значения энергии:

$$\Phi_{n_x}(x) = N_{n_x} H_{n_x}(x) e^{-x^2/2a^2}, \quad (13.39)$$

$$E_1 = \hbar\omega \left(n_x + \frac{1}{2} \right); \quad (13.40)$$

$$\chi_{n_y}(y) = N_{n_y} H_{n_y}(y) e^{-y^2/2a^2}, \quad (13.41)$$

$$E_2 = \hbar\omega \left(n_y + \frac{1}{2} \right) \quad (13.42)$$

Суммарная функция и соответствующее ей значение энергии имеют вид:

$$\psi(x, y) = \Phi_{n_x}(x) \chi_{n_y}(y), \quad (13.43)$$

$$E = \hbar\omega(n_x + n_y + 1) = \hbar\omega(n + 1), n = 0, 1, 2, \dots \quad (13.44)$$

В данном случае имеет место вырождение по энергии, например, $n = 1$ соответствует две ситуации, когда $n_x = 0, n_y = 1$ и $n_x = 1, n_y = 0$. Основное состояние $n = 0$ не вырождено.

| n_x | n_y | n |
|-------|-------|-----|
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 1 |
| 1 | 0 | 1 |

Таблица 13.2. Вырождение по энергии в двухмерном гармоническом осцилляторе.

Аналогично, для частицы в гармоническом осцилляторе в трехмерном случае получим волновую функцию и соответствующую энергию:

$$\psi(x, y, z) = \varphi_{n_x}(x) \varphi_{n_y}(y) \varphi_{n_z}(z), \quad (13.45)$$

$$\varphi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2a^2}, \quad (13.46)$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad (13.47)$$

Имеет место вырождение по энергии, например, состоянию с $n = 1$ соответствуют три возможных ситуации.

| n_x | n_y | n_z | n |
|-------|-------|-------|-----|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 1 |
| 1 | 0 | 0 | 1 |
| 0 | 0 | 1 | 1 |

Таблица 13.3. Вырождение по энергии в трехмерном гармоническом осцилляторе.

Для многомерных систем можно решать задачу в разных системах координат. Рассмотрим двухмерный гармонический осциллятор и волновую функцию вида

$$\psi_{n_x=1, n_y=0}(x, y) = \varphi_1(x) \varphi_0(y) \sim x e^{-x^2/2a^2} e^{-y^2/2a^2} \quad (13.48)$$

Энергия частицы в таком состоянии равна

$$E_{n_x=1, n_y=0} = \hbar\omega(n_x + n_y + 1) = 2\hbar\omega \quad (13.49)$$

Ответим на вопрос, какие значения z -проекции момента импульса могут быть измерены в этом состоянии. Состояние (13.48) записано в декартовой системе координат, перепишем его в полярной системе:

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos \varphi \\ y &= \rho \sin \varphi \Rightarrow \end{aligned} \quad (13.50)$$

$$\psi(\rho, \varphi) \sim \rho \cos \varphi e^{-\rho^2/2a^2} \quad (13.51)$$

Вспомним, что оператор \hat{L}_z может быть представлен в виде

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (13.52)$$

Собственные функции и собственные значения данного оператора:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (13.53)$$

$$L_z = \hbar m \quad (13.54)$$

Разложим нашу функцию (13.51) по базису (13.53):

$$\psi(\rho, \varphi) = R(\rho) \cos \varphi = \frac{R(\rho)}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \quad (13.55)$$

Из (13.55) видно, что z -проекция момента импульса принимает значения $L_z = \pm \hbar$ с вероятностью $W_{1,2} = \frac{1}{2}$.

В зависимости от системы координат, которую мы выбрали, базис состояний будет базисом собственных функций одного или иного оператора. При анализе трехмерных систем зачастую рассматриваются состояния в сферической системе координат, и в этом случае важно использовать состояния с конкретным значением квадрата орбитального момента. Будем решать задачу на собственные функции и собственные значения оператора \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2 \psi = \lambda \psi \quad (13.56)$$

В сферической системе координат оператор квадрата орбитального момента имеет вид:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi}, \quad (13.57)$$

$$\Delta_{\theta\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (13.58)$$

Оператор z -компоненты орбитального момента в сферической системе координат:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (13.59)$$

Коммутатор данных операторов равен нулю:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (13.60)$$

Это значит, что при решении уравнения (13.56) может быть удобно, выбрать базис собственных функций оператора \hat{L}^2 таким образом, чтобы это были и собственные функции оператора \hat{L}_z . Подставим (13.57) в (13.56):

$$-\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} \psi = \lambda \psi \quad (13.61)$$

Решение задачи (13.61) известно из математики:

$$\psi(\theta, \varphi) = \mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) = \mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (13.62)$$

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad (13.63)$$

где $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi)$ называют сферическими функциями, а $\mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенными полиномами Лежандра. Это означает, что в состоянии $\mathcal{Y}_{l_0}^{m_0}(\theta, \varphi)$ модуль квадрата орбитального момента принимает значения

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 l_0(l_0 + 1) \quad (13.64)$$

и не зависит от m_0 . Квантовые числа принимают значения $l = 0, 1, 2, \dots$, $m = -l, \dots, l$. То есть для каждого значения l существует $2m + 1$ состояний, которые различаются значением m . Квантовое число m играет роль -проекции момента импульса, поскольку

$$\hat{L}_z \mathcal{Y}_l^m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathcal{Y}_l^m = \hbar m \mathcal{Y}_l^m \quad (13.65)$$

То есть \mathcal{Y}_l^m также являются собственными функциями оператора \hat{L}_z с собственными значениями $\hbar m$.

Давайте рассмотрим некоторые из сферических функций:

$$\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) = \mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, \dots, l \quad (13.66)$$

Заметим, что угловая плотность вероятности, т.е. модуль в квадрате любой сферической функции, не зависит от азимутального угла φ . При $l = 0, m = 0$ получим $\mathcal{Y}_0^0 = N_{00} = const$. Функция $|\mathcal{Y}_0^0|^2$ характеризует сферическое равновероятное распределение по углам. Это, очевидно, неклассическое распределение, например, описывающее положение электрона в атоме. При $l = 1, m = 0, \pm 1$ получим $\mathcal{Y}_1^0 = N_{10} \cos \theta$ и $\mathcal{Y}_1^{\pm 1} = N_{11} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$. При $l = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ получим $\mathcal{Y}_2^0 = N_{20} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$, $\mathcal{Y}_2^{\pm 1} = N_{21} 3 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$ и $\mathcal{Y}_2^{\pm 2} = N_{22} 3 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$. Можем записать общую формулу для, так называемых, циркулярных функций, у которых $|m| = |l|$:

$$\mathcal{Y}_l^{\pm l} \sim N_{ll} \sin^l \theta e^{\pm il\varphi} \quad (13.67)$$

Нормировочный коэффициент может быть записан в виде

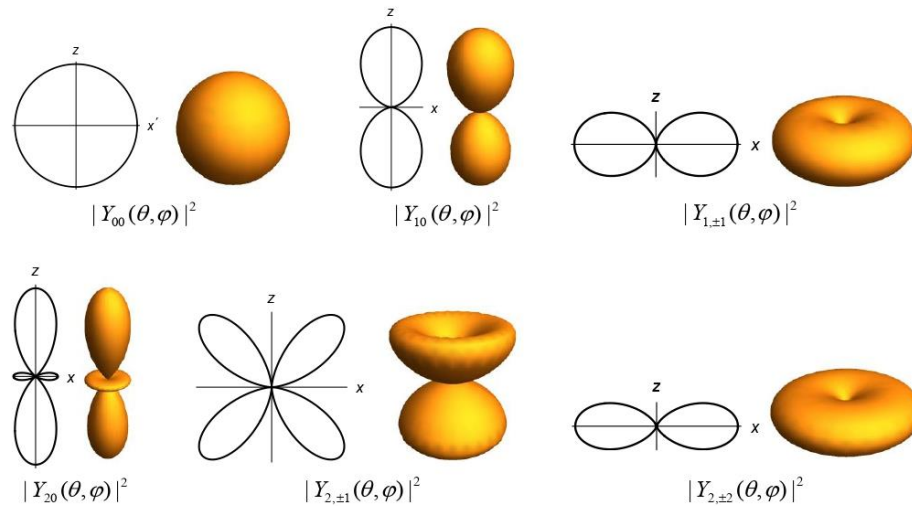
$$N_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \quad (13.68)$$

При такой нормировке будет выполнено условие:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathcal{Y}_l^m \mathcal{Y}_l^{m'} \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \quad (13.69)$$

Заметим, что ортогональность присоединенных полиномов Лежандра имеет место только при одинаковых верхних индексах m .

Профили и трехмерные пространственные распределения плотности вероятности в зависимости от углов для нескольких нижних сферических функций



$$Y_{00}(\theta, \varphi) = N_{00}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = N_{10} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = N_{11} \sin \theta \exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = N_{20} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = N_{21} 3 \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = N_{22} 3 \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi).$$

Для выполнения условия нормировки

$$\int |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

каждая сферическая функция должна иметь множитель $N_{\ell|m|} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}$.

Рис. 13.2. Угловое распределение плотности вероятности сферических функций.

Свободный жесткий ротатор в трехмерном пространстве

Рассмотрим свободный жесткий ротатор в 3D пространстве, на самом деле, такая система описывается двумя углами. Ротатор – это частица, которая каким-то образом вращается. Жесткий ротатор – это частица, которая вращается на каком-то жестком стержне, на определенном удалении, то есть радиус этого стержня фиксирован. Мы будем рассматривать свободный ротатор, на который не действуют никакие внешние силы.

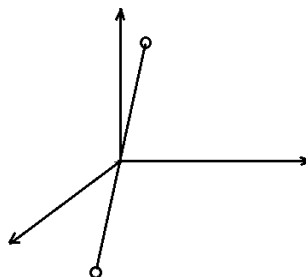


Рис. 13.3. Свободный жесткий ротатор.

Найдем стационарные состояния такой системы, решая стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (13.70)$$

Гамильтониан системы сводится к оператору кинетической энергии

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (13.71)$$

Таким образом, мы решаем задачу на собственные функции и собственные значения оператора квадрата момента:

$$\frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = E\psi \Rightarrow \quad (13.72)$$

$$\hat{L}^2\psi = 2IE\psi \quad (13.73)$$

Решением (13.73) являются сферические функции:

$$\psi = Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (13.74)$$

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) = Bl(l+1), \quad (13.76)$$

где B – вращательная постоянная. Для молекул B достаточно маленькая порядка $10^{-4} \div 10^{-5}$ эВ. Энергия зависит только от квантового числа l , а $m = -l, \dots, l$. Наблюдается вырождение по энергии. Рассмотрим состояние системы, заданное волновой функцией

$$\tilde{\psi} = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_1^0 + Y_1^1 + Y_1^{-1}), \quad (13.77)$$

где

$$y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (13.78)$$

$$y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (13.79)$$

Соответствующее (13.77) угловое распределение будет равно

$$W(\theta, \varphi) = |\tilde{\psi}|^2 \quad (13.80)$$

В некоторых случаях можно просто сказать, что с вероятностью $\frac{1}{3}$ угловое распределение описывается функцией $|y_1^0|^2$, с вероятностью $\frac{1}{3}$ – функцией $|y_1^1|^2$ и с вероятностью $\frac{1}{3}$ – функцией $|y_1^{-1}|^2$, то есть

$$W_{\text{неког}} = \frac{1}{3} (|y_1^0|^2 + |y_1^1|^2 + |y_1^{-1}|^2) \quad (13.81)$$

Это возможно, когда в системе есть какие-то процессы сбоя фазы, и мы не можем записать единой волновой функции. Можем посчитать такое среднее распределение с учетом (13.78), (13.79):

$$W_{\text{неког}} = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta + 2 \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right) = \frac{1}{4\pi} = |y_1^0|^2 \quad (13.82)$$

То есть некогерентная сумма (13.81) угловых распределений, которые характеризуют все вырожденные состояния для конкретного $l = 1$, т.е. для конкретного значения энергии, дает сферически симметричное распределение. Но если мы имеем дело с когерентной суперпозицией, то перекрестные слагаемые дадут зависимость от угла φ , это проявление квантового интерференционного эффекта.

Если мы для системы свободного жесткого ротатора зададим, например, состояние $y_{l_0}^{m_0}$, то в этом состоянии принимают точные значения три физических величины:

- энергия

$$E = B l_0(l_0 + 1), \quad (13.83)$$

- квадрат орбитального момента

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 l_0(l_0 + 1), \quad (13.84)$$

- проекция орбитального момента на ось z

$$L_z = \hbar m_0 \quad (13.85)$$

Свободная частица в трехмерном случае

Стационарные состояния свободной частицы в трехмерном случае определяются из аналогичного уравнения, как и в двухмерном случае:

$$\hat{H}\psi = E\psi \Rightarrow \quad (13.86)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi = E\psi \quad (13.87)$$

Решением будет волновая функция вида

$$\psi(x, y, z) = Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (13.88)$$

которая является собственной функцией оператора \hat{p}^2 с собственным значением $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Таким образом, это состояние частицы с конкретным значением импульса. Энергия такого состояния равна

$$E = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.89)$$

С другой стороны можно посмотреть на уравнение (13.87) в сферической системе координат, в которой

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r\theta\varphi}, \quad (13.90)$$

$$\Delta_{r\theta\varphi} = \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta\varphi} \quad (13.91)$$

Получим уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r\theta\varphi}\psi = E\psi \Rightarrow \quad (13.92)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\Delta_{\theta\varphi}\right)\psi = E\psi \quad (13.93)$$

Мы видим, что допускается разделение переменных, функцию будем искать в виде:

$$\psi = R(r)\chi(\theta, \varphi) \quad (13.94)$$

Можем переписать уравнение (13.93) следующим образом:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r - \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}\right)\psi = E\psi \quad (13.95)$$

Это означает, что угловая часть $\chi(\theta, \varphi)$ является собственной функцией оператора \hat{L}^2 , а мы уже знаем, что это сферические функции, то есть

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (13.96)$$

Таким образом, мы выбрали другую систему координат, и теперь наши стационарные состояния характеризуются конкретными значениями квадрата момента и его проекции на ось z. В случае же декартовой системы это были собственные функции оператора импульса. То есть в зависимости от выбора системы координат стационарные состояния обладают теми или иными свойствами. Конечно, мы понимаем, что выбор системы координат не влияет на происходящие физические процессы, но свойства базисных функций в разных системах могут отличаться.

Лекция 14. Атом водорода. Задача Кеплера

Стационарные состояния электрона в атоме водорода и водородоподобных ионах

Давайте посмотрим, какие стационарные состояния есть у электрона в атоме водорода. Будем решать стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (14.1)$$

Гамильтониан водородоподобного иона имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (14.2)$$

Поскольку потенциал сферически симметричный, удобнее решать задачу в сферической системе координат. Тогда оператор кинетической энергии может быть записан в виде

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r\theta\varphi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta\varphi}\right) \quad (14.3)$$

Уравнение (14.1) будет иметь следующий вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\Delta_{\theta\varphi} + U(r)\right]\psi = E\psi \Rightarrow \quad (14.4)$$

$$\left[-\hbar^2 r^2 \Delta_r - \hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} + 2mr^2 U(r)\right]\psi = 2mEr^2\psi \quad (14.5)$$

Из (14.5) ясно, что волновая функция может быть представлена в виде

$$\psi = R(r)\chi(\theta, \varphi) \quad (14.6)$$

Подставим функцию (14.6) в уравнение (14.5) и поделим его на саму функцию:

$$-\hbar^2 r^2 \frac{\Delta_r R}{R} - \hbar^2 \frac{\Delta_{\theta\varphi} \chi}{\chi} + 2mr^2 U(r) = 2mEr^2 \quad (14.7)$$

Можно выделить в (14.7) слагаемое, которое зависит только от углов θ и φ , а все остальное объединить в слагаемое, которое зависит только от r . Это возможно только, когда и то и другое равно константе. Получим уравнение на угловую часть:

$$-\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} \chi = \lambda \chi \Rightarrow \quad (14.8)$$

$$\hat{L}^2 \chi = \lambda \chi \quad (14.9)$$

То есть угловая часть χ является собственной функцией оператора квадрата момента импульса:

$$\chi(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) = \mathcal{P}_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (14.10)$$

где квантовые числа принимают значения $l = 0, 1, 2, \dots$, $m = -l, \dots, l$. Важно, что сферические функции являются также собственными функциями оператора \hat{L}_z с собственными значениями $\hbar m$:

$$\hat{L}_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m \quad (14.11)$$

и оператора квадрата момента с собственными значениями $\hbar^2 l(l+1)$:

$$\hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \quad (14.12)$$

В зависимости от значений l принято выделять различные сферические функции и обозначать их буквами:

$$\begin{matrix} s & p & d & f \\ l = 0, & 1, & 2, & 3 \end{matrix} \quad (14.13)$$

Стационарные состояния электрона в атоме это по-другому можно назвать атомными орбиталями. Стоит заметить, что атомные орбитали, которые используются в химии являются не сферическими функциями, а их суперпозициями. Можно ввести орбитали, пропорциональные реальной или мнимой части сферических функций:

$$\psi_{\text{орбитали}} \sim \begin{matrix} \text{Re}(Y_l^m) \\ \text{Im}(Y_l^m) \end{matrix} \quad (14.14)$$

Вспомним, что собой представляют сферические функции. При $l = 0, m = 0$ получим функцию $Y_0^0 \sim 1$ и соответствующее сферическое распределение $W(\theta, \varphi) = |Y_0^0|^2$. То есть в s -состоянии распределение электрона по углам равновероятно. Это существенно не классический случай, потому что в классическом представлении электрон движется по орбите. Для s -состояния при $l = 1, m = 0, \pm 1$ получим функции:

$$Y_1^0 \sim \cos \theta, \quad (14.15)$$

$$Y_1^{\pm 1} \sim \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (14.16)$$

С точки зрения химии выделяют орбитали:

$$\psi_{p_z} \sim \cos \theta, \quad (14.17)$$

$$\psi_{p_x} \sim \sin \theta \cos \varphi, \quad (14.18)$$

$$\psi_{p_y} \sim \sin \theta \sin \varphi \quad (14.19)$$

Можем записать общую формулу для орбиталей, у которых $|m| = |l|$:

$$Y_l^l \sim \sin^l \theta e^{il\varphi} \quad (14.20)$$

Такое состояние называется циркулярным. Угловое распределение электрона тяготеет к некоторой орбите.

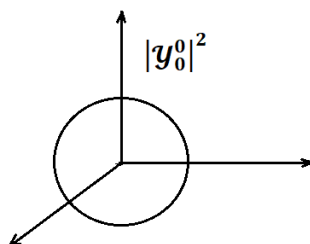


Рис. 14.1. Угловое распределение плотности вероятности состояния Y_0^0 .

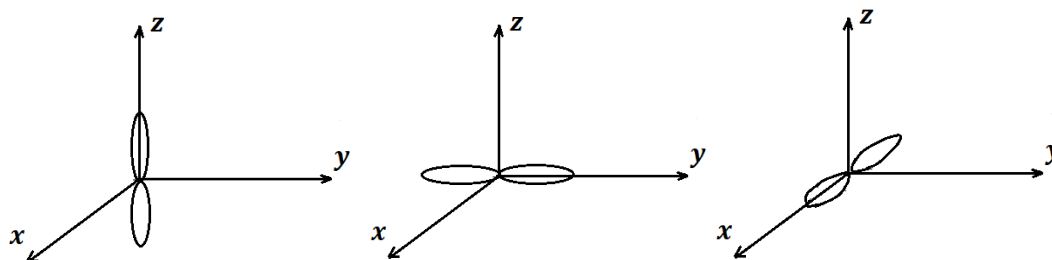


Рис. 14.2. Орбитали l -состояния в химии.

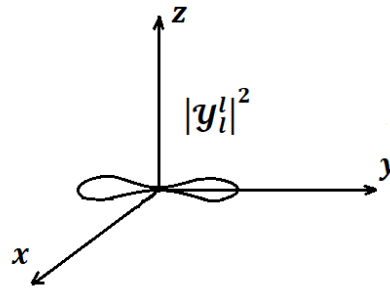


Рис. 14.3. Угловое распределение плотности вероятности состояния Y_l^l .

Уравнение для радиальной части будет иметь вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R + U(r)R = ER \quad (14.21)$$

Возникает добавка к потенциальной энергии и, соответственно, эффективный потенциал

$$V_{eff}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (14.22)$$

где второе слагаемое соответствует центробежной энергии.

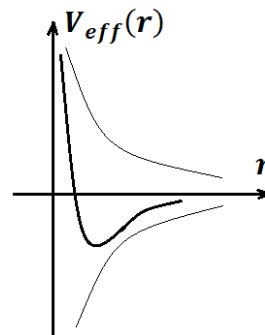


Рис. 14.4. Эффективный потенциал.

Перепишем уравнение (14.21) с учетом (14.22):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r R + V_{eff}(r)R = ER \quad (14.23)$$

При решении (14.23) нам наиболее интересно найти стационарные состояния внутри ямы, то есть состояния с отрицательной энергией $E < 0$, так называемые, связанные состояния. Сделаем замену

$$R(r) = \frac{u}{r} \Rightarrow \quad (14.24)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r R &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u}{r} \right) \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left(\frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \right) \right) \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (ru' - u) = \frac{1}{r^2} (u' + ru'' - u') = \frac{u''}{r} \end{aligned} \quad (14.25)$$

Получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{u''}{r} + V_{eff}(r) \frac{u}{r} = E \frac{u}{r} \Rightarrow \quad (14.26)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + V_{eff}(r)u = Eu \quad (14.27)$$

Чтобы не было расходимости в нуле, должно быть выполнено условие $u|_{r=0} = 0$. Рассмотрим предельные случаи:

а) при $r \rightarrow \infty$ $V_{eff}(r) \rightarrow 0$ и уравнение принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = Eu \Rightarrow \quad (14.28)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0 \Rightarrow \quad (14.29)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2m|E|}{\hbar^2} u = 0 \quad (14.30)$$

Решением (14.30) является экспонента

$$u \sim e^{-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} r} \quad (14.31)$$

б) при $r \rightarrow 0$ $V_{eff}(r) \sim \frac{\hbar^2}{2mr^2}$ и уравнение принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u = 0 \Rightarrow \quad (14.32)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0 \quad (14.33)$$

Решением (14.33) является функция

$$u \sim r^{l+1} \quad (14.34)$$

В результате, мы можем представить искомую функцию в виде:

$$u = r^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k e^{-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} r} \quad (14.35)$$

Подставим функцию (14.35) в уравнение (14.27), приравняем коэффициенты при одинаковых степенях и получим рекуррентные формулы для коэффициентов C_k :

$$C_{k+1} = C_k \frac{\left(k + l + 1 - \sqrt{\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 |E|}} \right)}{(k+1)(k+2l+2)} \quad (14.36)$$

Можно показать, что при выполнении (14.36) сумма $\sum_{k=0}^{\infty} C_k r^k$ будет возрастать быстрее, чем спадает экспонента $e^{-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} r}$. Суммарно функция u будет неограниченно возрастать, поэтому из физических соображений ряд нужно оборвать, поскольку функция u характеризует электрон в атоме и должна быть ограничена и экспоненциально спадать на бесконечности. Таким образом, суммирование должно вестись до некоторого номера n_r – радиальное квантовое число. Должно выполняться условие $C_{n_r+1} = 0$, а $C_{n_r} \neq 0$, то есть

$$n_r + l + 1 - \sqrt{\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 |E|}} = 0 \quad (14.37)$$

Условие (14.37) выполнено для дискретного набора значений энергии

$$E = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 (n_r + l + 1)^2} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2}, \quad (14.38)$$

где $n_r + l + 1 = n, n = 1, 2, 3 \dots$ — главное квантовое число. При таком введении главного квантового числа мы получаем некоторое ограничение на число l , которое теперь принимает значения $l = 0, 1, 2, 3 \dots, n - 1$.

Рассмотрим спектр уровней энергии для электрона в атоме водорода. Будет иметь место вырождение. Для основного состояния электрона в атоме водорода $1s$ при $n = 1$ получим $l = 0, n_r = 0$ и энергию $E_1 = -Z^2 Ry = -Ry = -13,6$ эВ. При $n = 2$ возможны два состояния: $2s$ с $l = 0, n_r = 1$ и $2p$ с $l = 1, n_r = 0$. При $n = 3$ возможны три состояния: $3s, 3p$ и $3d$. Можно дальше увеличивать n до бесконечности, т.е. таких состояний в пределе бесконечно много. При $n \rightarrow \infty$ энергия E_n стремится к нулю. Для положительной энергии имеем состояние непрерывного спектра для электрона в атоме.

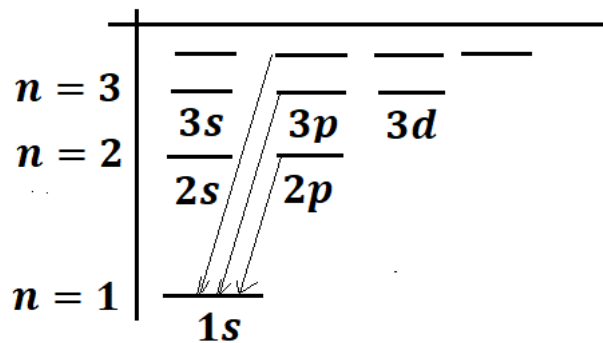


Рис. 14.5. Схема уровней энергии связанных состояний электрона в атоме.

Аналогичная (14.38) формула была получена в модели Бора, но теперь для каждого значения энергии у нас есть волновая функция

$$\psi_{nlm} = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (14.39)$$

характеризующаяся тремя квантовыми числами: $n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, \dots, n - 1, m = -l, \dots, l$. Главное квантовое число n говорит о том, что состояние ψ_{nlm} является собственной функцией оператора энергии, число l показывает, что ψ_{nlm} является собственной функцией оператора \hat{L}^2 , число m , что собственной функцией оператора \hat{L}_z . То есть в этом состоянии у электрона принимают точное значение энергия, квадрат момента импульса и его проекция на ось z . Вспомним различные спектральные серии, например, серию Лаймана $np \rightarrow 1s$.

Поскольку в системе имеется вырождение, можно определить, какова степень вырождения уровня энергии в кулоновском потенциале. Зафиксируем n , во-первых, для каждого n у нас есть целый набор состояний с разными $l = 0, 1, \dots, n - 1$, а для каждого

конкретного l у нас есть состояния с $m = -l, \dots, l$. Кратность вырождения может быть вычислена следующим образом:

$$\mathcal{N} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (14.40)$$

При учете спина электрона степень вырождения будет равна

$$\mathcal{N} = 2n^2 \quad (14.41)$$

Такую высокую степень вырождения в кулоновском потенциале называют случайным вырождением. Для любого сферически симметричного потенциала наблюдается вырождение по значению m , а в кулоновском потенциале есть дополнительное вырождение, связанное с тем, что $n = n_r + l + 1$.

Сферические функции

Мы анализируем стационарное состояние для электрона в атоме водорода или водородоподобных ионах

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (14.42)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad (14.43)$$

Стационарное состояние описывается волновой функцией

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (14.44)$$

Главное квантовое число n показывает, что состояние (14.44) является собственной функцией оператора энергии:

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E\psi_{nlm}, \quad (14.45)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} \quad (14.46)$$

Квантовое число l показывает, что данное состояние является собственной функцией оператора квадрата момента импульса:

$$\hat{L}^2\psi_{nlm} = \hbar^2 l(l + 1)\psi_{nlm} \quad (14.47)$$

Квантовое число m показывает, что данное состояние является собственной функцией оператора проекции момента импульса на ось z :

$$\hat{L}_z\psi_{nlm} = \hbar m\psi_{nlm} \quad (14.48)$$

Важно отметить, что, хотя состояние ψ_{nlm} является собственной функцией операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z , можно показать, что проекции орбитального момента L_x, L_y не принимают точного значения, и среднее значение каждой из проекций для любых n, l, m равно

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0 \quad (14.49)$$

То есть мы имеем вектор с точно заданной длиной $|\vec{L}| = \hbar^2 l(l + 1)$, проекция которого на ось z может принимать одно из $2l + 1$ точных значений (рис. 14.6), тем не менее, ориентация вектора точно не определена.

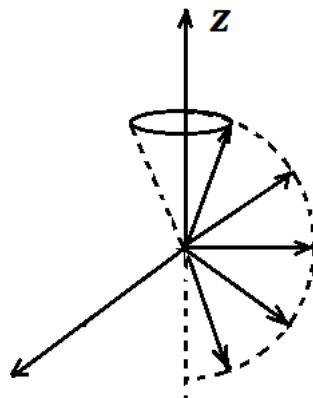


Рис. 14.6. Набор возможных направлений вектора момента импульса.

Поскольку потенциал у нас сферически симметричный, угловая часть волновой функции (14.44) является сферической функцией. В частности для сферически симметричных потенциалов будет наблюдаться вырождение по энергии хотя бы для тех состояний, которые имеют одинаковое квантовое число l и все возможные значения числа m . Мы уже говорили, что для кулоновского потенциала возникает дополнительное вырождение по орбитально-квантовому числу, так называемое, случайное вырождение; кратность такого вырождения равна n^2 без учета спина и $2n^2$ с учетом спина.

Свойства радиально-волновых функций

Давайте перейдем к детальному обсуждению радиально-волновых функций, мы получили

$$R_{nl}(r) \sim \frac{u_{nl}}{r} = r^l \sum_{k=0}^{n_r} C_k r^k e^{-\frac{Zr}{na_0}} \quad (14.50)$$

Множитель r^l показывает поведение функции в окрестности нуля, степень полинома показывает, сколько у него нулей, не совпадающих с точкой $r = 0$. Иногда его называют обобщенным полиномом Легера $\mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{Zr}{na_0}\right)$, для которого

$$\mathcal{L}_0^n(\xi) = 1, \mathcal{L}_n^0(\xi) = \mathcal{L}_n(\xi) \quad (14.51)$$

Экспонента $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$ показывает поведение функции на бесконечности. Поскольку выполнено соотношение

$$n_r + l + 1 = n, \quad (14.52)$$

то радиальное квантовое число может принимать значения $n_r = n - 1, n - 2, \dots, 0$.

Выпишем радиальную функцию для состояния $1s$, для которого $n = 1, l = 0, n_r = 0$:

$$R_{1s}(r) \sim e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (14.53)$$

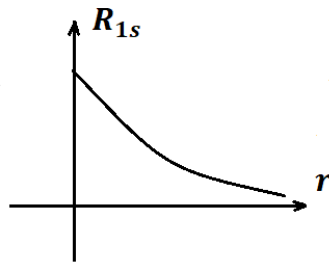


Рис. 14.7. График радиально-волновой функции состояния $1s$.

Кажется странным, что согласно (14.53) электрон преимущественно находится в точке $r = 0$, то есть в ядре. Дело в том, что нужно пользоваться именно понятием радиальной плотности вероятности:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 1 = \int_0^{\infty} |R_{nl}|^2 r^2 dr \int |Y_l^m|^2 d\Omega \quad (14.54)$$

Считая, что угловая функция нормирована на единицу, то есть

$$\int |Y_l^m|^2 d\Omega = 1, \quad (14.55)$$

мы видим, что в качестве функции, интеграл которой по dr должен давать единицу, т.е. в качестве плотности вероятности радиального распределения выступает функция

$$\rho_{nl}(r) = |R_{nl}|^2 r^2 \quad (14.56)$$

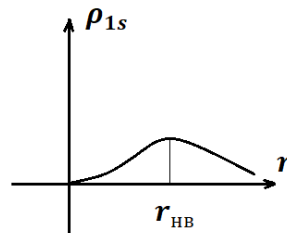


Рис. 14.8. График плотности вероятности радиального распределения для состояния $1s$. Можно вычислить наиболее вероятное удаление электрона от ядра:

$$\frac{\partial \rho_{nl}}{\partial r} = 0 \Rightarrow \quad (14.57)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right) = 2r e^{-\frac{Zr}{a_0}} - \frac{2r^2}{a_0} e^{-\frac{Zr}{a_0}} = 0 \Rightarrow \quad (14.57)$$

$$r_{\text{нв}} = a_0, \quad (14.57)$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \sim 0,5 \text{ \AA}$ – Боровский радиус. Построим графики радиальных функций для состояний $2s$ и $3s$, для которых $n = 2, l = 0, n_r = 1$ и $n = 3, l = 0, n_r = 2$, соответственно.

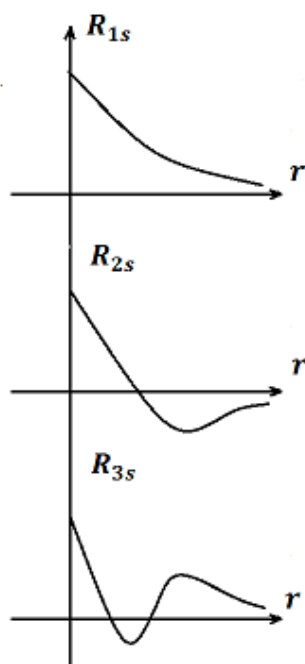


Рис. 14.9. Графики радиально-волновых функций для состояний $1s$, $2s$ и $3s$.

Построим графики радиальных функций для состояний $2p$, $3p$ и $4p$, для которых $n = 2, l = 1, n_r = 0$; $n = 3, l = 1, n_r = 1$ и $n = 4, l = 1, n_r = 2$, соответственно.

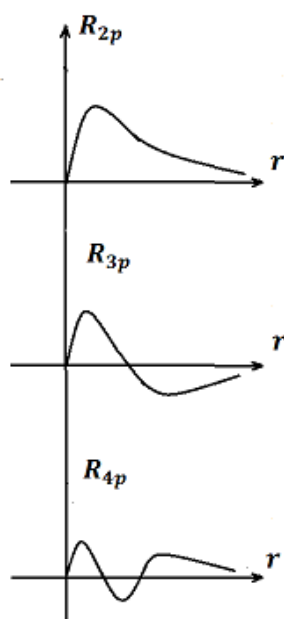


Рис. 14.10. Графики радиально-волновых функций для состояний $2p$, $3p$ и $4p$.

Теперь давайте построим графики радиально-волновых функций для состояний с фиксированным главным квантовым числом и разными возможными l , например, $3s$, $3p$ и $3d$. Для этих же состояний построим графики плотности вероятности радиального распределения.

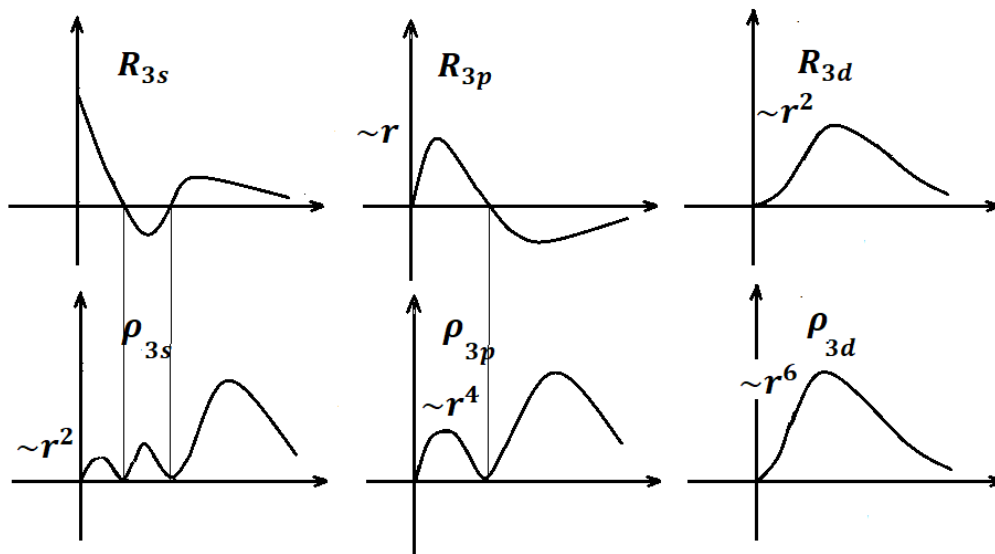


Рис. 14.11. Графики радиально-волновых функций и плотностей вероятности радиального распределения для состояний 3s, 3p и 3d.

Для основного состояния электрона в атоме водорода радиально-волновая и угловая функции принимают вид

$$R_{1s}(r) \sim e^{-\frac{r}{a_0}}, \tag{14.58}$$

$$y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \Rightarrow \tag{14.59}$$

$$\psi_{1s} = A e^{-\frac{r}{a_0}} \tag{14.60}$$

С точки зрения радиального распределения (рис. 14.8) электрон локализован на расстоянии порядка Боровского радиуса. При этом распределение по углам равновероятно. Это означает, что есть некий сферический слой достаточно большой ширины. В данном случае нельзя говорить об орбите, поскольку плоские орбиты в модели Бора имеют совсем другой вид. Состояние 1s максимально не классично.

Интересно вычислить среднее удаление электрона от ядра

$$\langle r \rangle = \int |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d^3r = A^2 \int |R_{nl}|^2 |y_l^m|^2 r r^2 dr d\Omega \tag{14.61}$$

Константа нормировки определяется из условия

$$A^2 \int |R_{nl}|^2 |y_l^m|^2 r^2 dr d\Omega = 1 \tag{14.62}$$

Перепишем (14.61) с учетом (14.62):

$$\langle r \rangle = \frac{\int |R_{nl}|^2 r r^2 dr \int |y_l^m|^2 d\Omega}{\int |R_{nl}|^2 r^2 dr \int |y_l^m|^2 d\Omega} = \frac{\int |R_{nl}|^2 r r^2 dr}{\int |R_{nl}|^2 r^2 dr} \tag{14.63}$$

Аналогично можно найти среднее значение любой величины:

$$\langle f(r) \rangle = \frac{\int f(r) |R_{nl}|^2 r^2 dr}{\int |R_{nl}|^2 r^2 dr} \tag{14.64}$$

Для электрона в основном состоянии получим

$$\langle r \rangle | \psi_{1s} \rangle = \frac{\int e^{-\frac{2r}{a_0}} r^3 dr}{\int e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr} = \left[\frac{2r}{a_0} = \xi \right] = \frac{(a_0/2)^4 \int e^{-\xi} \xi^3 d\xi}{(a_0/2)^3 \int e^{-\xi} \xi^2 d\xi} = \frac{a_0 3!}{2 2!} = \frac{3}{2} a_0 \quad (14.65)$$

При вычислении (14.65) мы воспользовались свойствами Г-функций:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^{p-1} d\xi = \Gamma(p), \quad (14.66)$$

$$\Gamma(1) = 1, \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad (14.67)$$

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad (14.68)$$

$$\Gamma(p+1) = \Gamma(p) \quad (14.69)$$

Посчитаем нормировку волновой функции состояния $1s$:

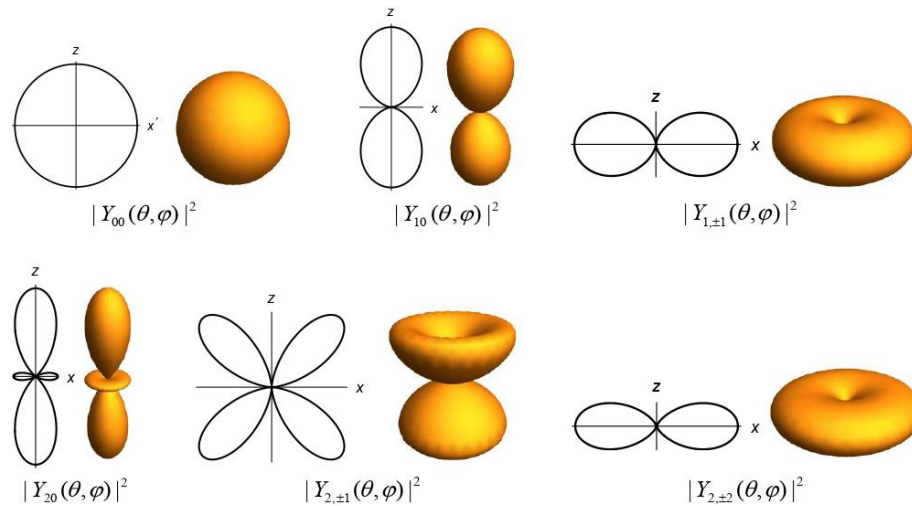
$$\begin{aligned} \int |\psi_{1s}|^2 r^2 dr d\Omega = 1 &= A^2 \int e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr d\Omega = 4\pi A^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr \\ &= 4\pi A^2 \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\xi} \xi^2 d\xi = 4\pi A^2 \frac{a_0^3}{8} 2! = \pi A^2 a_0^3 = 1 \Rightarrow \end{aligned} \quad (14.70)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad (14.71)$$

Волновая функция с учетом полной нормировки имеет вид

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \psi_{1s} Y_0^0 \quad (14.72)$$

Профили и трехмерные пространственные распределения плотности вероятности в зависимости от углов для нескольких нижних сферических функций



$$Y_{00}(\theta, \varphi) = N_{00}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = N_{10} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = N_{11} \sin \theta \exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = N_{20} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = N_{21} 3 \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi),$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = N_{22} 3 \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi).$$

Для выполнения условия нормировки

$$\int |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

каждая сферическая функция должна иметь множитель $N_{\ell|m|} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}$.

Рис. 14.12. Угловое распределение плотностей вероятности сферических функций.

Лекция 15. Спин электрона

Соотношение экспериментальных и теоретических данных для атома водорода

Зададимся вопросом, насколько теоретические результаты, которые мы получили ранее для атома водорода, соотносятся с экспериментальными данными. Стационарные состояния для электрона в атоме водорода представимы в виде:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n^l(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (15.1)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2}, \quad (15.2)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, 1, \dots, (n - 1)$.

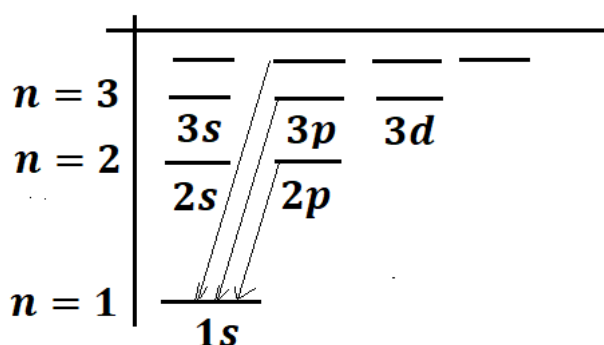


Рис. 15.1. Схема уровней энергии электрона в атоме водорода.

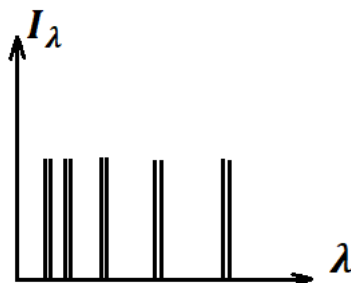


Рис. 15.2. Спектральная интенсивность.

На данном этапе развития физики были известны спектральные серии. На рис. 15.1 изображена серия Лаймана, которая содержит переходы со всех уровней на первый. Забегая вперед, согласно правилам отбора, на состояние $1s$ возможны переходы только из s -состояний. Однако, оказалось, что все длины волн наблюдаются в виде дублетов (рис. 15.2). Наши теоретические результаты не объясняют дублетную структуру спектра спектральных линий серии Лаймана.

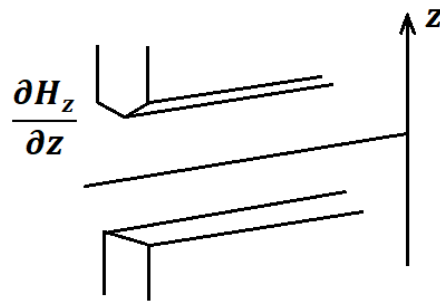


Рис. 15.3. Опыт Штерна-Герлаха.

В 1922 году был произведен первый опыт Штерна-Герлаха. Магнитами создавалось неоднородное магнитное поле с сильным градиентом $\frac{\partial H_z}{\partial z}$ по направлению оси z . Пучок атомов пролетал через область неоднородного магнитного поля и попадал на экран. Таким образом, анализировалось взаимодействие пучка атомов с магнитным полем. На самом деле, данное взаимодействие определяется магнитным моментом:

$$\mu = \frac{iS}{c} = \frac{e\pi r^2}{Tc} = \frac{e\omega\pi r^2}{2\pi c} = \frac{evr}{2c} = \frac{epr}{2mc} \Rightarrow \quad (15.3)$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2mc} \vec{l} \quad (15.4)$$

Формула (15.4) называется гиромангнитным соотношением. Если есть заряженная частицы, и у нее есть орбитальный момент, с этим орбитальным моментом связан магнитный момент, который взаимодействует с магнитным полем. Энергия такого взаимодействия равна

$$W = -(\vec{\mu}_l \vec{H}) \quad (15.5)$$

В опыте Штерна-Герлаха на пучок, пролетающий область неоднородного магнитного поля, действует сила

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}W = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_l \vec{H}) = (\vec{\mu}_l \vec{\nabla})\vec{H} \quad (15.6)$$

Поскольку наиболее сильным был градиент поля по z , основной вклад в силу вносит именно компонента F_z :

$$F_z = \mu_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \sim \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} = -\frac{e}{2mc} \frac{\partial H_z}{\partial z} l_z \quad (15.7)$$

Таким образом, сила определяется -проекцией магнитного момента. Поскольку магнитный момент связан с орбитальным, то сила оказывается пропорциональна -проекцией орбитального момента. Первоначальный опыт был поставлен с атомами серебра. Атом серебра может быть описан в терминах одноэлектронного приближения. Для одного электрона l_z принимает значения:

$$l_z = \hbar m_l \quad (15.8)$$

При фиксированном значении самого момента $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ будем иметь $2l+1$ возможных значения -проекции момента, поскольку $m_l = -l, \dots, l$. То есть если в область магнитного поля запускается пучок со всеми возможными значениями l_z , то

возможно наблюдать $2l + 1$ нечетное значение проекций. Если атом приготовлен в стационарном состоянии, то проекция l_z имеет одно единственное значение, тем не менее, на экране по-прежнему наблюдается нечетное число пучков (1 пучок). Однако, оказалось, что в эксперименте наблюдается два пучка. Это оказалось очень сильным несоответствием, и стало ясно, что в теории учтено не все. Теоретиками была выдвинута гипотеза о том, что у электрона есть еще одна степень свободы, его собственный момент импульса, который был назван спином. Действительно, если считать, что у электрона есть спиновый момент \vec{S} , в основном состоянии атома водорода орбитальный момент электрона равен нулю, то возникает магнитный момент электрона связанный со спином

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{S} \quad (15.9)$$

Гиромангнитное соотношение для спина электрона оказывается в два раза больше, чем для орбитального момента. Именно наличие у электрона спина объясняет расщепление на два пучка в опыте Штерна-Герлаха.

Определение оператора спина

Из эксперимента известно, что проекция спина электрона может принимать всего два значения:

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (15.10)$$

Гиромангнитное соотношение для спина имеет вид:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{S} \quad (15.11)$$

Поскольку спин является моментом количества движения, то хотелось бы, пользуясь одинаковым подходом для всех моментов импульса, написать, что

$$s_z = m_s \cdot \hbar, \quad (15.12)$$

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (15.13)$$

где s – квантовое число спина, $m_s = -s, \dots, s$ – квантовое число проекции спина. Сравнивая (15.12) с результатом эксперимента (15.10), получим

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow s = \frac{1}{2}, \quad (15.14)$$

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}} \quad (15.15)$$

Введем оператор -проекции спина таким образом, чтобы у него было всего два собственных вектора и два собственных значения $\pm \frac{\hbar}{2}$, причем эти два собственных вектора образуют полный и ортонормированный базис. Ясно, что оператор \hat{S}_z будет матрицей в пространстве матриц 2×2 , а собственные вектора будут столбцами в этом пространстве. Введем обозначения для собственных векторов:

$$\left| \chi_{m_s=\frac{1}{2}} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (15.16)$$

$$\left| \chi_{m_s=-\frac{1}{2}} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (15.17)$$

В базисе этих состояний оператор \hat{S}_z можно записать следующим образом:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (15.18)$$

Можно определить также операторы \hat{S}_x и \hat{S}_y . Для этого воспользуемся коммутационными соотношениями:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad (15.19)$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad (15.20)$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \quad (15.21)$$

или в более общем виде:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_k] = i\hbar\hat{S}_l \mathcal{E}_{ikl}, \quad (15.22)$$

где \mathcal{E}_{ikl} – тензор Леви-Чевита, элементы которого не равны нулю только в том случае, если различаются все три индекса. Операторы \hat{S}_x, \hat{S}_y и \hat{S}_z являются Эрмитовыми операторами. Перечисленных свойств достаточно, чтобы найти все три оператора проекций спина. Суммарный оператор спина может быть записан следующим образом:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}, \quad (15.23)$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15.24)$$

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15.25)$$

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (15.26)$$

где $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ – матрицы Паули. Определитель матриц Паули равен -1 , след равен нулю. Квадрат матрицы Паули равен единичной матрице:

$$\hat{\sigma}_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (15.27)$$

Оператор квадрата спина может быть записан следующим образом:

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \{\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2\} = \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{I} \quad (15.28)$$

Оператор \hat{S}^2 с точностью до числа равен единичной матрице. Это означает, что любое спиновое состояние электрона является собственной функцией оператора \hat{S}^2 с собственным значением $\frac{3}{4} \hbar^2$. В любом состоянии квадрат спина электрона принимает одно единственное значение

$$|\vec{S}|^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad (15.29)$$

Вспомним, что собственные функции оператора \hat{S}_z имеют вид:

$$\left| \chi_{+\frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle, \quad (15.30)$$

$$\left| \chi_{-\frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle \quad (15.31)$$

Иногда, глядя на обозначения (15.30) и (15.31), говорят, что «спин направлен вверх» и «спин направлен вниз». Конечно, на самом деле, спин никогда не направлен точно по оси z , потому что его модуль $|\vec{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ всегда больше, чем два возможных значения проекции $s_z = m_s\hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$. Вспомним, что коммутаторы не равны нулю:

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] \neq 0, \quad (15.32)$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] \neq 0 \quad (15.33)$$

То есть если мы выбрали одно из базисных состояний, то проекция s_z определена, а s_x и s_y не принимают точного значения, и их средние равны нулю.

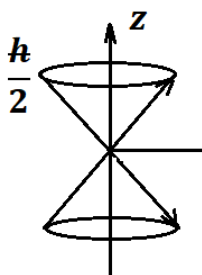


Рис. 15.4. Ориентация спина в пространстве.

Произвольное спиновое состояние для электрона может быть задано в виде:

$$|\chi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (15.34)$$

Как мы выяснили ранее, любое спиновое состояние электрона является собственной функцией оператора \hat{s}^2 , то есть

$$\hat{s}^2 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (15.35)$$

Собственными функциями оператора -проекции спина являются столбцы (15.30) и (15.31):

$$\hat{s}_z \left| \chi_{\pm\frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} \left| \chi_{\pm\frac{\hbar}{2}} \right\rangle \quad (15.36)$$

Решение задачи на собственные функции и собственные значения оператора -проекции спина

Рассмотрим состояние $\left| \chi_{+\frac{\hbar}{2}} \right\rangle$ и определим, какие значения s_x для него возможны. Необходимо найти собственные функции оператора \hat{s}_x и разложить по ним заданное состояние. Оператор -проекции спина имеет вид:

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (15.37)$$

Будем решать уравнение:

$$\hat{s}_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (15.38)$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (15.39)$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \beta \\ \alpha \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (15.40)$$

$$\begin{cases} \frac{\hbar}{2} \beta = \lambda \alpha \\ \frac{\hbar}{2} \alpha = \lambda \beta \end{cases} \Rightarrow \quad (15.41)$$

$$\frac{\hbar^2}{4} \beta = \lambda^2 \beta \Rightarrow \quad (15.42)$$

$$\lambda = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (15.43)$$

Таким образом, -проекция спина может принимать только два значения $s_x = \pm \frac{\hbar}{2}$, какое бы ни было состояние. При $\lambda = \frac{\hbar}{2}$ получим, что $\alpha = \beta = 1$, и собственная функция имеет вид:

$$\left| \chi_{s_x = \frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (15.44)$$

при $\lambda = -\frac{\hbar}{2}$, соответственно, $\beta = -\alpha = -1$, и

$$\left| \chi_{s_x = -\frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (15.45)$$

Представим наше заданное состояние в виде суперпозиции собственных состояний оператора \hat{s}_x :

$$\left| \chi_{s_z = \frac{\hbar}{2}} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \chi_{s_x = \frac{\hbar}{2}} \right\rangle + \left| \chi_{s_x = -\frac{\hbar}{2}} \right\rangle \right) \quad (15.46)$$

Мы получили следующий результат, что в состоянии $\left| \chi_{s_z = \frac{\hbar}{2}} \right\rangle$ можно измерить значение $s_x = \frac{\hbar}{2}$ с вероятностью $\frac{1}{\sqrt{2}}$ и $s_x = -\frac{\hbar}{2}$ так же с вероятностью $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Рассмотрим другую задачу: пусть задано произвольное состояние $\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$, ответим на вопрос, какие значения s_z для него могут быть измерены. Представим заданное состояние в виде суперпозиции собственных состояний оператора \hat{s}_z :

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (15.47)$$

Получим, что с вероятностью $|\alpha|^2$ можно измерить значение $S_z = \frac{\hbar}{2}$ и с вероятностью $|\beta|^2$ значение $S_z = -\frac{\hbar}{2}$. Для этого же состояния найдем возможные значения S_x . Разложим его по собственным функциям оператора \hat{S}_x :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} &= \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left(\left| \chi_{S_x=\frac{\hbar}{2}} \right\rangle + \left| \chi_{S_x=-\frac{\hbar}{2}} \right\rangle \right) + \frac{\beta}{\sqrt{2}} \left(\left| \chi_{S_x=\frac{\hbar}{2}} \right\rangle - \left| \chi_{S_x=-\frac{\hbar}{2}} \right\rangle \right) \\ &= \frac{(\alpha + \beta)}{\sqrt{2}} \left| \chi_{S_x=\frac{\hbar}{2}} \right\rangle + \frac{(\alpha - \beta)}{\sqrt{2}} \left| \chi_{S_x=-\frac{\hbar}{2}} \right\rangle \end{aligned} \quad (15.48)$$

С вероятностью $\frac{(\alpha + \beta)^2}{2}$ можно измерить значение $S_x = \frac{\hbar}{2}$ и с вероятностью $\frac{(\alpha - \beta)^2}{2}$ значение $S_x = -\frac{\hbar}{2}$.

Описание состояния электрона в атоме

Можно считать, что электрон в атоме водорода описывается следующей волновой функцией:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) | \chi_{ms} \rangle \quad (15.49)$$

Вектор состояний (15.49) можно обозначить с помощью квантовых чисел:

$$\begin{array}{cccc} |n & l & m_l & m_s\rangle \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hat{H} & \hat{L}^2 & \hat{L}_z & \hat{S}_z \end{array} \quad (15.50)$$

С другой стороны, поскольку у электрона есть и орбитальный и спиновый момент, можем сложить их и получить полный момент электрона в атоме:

$$\vec{s} + \vec{l} = \vec{j} \quad (15.51)$$

Правило сложения моментов

Введем правило сложения моментов в квантовом случае. Пусть у нас есть момент \vec{l}_1 , который принимает значения

$$|\vec{l}_1| = \hbar \sqrt{l_1(l_1 + 1)}, \quad (15.52)$$

z-проекция момента принимает значения

$$l_{1z} = \hbar m_1, m_1 = -l_1, \dots, l_1 \quad (15.53)$$

Аналогично, для второго момента \vec{l}_2 можем написать, что

$$|\vec{l}_2| = \hbar \sqrt{l_2(l_2 + 1)}, \quad (15.54)$$

$$l_{2z} = \hbar m_2, m_2 = -l_2, \dots, l_2 \quad (15.55)$$

Для суммарного момента

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad (15.56)$$

можем записать аналогичные соотношения

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{L(L + 1)}, \quad (15.57)$$

$$L_z = \hbar M_L, M_L = -L, \dots, L \quad (15.58)$$

Оказывается, что квантовое число \mathcal{L} может принимать следующие значения:

$$\mathcal{L} = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| \quad (15.59)$$

Заметим, что

$$M_{\mathcal{L}} = m_1 + m_2, \quad (15.60)$$

$$M_{\mathcal{L}}^{max} = l_1 + l_2 \quad (15.61)$$

Коммутатор квадрата суммарного момента и z-проекции одного из моментов не равен нулю:

$$[\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{l}_{1z}] \neq 0, \quad (15.62)$$

поскольку

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = (\hat{l}_1 + \hat{l}_2)^2 = \hat{l}_1^2 + \hat{l}_2^2 + 2\hat{l}_1\hat{l}_2 = \hat{l}_1^2 + \hat{l}_2^2 + 2\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x} + 2\hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y} + 2\hat{l}_{1z}\hat{l}_{2z}, \quad (15.63)$$

$$[2\hat{l}_{1x}\hat{l}_{2x}, \hat{l}_{1z}] \neq 0, \quad (15.64)$$

$$[2\hat{l}_{1y}\hat{l}_{2y}, \hat{l}_{1z}] \neq 0 \quad (15.65)$$

Мы можем описывать состояние электрона в атоме с помощью суммарного момента \vec{j} :

$$|n \ l \ s \ j \ m_j\rangle \quad (15.66)$$

В этом случае, так как оператор \hat{j}^2 не коммутирует с операторами проекций \hat{l}_z и \hat{s}_z , то отдельно m_l и m_s неизвестны, а известна только их сумма. То есть фактически у нас возникает два разных базиса (15.50) и (15.66). По правилу сложения моментов суммарный момент \vec{j} принимает значения:

$$|j| = \hbar\sqrt{j(j+1)}, j = |l - s|, \dots, |l + s| \quad (15.67)$$

Например, $j|_{l=0} = s = \frac{1}{2}$ и $j|_{l \neq 0} = l = \pm \frac{1}{2}$. Проекция полного момента на ось z принимает значения:

$$j_z = \hbar m_j, m_j = -j, \dots, j \quad (15.68)$$

Можно выбрать любой из двух базисов в зависимости от задачи.

l-s взаимодействие

Из-за того, что у электрона теперь есть не только орбитальный момент, но и спины, возникают дополнительные эффекты, один из которых – это l-s взаимодействие. Если у электрона есть спин, то с этим спином связан магнитный момент

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{s} \quad (15.69)$$

Если у электрона есть орбитальный момент, то в системе отчета, связанной с ним, возникает магнитное поле, обусловленное наличием у него орбитального момента:

$$\vec{H}_l = -\frac{Ze}{2cr^3} [\vec{r} \times \vec{v}] = \frac{Ze\vec{l}}{2mcr^3} \quad (15.70)$$

Возникает взаимодействие магнитного момента с магнитным полем:

$$\hat{W}_{l-s} = -(\vec{\mu}_s, \vec{H}_l) = \frac{Ze^2(\vec{l}, \vec{s})}{2m^2c^2r^3} \quad (15.71)$$

Таким образом, в гамильтониане возникнет дополнительное слагаемое, которое должно быть учтено, чтобы более точно определить положение уровней энергии и соответствующие стационарные состояния.



Лекция 16. Стационарная теория возмущений

Формулы для учета слабых возмущений в гамильтониане

Будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (16.1)$$

Гамильтониан имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}, \quad (16.2)$$

где \hat{W} – возмущение, а для \hat{H}_0 стационарные состояния уже известны:

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (16.3)$$

Будем считать, что возмущение мало в том смысле, что оно достаточно слабо изменяет энергии и волновые функции стационарных состояний. Тогда искомые волновые функции и соответствующие им энергии мы можем представить в виде:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \delta\psi_n, \quad (16.4)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n \quad (16.5)$$

Подставим выражения (16.4) и (16.5) в стационарное уравнение Шредингера (16.1):

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})(\psi_n^{(0)} + \delta\psi_n) = (E_n^{(0)} + \Delta E_n)(\psi_n^{(0)} + \delta\psi_n) \Rightarrow \quad (16.6)$$

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} + \hat{W}\psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\delta\psi_n + \hat{W}\delta\psi_n = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \Delta E_n\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\delta\psi_n + \Delta E_n\delta\psi_n \Rightarrow \quad (16.7)$$

Уравнение (16.7) содержит слагаемые различного порядка малости по возмущению. Сначала рассмотрим *первый порядок*, т.е. будем считать, что добавки $\delta\psi_n$ и ΔE_n составляют первый порядок малости по возмущению:

$$\hat{W}\psi_n^{(0)} + \hat{H}_0\delta\psi_n^{(1)} = \Delta E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\delta\psi_n^{(1)} \quad (16.8)$$

Умножим (16.8) на комплексно-сопряженное $\psi_n^{(0)*}$ и проинтегрируем по пространственным переменным:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \delta\psi_n^{(1)} \rangle = \Delta E_n^{(1)} \quad (16.9)$$

Поправка к волновой функции может быть разложена по базису стационарных состояний нулевого приближения:

$$\delta\psi_n^{(1)} = \sum C_k \psi_k^{(0)} \quad (16.10)$$

Введем обозначение для матричного элемента $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle = W_{nn}$. В результате получим

$$\Delta E_n^{(1)} = W_{nn} + \sum C_k \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (16.11)$$

При $k \neq n$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | E_k^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad (16.12)$$

При $k = n$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad (16.13)$$

То есть в любом случае

$$\Delta E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (16.14)$$

Теперь найдем поправку к волновым функциям. Для этого умножим (16.8) на комплексно-сопряженную функцию $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем по пространственным переменным:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \widehat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \widehat{H}_0 | \delta \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} | \delta \psi_n^{(1)} \rangle \quad (16.15)$$

Подставляя (16.10) в (16.15), найдем коэффициенты в первом приближении:

$$\sum C_k \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} - \widehat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle = W_{mn} \Rightarrow \quad (16.16)$$

$$C_m (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) = W_{mn} \Rightarrow \quad (16.17)$$

$$C_m^{(1)} = \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (16.18)$$

Поправка к волновой функции в первом приближении:

$$\delta \psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (16.19)$$

Физический смысл стационарной теории возмущения заключается в том, что при наличии возмущения возникают небольшие сдвиги энергии и малые изменения волновых функций. Условие применимости стационарной теории возмущений:

$$|W_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}| \quad (16.20)$$

Вычисление поправок к энергии во втором порядке

Рассмотрим слагаемые *второго порядка* малости в уравнении (16.7):

$$\widehat{H}_0 \delta \psi_n^{(2)} + \widehat{W} \delta \psi_n^{(1)} = \Delta E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \delta \psi_n^{(2)} + \Delta E_n^{(1)} \delta \psi_n^{(1)} \quad (16.21)$$

Умножим (16.21) на комплексно-сопряженную функцию $\langle \psi_n^{(0)} |$ и проинтегрируем по пространственным переменным:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 - E_n^{(0)} | \delta \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{W} | \delta \psi_n^{(1)} \rangle = \Delta E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \Delta E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \delta \psi_n^{(1)} \rangle \quad (16.22)$$

Будем считать, что поправку волновой функции во втором приближении также можно разложить по базису стационарных состояний нулевого приближения:

$$\delta \psi_n^{(2)} = \sum b_k \psi_k^{(0)} \quad (16.23)$$

Подставим (16.10) и (16.23) в (16.22):

$$\begin{aligned} & \sum b_k \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \sum C_k \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ & = \Delta E_n^{(2)} + \Delta E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_k \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \Rightarrow \end{aligned} \quad (16.24)$$

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum C_k \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{W} | \psi_k^{(0)} \rangle = \sum C_k W_{nk} \quad (16.25)$$

Подставляя (16.18) в (16.25), получим поправку к энергии во втором порядке:

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn} W_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|W_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (16.26)$$

Зачастую пользуются только формулами первого порядка малости. Часто поправку к энергии вычисляют, а поправку к функциям нет, т.е. пользуются волновыми функциями нулевого приближения. Если поправка к энергии в первом приближении равна нулю, тогда имеет смысл учитывать поправку к энергии во втором приближении. Важно заметить, что все полученные формулы справедливы для невырожденных уровней, то есть для вырожденных уровней поправки будут другими.

Лекция 17. Тонкая структура спектра атома водорода

I-s взаимодействие

Давайте проанализируем, какое влияние оказывает наличие спина у электрона на спектры и на энергетические уровни в водородоподобных системах. Со спином электрона связан магнитный момент, который может быть выражен следующим образом:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{s} \quad (17.1)$$

С другой стороны, из-за наличия у электрона орбитального момента в системе отчета, связанной с электроном, возникает магнитное поле

$$\vec{H}_l = \frac{Ze}{2cr^3} [\vec{r} \times \vec{v}] = \frac{Ze\vec{l}}{2mcr^3} \quad (17.2)$$

Возникает взаимодействие магнитного момента с магнитным полем:

$$\widehat{W}_{l-s} = -(\vec{\mu}_s, \vec{H}_l) = \frac{Ze^2(\vec{l}, \vec{s})}{2m^2c^2r^3} \quad (17.3)$$

Если раньше мы решали стационарное уравнение Шредингера и получали собственные функции и собственные значения вида:

$$\widehat{H}_0 \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm}, \quad (17.3)$$

где гамильтониан включал кинетическую энергию и потенциальную энергию кулоновского взаимодействия:

$$\widehat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} \quad (17.4)$$

Теперь нам нужно учесть в гамильтониане l-s взаимодействие:

$$\widehat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} + \widehat{W}_{ls} \quad (17.5)$$

Понятно, что аналитическое решение для такого оператора взаимодействия получить невозможно и нужны приближенные методы, одним из которых является стационарная теория возмущений.

Глядя на (17.3), оценим, насколько это малое или большое возмущение. Нам известно, что

$$m_0 c^2 \alpha^2 = 2Ry \quad (17.6)$$

То есть в знаменателе стоит величина порядка α^2 , поэтому вполне можно использовать теорию возмущений. Будем решать стационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом (17.5):

$$\widehat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (17.7)$$

Новые энергии с учетом l-s взаимодействия могут быть оценены следующим образом:

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \widehat{W}_{ls} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (17.8)$$

Нужно понять, какие функции использовать в качестве волновых функций нулевого приближения. С одной стороны, мы получали состояния вида

$$|n \ l \ m_l \ m_s\rangle, \quad (17.9)$$

которые являются собственными функциями для операторов энергии, квадрата момента, z-проекции момента и z-проекции спина. С другой стороны, мы говорили, что можно ввести суммарный момент импульса электрона, который является суммой орбитального и спинового моментов:

$$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}, \quad (17.10)$$

и использовать состояния вида

$$|n \ l \ j \ m_j\rangle, \quad (17.11)$$

которые являются собственными функциями для операторов энергии, квадрата момента, квадрата полного момента и z-проекции полного момента. Оба базиса равноправны, можно использовать любой. В нашем случае оператор l-s взаимодействия можно представить в виде:

$$\hat{W}_{ls} \sim (\vec{l}, \vec{s}) = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z \quad (17.12)$$

Если мы выберем первый базис (17.9), в котором принимают точные значения z-проекции орбитального и спинного моментов, то третье слагаемое в (17.12) принимает точное значение, а первые два нужно считать. Это может оказаться не очень простой задачей, поскольку коммутатор соответствующих проекций не равен нулю:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_z] \neq 0, \quad (17.13)$$

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] \neq 0, \quad (17.14)$$

и, вообще говоря, s_x, s_y, l_x и l_y не принимают точных значений.

С другой стороны, если мы будем использовать второй базис (17.11), то получить среднее значение от скалярного произведения (\vec{l}, \vec{s}) будет легче, поскольку

$$\hat{W}_{ls} \sim (\vec{l}, \vec{s}) = \frac{j^2 - l^2 - s^2}{2}, \quad (17.15)$$

и базисные состояния являются собственными функциями всех трех операторов, входящих в (17.15). Вычислим поправку к энергии в первом приближении:

$$\begin{aligned} \Delta E_n^{(1)} &= \langle n l j m_j | \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} \frac{(j^2 - l^2 - s^2)}{2} | n l j m_j \rangle \\ &= \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{2}, \end{aligned} \quad (17.16)$$

где мы использовали, что

$$\hat{j}^2 |n l j m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) |n l j m_j\rangle, \quad (17.17)$$

$$\hat{l}^2 |n l j m_j\rangle = \hbar^2 l(l+1) |n l j m_j\rangle, \quad (17.18)$$

$$\hat{s}^2 |n l j m_j\rangle = \hbar^2 s(s+1) |n l j m_j\rangle \quad (17.19)$$

Вычислим

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l + 1)}, \quad (17.20)$$

подставим в (17.16) и получим поправку к энергии в результате l-s взаимодействия:

$$\Delta E_{ls}^{(1)} \Big|_{l \neq 0} = \frac{\alpha^2 Z^4 Ry (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}{2n^3 l(l+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \quad (17.21)$$

Формула (17.21) справедлива в случае $l \neq 0$. Если у нас есть некоторое состояние с квантовыми числами $n, l, s |_{l \neq 0}$, то возникает два значения $j = l \pm \frac{1}{2}$, так как $j = |l - s|, \dots, |l + s|, s = \frac{1}{2}$. Поскольку поправка к энергии $\Delta E_{ls}^{(1)}$ зависит от j , то она также будет иметь два возможных значения. Таким образом, до учета l-s взаимодействия состояния по энергии были вырождены для разных значений j . Спектр до учета l-s взаимодействия представлен на рис. 17.1.

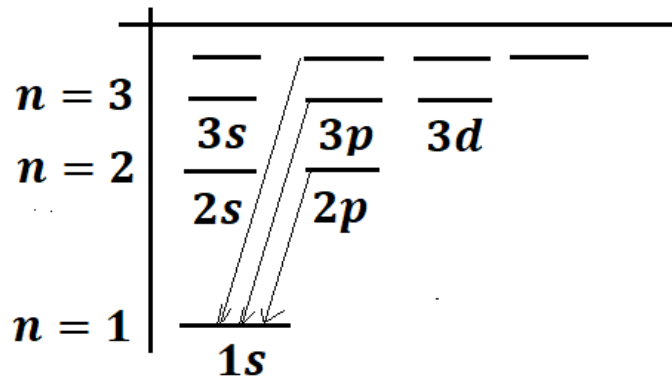


Рис.17.1. Спектр состояний электрона в атоме.

Оказывается, что при $l = 0$ также возникает поправка к энергии, так называемая, поправка Дарвина:

$$\Delta E_{ls}^{(1)} \Big|_{l=0} = \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \quad (17.22)$$

Эта поправка не приводит к расщеплению по энергии, а просто сдвигает состояние. Поправка Дарвина обусловлена спецификой s-состояний, для которых волновая функция в окрестности нуля не равна нулю. Заметим, что обе поправки $\Delta E_{ls}^{(1)} \Big|_{l=0}$ и $\Delta E_{ls}^{(1)} \Big|_{l \neq 0}$ пропорциональны $\alpha^2 \sim \left(\frac{v}{c} \right)^2$. Поэтому имеет смысл учесть и релятивистские поправки, которые имеют тот же порядок.

Релятивистские поправки к энергии

Ранее мы решали задачу с гамильтонианом, который включал в себя кинетическую и потенциальную энергии:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(r) \quad (17.23)$$

Оператор кинетической энергии в (17.23) записан в нерелятивистском приближении. С учетом релятивизма получим:

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4} + U(r) \quad (17.24)$$

Понятно, что с гамильтонианом (17.24) трудно решать задачу, поэтому воспользуемся следующим разложением:

$$\begin{aligned} \sqrt{\hat{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4} &= m_0 c^2 \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{2m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{p}^2}{m_0^2 c^2} \right)^2 + \dots \right) \\ &= m_0 c^2 + \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - \frac{1}{2m_0 c^2} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_0} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (17.25)$$

Гамильтониан с учетом релятивистской поправки:

$$\hat{H}_{\text{рел}} = \hat{H}_0 + \hat{W}_{\text{рел}}, \quad (17.26)$$

$$\hat{W}_{\text{рел}} = -\frac{1}{2m_0 c^2} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_0} \right)^2 \quad (17.27)$$

Релятивистская поправка к энергии в первом приближении будет равна

$$\Delta E_{\text{рел}}^{(1)} = \langle \hat{W}_{\text{рел}} \rangle = \left\langle -\frac{1}{2m_0 c^2} (\hat{H}_0 - U(r))^2 \right\rangle = -\frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (17.28)$$

Формула Дирака

Суммарный учет поправок l-s взаимодействия и релятивизма приводит к формуле Дирака:

$$E_{n,j} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \quad (17.29)$$

Мы видим, что теперь энергия зависит не только от n , но и от j , и не зависит от l . Это означает, что состояния с разными l , но с одинаковыми j , имеют одинаковую энергию.

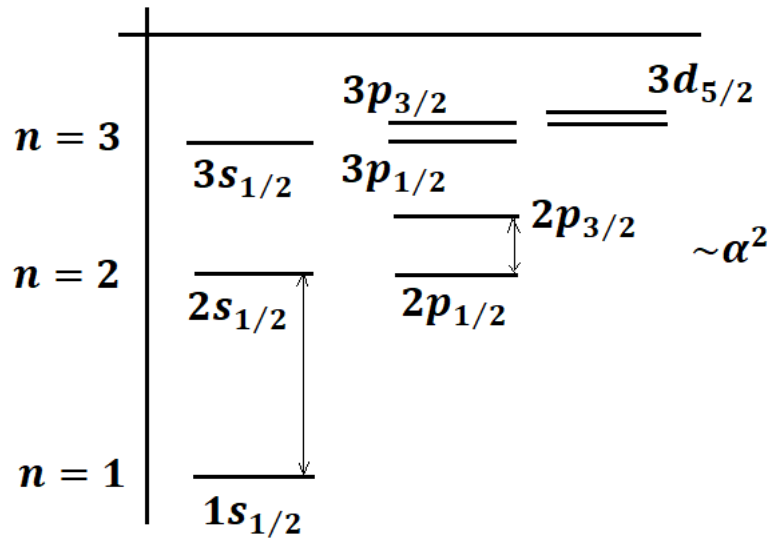


Рис.17.2. Спектр состояний электрона в атоме с учетом l-s взаимодействия и релятивизма.

Расщепление тонкой структуры

Оценим разность энергий между состояниями с $j = l + \frac{1}{2}$ и $j = l - \frac{1}{2}$, т.е. энергию расщепления тонкой структуры:

$$\Delta E_{j=l-\frac{1}{2}}^{j=l+\frac{1}{2}} = \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l+1} \right) = \frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3 l(l+1)} \quad (17.30)$$

Интервал (17.30) падает с ростом n и l . Интервал (17.30) составляет величину порядка α^2 , что намного меньше, чем разница между уровнями $1s$ и $2s$ или $2s$ и $3s$, поэтому расщепление носит название *тонкой структуры*.

Проанализируем серию Лаймана, в которую входят переходы из n -состояний в состояние с $n = 1$. С учетом тонкой структуры каждая линия расщепляется на две очень близкие компоненты, что и наблюдается в эксперименте.

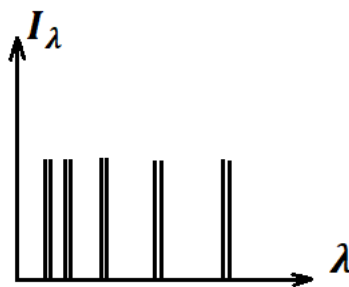


Рис.17.3. Спектральная интенсивность для серии Лаймана.

Рассмотрим головную линию серии Бальмера H_α , которая соответствует переходу из состояния $n = 3$ в состояние $n = 2$. При этом соблюдаются правила

отбора: возможны только переходы $p \rightarrow s, s \rightarrow p, d \rightarrow p$, и $\Delta j = 0, \pm 1$. На самом деле, некоторые из полученных переходов (рис. 17.4) имеют одинаковую длину волны: $3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ и $3p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}$, $3p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$ и $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$. В результате, тонкое расщепление одной спектральной линии заключается в появлении пяти новых линий.

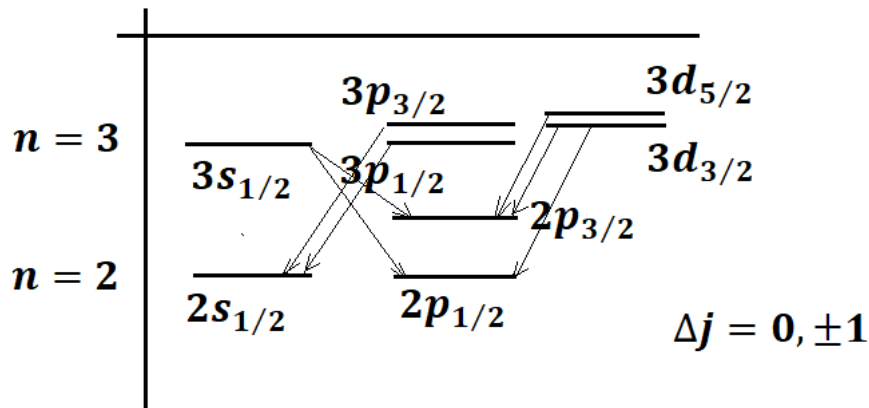


Рис. 17.4. Головная линия серии Бальмера.

Тонкая структура приводит к более богатой картине спектральных линий. С другой стороны, все равно остается вырождение состояний по квантовому числу l . Это обусловлено тем, что в формулу для энергии (17.29) орбитальное квантовое число не входит.

Лекция 18. Сверхтонкая структура атома водорода

Тонкая структура атома водорода

Ранее мы обсуждали тонкую структуру спектра атома водорода и выяснили, что при учете эффектов такого порядка гамильтониан может быть представлен в виде:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} + \hat{W}_{ls} + \hat{W}_{\text{рел}} \quad (18.1)$$

Эффекты тонкой структуры обусловлены l-s взаимодействием и релятивистскими поправками. Оказывается, что, на самом деле, можно учесть еще одно слагаемое, которое приводит к сверхтонкому расщеплению и характеризует сверхтонкую структуру спектра атома водорода:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze}{r} + \hat{W}_{ls} + \hat{W}_{\text{рел}} + \hat{W}_{\text{сверхт}} \quad (18.2)$$

Причина возникновения сверхтонкой структуры

Возникновение сверхтонкой структуры обусловлено тем, что у ядра есть спин \vec{I} . Физическая величина ядерного спинового момента равна

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}, \quad (18.3)$$

где I – квантовое число, характеризующее спин ядра. Для протона и нейтрона $I = \frac{1}{2}$.

При наличии у ядра спина возникает магнитный момент:

$$\vec{\mu}_I = \mu_{\text{я}} g_I \vec{I}, \quad (18.4)$$

где $\mu_{\text{я}}$ – ядерный магнетон Бора:

$$\mu_{\text{я}} = \frac{e\hbar}{2M_p c} = \frac{e\hbar}{2m_e c} \frac{m_e}{M_p} = \mu_0 \frac{m_e}{M_p}, \quad (18.5)$$

где μ_0 – магнетон Бора для электрона, $g_I|_p = 5,58$ для протона и $g_I|_n = -3,82$ для нейтрона. Аналогично, можем написать, что магнитный момент, связанный с полным механическим моментом электрона, может быть представлен в виде:

$$\vec{\mu}_j = -\mu_0 g_j \vec{j}, \quad (18.6)$$

где знак «-» соответствует отрицательному заряду электрона. Магнитный момент, связанный со спином ядра, приводит к возникновению магнитного поля, которое может быть охарактеризовано векторным потенциалом:

$$\vec{A}_I = \text{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_I}{r} \right) \quad (18.7)$$

Напряженность соответствующего магнитного поля определяется по формуле:

$$\vec{H}_I = \text{rot} \vec{A}_I \quad (18.8)$$

Таким образом, сверхтонкая структура обусловлена взаимодействием между магнитным моментом электрона и магнитным полем, которое возникло в результате наличия у ядра спина:

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}} = -(\vec{\mu}_j, \vec{H}_I) \quad (18.9)$$

Оператор сверхтонкого расщепления

Вычислим магнитное поле:

$$\vec{H}_I = \text{rot rot} \left(\frac{\vec{\mu}_I}{r} \right) = (\text{grad div} - \Delta) \left(\frac{\vec{\mu}_I}{r} \right) = \vec{\nabla}(\vec{\mu}_I \vec{\nabla}) \left(\frac{1}{r} \right) - \Delta \left(\frac{\vec{\mu}_I}{r} \right) \quad (18.10)$$

Заметим, что может возникнуть сингулярность в окрестности $r = 0$. Из чего следует, что результат будет зависеть от того, рассматриваем мы состояния с $l = 0$ или с $l \neq 0$. Подставим (18.10) в (18.9):

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}} = (\vec{\mu}_I \vec{\mu}_j) \Delta \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{\mu}_j \vec{\nabla})(\vec{\mu}_I \vec{\nabla}) \left(\frac{1}{r} \right) \quad (18.11)$$

Энергия сверхтонкого расщепления основного состояния

Сначала рассмотрим сверхтонкую структуру s-состояний с нулевым моментом $l = 0$. В этом случае удобно преобразовать (18.11) к виду:

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}} = \frac{2}{3} (\vec{\mu}_I \vec{\mu}_j) \Delta \left(\frac{1}{r} \right) + \left\{ \frac{1}{3} (\vec{\mu}_I \vec{\mu}_j) \Delta \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{\mu}_j \vec{\nabla})(\vec{\mu}_I \vec{\nabla}) \left(\frac{1}{r} \right) \right\} \quad (18.12)$$

При $r \sim 0$ слагаемые в фигурных скобках стремятся к нулю $\sim r^2$ и оказываются гораздо меньше первого слагаемого, т.к.

$$\Delta \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\vec{r}) \quad (18.13)$$

Пренебрегая этими слагаемыми и подставляя (18.13), получим:

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}}^{l=0} = -\frac{8\pi}{3} (\vec{\mu}_I \vec{\mu}_j) \delta(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3} g_j g_I \mu_0 \mu_j (\vec{I} \cdot \vec{j}) \delta(\vec{r}) \quad (18.14)$$

Используя стационарную теорию возмущений, найдем энергию сверхтонкого расщепления основного состояния:

$$E_{\text{сверхт}}^{l=0} = \langle n l = 0 j I | \widehat{W}_{\text{сверхт}}^{l=0} | n l = 0 j I \rangle \quad (18.15)$$

Поскольку в формулу (18.14) входит скалярное произведение $(\vec{I} \cdot \vec{j})$, то удобно пользоваться базисными состояниями, которые являются собственными для оператора полного момента атома:

$$\vec{F} = \vec{j} + \vec{I}, \quad (18.16)$$

$$|\vec{F}| = \hbar \sqrt{F(F+1)}, \quad (18.17)$$

где F – квантовое число полного момента атома, которое принимает значения $F = |I - j|, \dots, |I + j|$. То есть при вычислении энергии будем пользоваться состояниями, в которых принимает точное значение еще и полный момент атома:

$$E_{\text{сверхт}}^{l=0} = \langle n l = 0 j I F | \widehat{W}_{\text{сверхт}}^{l=0} | n l = 0 j I F \rangle \quad (18.18)$$

Стоит отметить, что в случае $l = 0$ выполняется $\vec{j} = \vec{s}$ и $g_j = 2$. Скалярное произведение в (18.14):

$$(\vec{l} \cdot \vec{j}) = \frac{\vec{F}^2 - \vec{j}^2 - \vec{l}^2}{2} \quad (18.19)$$

В результате, для энергии сверхтонкого расщепления основного состояния получим выражение:

$$\begin{aligned} E_{\text{сверхт}}^{l=0} &= \frac{8\pi}{3} g_j g_I \mu_0 \mu_\pi \langle n l = 0 j I F M_F \left| \frac{(\vec{F}^2 - \vec{j}^2 - \vec{l}^2)}{2} \delta(\vec{r}) \right| n l = 0 j I F M_F \rangle \\ &= \frac{8\pi}{3} g_j g_I \mu_0 \mu_\pi \frac{(F(F+1) - j(j+1) - I(I+1))}{2} \langle \psi_{ns} | \delta(\vec{r}) | \psi_{ns} \rangle \\ &= \frac{8}{3} \frac{Z^3}{n^3 a_0^3} g_j g_I \mu_0 \mu_\pi \frac{(F(F+1) - j(j+1) - I(I+1))}{2} \\ &= \frac{8 \alpha^2 Z^3 R_y m_e}{3 n^3 M_p} g_I \frac{(F(F+1) - s(s+1) - I(I+1))}{2} \end{aligned} \quad (18.20)$$

где мы учли, что

$$\langle \psi_{ns} | \delta(\vec{r}) | \psi_{ns} \rangle = |R_{ns}(r=0)|^2, \quad (18.21)$$

$$R_{ns}^2(r=0) = \frac{Z^3}{n^3 a_0^3 \pi} \quad (18.22)$$

В отличие от тонкой структуры в формуле (18.20), во-первых, возникла зависимость $\sim Z^3$ вместо $\sim Z^4$. Во-вторых, появился множитель $\frac{m_e}{M_p}$, который показывает, что энергия сверхтонкого расщепления будет сильно меньше энергии тонкого расщепления.

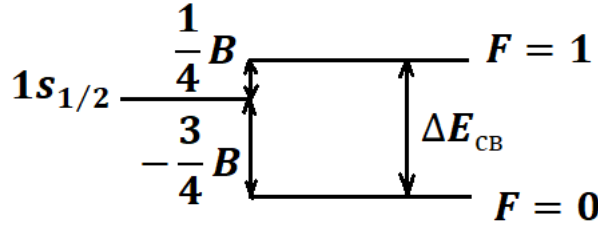


Рис.18.1. Сверхтонкое расщепление основного состояния в атоме водорода.

В атоме водорода $s = I = \frac{1}{2}$, следовательно, $F = |I - s|, \dots, |I + s| = 0, 1$. Поскольку энергия (18.20) зависит от квантового числа F , возникнет сверхтонкое расщепление. Обозначим константу в формуле (18.20):

$$B_{nl} = \frac{8 \alpha^2 Z^3 R_y m_e}{3 n^3 M_p} g_I \quad (18.23)$$

В единицах константы B_{nl} при $F = 0$ и $F = 1$ получим следующие значения энергии:

$$E(F=0) = B_{nl} \frac{\left(-2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\right)}{2} = -\frac{3}{4} B_{nl}, \quad (18.24)$$

$$E(F=1) = \frac{1}{4} B_{nl} \quad (18.25)$$

Таким образом, энергия расщепления между данными состояниями оказывается порядка константы B_{nl} :

$$\Delta E(F = 1, F = 0) = B_{nl} = \frac{8 \alpha^2 Z^3 R y m_e}{3 n^3 M_p} g_I \Big|_{\substack{n=1 \\ g_I=5,58 \\ Z=1}} \quad (18.26)$$

Частота сверхтонкого расщепления

Давайте вместо энергии вычислим частоту сверхтонкого расщепления:

$$\Delta E_{\text{сверхт}} = h\nu \Rightarrow \quad (18.27)$$

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E(F = 1, F = 0)}{h} = \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 5,6}{3 (1,37)^2 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 6,6 \cdot 10^{-27}} \\ &= 10^9 \cdot \frac{4 \cdot 1,6 \cdot 5,6}{3 \cdot 1,37 \cdot 6,6} \text{ Гц} \cong \frac{5,6}{4} 10^9 \text{ Гц} \cong 1400 \text{ МГц} \end{aligned} \quad (18.28)$$

Более точное теоретическое значение частоты составляет

$$\nu_{\text{теор}} = 1417 \text{ МГц}, \quad (18.29)$$

а экспериментальное

$$\nu_{\text{эксп}} = 1420 \text{ МГц} \quad (18.30)$$

Разница между $\nu_{\text{теор}}$ и $\nu_{\text{эксп}}$, на самом деле, является довольно существенной. Возникает вопрос, может быть можно учесть высшие поправки, которые приведут к лучшему согласию эксперимента и теории. Подход, который мы использовали, является нерелятивистским в том плане, что мы получили теоретическое значение $\nu_{\text{теор}}$ с точностью до членов $\sim \left(\frac{v}{c}\right)^2$, т.е. можно учесть более высокие порядки по релятивизму, но оказывается, это не приводит к успеху. Была высказана гипотеза о том, что магнитный момент электрона, на самом деле, отличается от того, который мы использовали при вычислениях.

Аномальный магнитный момент

Магнитный момент, связанный со спином, может быть записан в виде:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\hbar}{2mc} g_s \vec{s} = -\mu_0 g_s \vec{s} \quad (18.31)$$

Для z-проекции момента получим

$$\mu_{s_z} = -\mu_0 g_s s_z \quad (18.32)$$

В теории $g_s = 2$ и $\mu_{s_z}^{\text{теор}} = -\mu_0$. На самом деле, магнитный момент электрона не равен в точности величине $\mu_{s_z}^{\text{теор}}$, а имеет место аномальный магнитный момент:

$$\mu_{s_z} = -\mu_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,318 \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right)^2 + \dots \right) \quad (18.33)$$

Учитывая (18.33), можно получить величину $\nu_{\text{теор}}$, очень близкую к эксперименту. Именно величина (18.33) была измерена в экспериментах Раби в 1947 году. Частота сверхтонкого расщепления (18.30) соответствует длине волны

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \cong \frac{3 \cdot 10^{10}}{1,4 \cdot 10^9} \text{ см} = 21,1 \text{ см} \quad (18.34)$$

На самом деле, данный переход очень сильно запрещен, но все-таки он идет и особенно важен в астрофизике, поскольку регистрируя наличие этого перехода, можно получить информацию о плотности вещества, температуре и т.д.

Сверхтонкое расщепление состояний с ненулевым орбитальным моментом

Рассмотрим сверхтонкую структуру состояний с ненулевым моментом $l \neq 0$. Вспомним вид оператора сверхтонкого расщепления:

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}} = (\vec{\mu}_I \vec{\mu}_j) \Delta \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{\mu}_j \vec{\nabla})(\vec{\mu}_I \vec{\nabla}) \left(\frac{1}{r} \right) \quad (18.35)$$

При $l \neq 0$

$$\Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 0 \quad (18.36)$$

Энергия сверхтонкого расщепления в этом случае:

$$E_{\text{сверхт}}^{l \neq 0} = \langle l \neq 0 | \widehat{W}_{\text{сверхт}} | l \neq 0 \rangle = \left\langle -\frac{\vec{\mu}_I \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} \right\rangle = \left\langle \frac{g_j g_I \mu_0 \mu_{\text{я}} (\vec{I} \cdot \vec{j})}{r^3} \right\rangle \quad (18.37)$$

Снова удобно производить усреднение по состояниям вида $|n l \neq 0 j I F M_F\rangle$:

$$E_{\text{сверхт}}^{l \neq 0} = \left\langle \frac{g_j g_I \mu_0 \mu_{\text{я}} (\vec{F}^2 - \vec{j}^2 - \vec{I}^2)}{r^3} \right\rangle \quad (18.38)$$

Заметим, что при таком выборе базиса

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 j(j+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \quad (18.39)$$

Окончательно получим энергию

$$\begin{aligned} E_{\text{сверхт}}^{l \neq 0} &= \frac{\alpha^2 Z^3 R_y m_e}{n^3} \frac{g_I}{M_p} \frac{(F(F+1) - j(j+1) - I(I+1))}{2j(j+1) \left(l + \frac{1}{2} \right)} \\ &= B_{nljl} \frac{F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)}{2} \end{aligned} \quad (18.40)$$

Константа сверхтонкого взаимодействия B_{nljl} для атома водорода может быть точно посчитана. Важно помнить, что

$$B_{nljl} \sim \frac{\alpha^2 R_y m_e}{n^3} \frac{1}{M_p} \quad (18.41)$$

Рассмотрим для примера сверхтонкое расщепление состояния $2p$. С точки зрения тонкой структуры возможно два состояния $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Для атома водорода $I = \frac{1}{2}$, $g_I = 5,58$. В состоянии $2p_{1/2}$ имеем $j = \frac{1}{2} = I$, значит, возможны значения $F =$

0,1. В состоянии $2p_{3/2}$ имеем $j = \frac{3}{2}, I = \frac{1}{2}$, значит, возможны значения $F = |j - I|, \dots, |j + I| = 1; 2$. Энергия сверхтонкого расщепления для состояния $2p_{1/2}$ в единицах константы B совпадает с энергией сверхтонкого расщепления для основного состояния, но сама константа B имеет другое значение:

$$E(F = 0) = -\frac{3}{4}B_{nljl}, \quad (18.42)$$

$$E(F = 1) = \frac{1}{4}B_{nljl}, \quad (18.43)$$

$$\Delta E(F = 1, F = 0) = B_{nljl} \quad (18.44)$$

В свою очередь, при вычислении энергии сверхтонкого расщепления для состояния $2p_{3/2}$ константа B_{nljl} снова будет принимать уже другое значение, нежели в состоянии $2p_{1/2}$, и получим:

$$E(F = 1) = B_{2p_{3/2}} \frac{\left(2 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\right)}{2} = -\frac{5}{4}B_{2p_{3/2}}, \quad (18.45)$$

$$E(F = 2) = \frac{3}{4}B_{2p_{3/2}} \quad (18.46)$$

Общая схема сверхтонкого расщепления

Полная схема сверхтонкого расщепления представлена на рис. 18.2. Заметим, что на данной схеме не отображен реальный масштаб. Разность по энергии между уровнями $1s_{1/2}$ и $2s_{1/2}$ порядка 10 эВ, а тонкое расщепление в 10 раз больше сверхтонкого. Было бы полезно на данной схеме учесть Лэмбовский сдвиг, о котором мы пока еще не говорили, но который приводит к тому, что состояние $2s_{1/2}$ поднимается относительно состояния $2p_{1/2}$ вверх на энергию порядка 1000 МГц. Порядок энергии сверхтонкого расщепления и Лэмбовского сдвига оказываются сравнимы друг с другом.

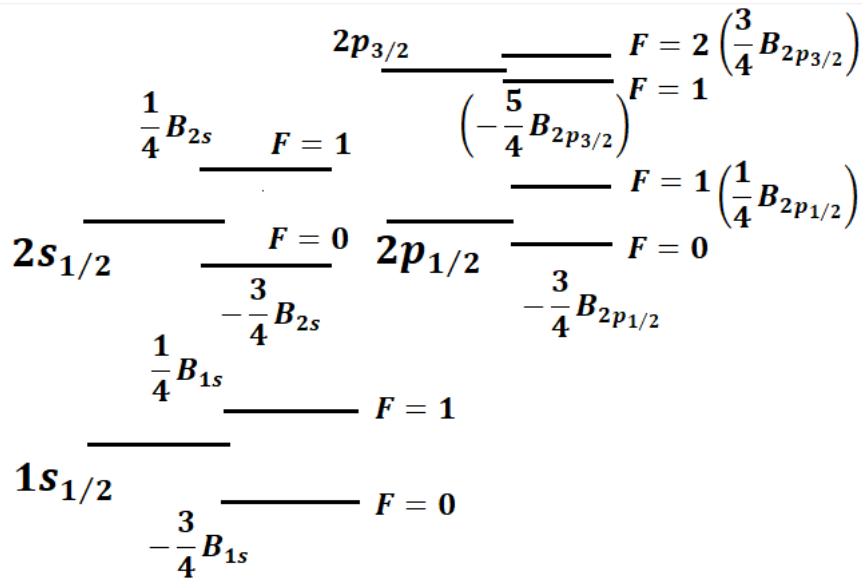


Рис.18.2. Сверхтонкое расщепление в атоме водорода.

Лекция 19. Спектр энергий щелочных металлов

Введение

Щелочные металлы являются уже многоэлектронными атомами, тем не менее, данные атомные системы можно описывать в одноэлектронном приближении. Подход, который мы будем рассматривать, очень похож на тот, что мы использовали при решении задач для атома водорода. Для щелочных металлов характерно наличие остова, в котором находятся ядро и внутренние электроны, и одного электрона на внешнем уровне. Такая система, действительно, тяготеет к тому, чтобы быть описанной в рамках одноэлектронного приближения. Можем считать, что остов создает некоторый потенциал, действующий на внешний электрон. Поскольку внешний электрон преимущественно чувствует заряд не только ядра, но и всех внутренних электронов, то суммарный заряд, который чувствует внешний электрон составляет

$$q = (Z - (Z - 1))e = e \quad (19.1)$$

Рассмотрим, какие особенности возникают при рассмотрении многоэлектронных систем.

1. Возникает *эффект экранирования*, то есть внутренние электроны частично экранируют ядро, и внешний электрон чувствует далеко не тот заряд, который равен заряду ядра.
2. Также важно заметить, что *остов имеет конечный размер*, то есть заряд распределен в достаточно большом размере порядка Боровского радиуса, что гораздо больше характерного размера ядра.
3. Могут возникать поляризационные эффекты, которые обусловлены тем, что внешний электрон поляризует остов.
4. Возникают *межэлектронные корреляции*, которые, конечно, невозможно учесть в одноэлектронном приближении.

Понятно, что все эти эффекты одновременно учесть очень сложно. Для начала учтем поляризационные эффекты, гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} - \frac{C e^2}{r^2}, \quad (19.2)$$

где потенциал $-\frac{C e^2}{r^2}$ характеризует поляризационный эффект, т.е. взаимодействие с диполем.

Стационарные состояния

Будем искать стационарные состояния, то есть решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (19.3)$$

Мы видим, что потенциал в (19.2) остается сферически симметричным, то есть удобно решать задачу в сферической системе координат. В этом случае оператор кинетической энергии имеет вид:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2mr^2}\Delta_{\theta\varphi} \quad (19.4)$$

Понятно, что в данном случае допустимо разделение переменных, то есть волновую функцию можно искать в виде:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_m^l(\theta, \varphi) \quad (19.5)$$

Поскольку потенциал поменялся, но он не зависит от углов, угловая часть волновой функции будет той же самой, которая была в случае атома водорода. Получим уравнение для радиальной части:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R - \frac{e^2}{r}R - \frac{Ce^2}{r^2}R = ER \quad (19.6)$$

Мы видим, что поляризационный потенциал зависит от r таким же образом, как и центробежный потенциал: $\sim \frac{1}{r^2}$. Поэтому удобно объединить эти два слагаемых в одно и ввести некоторое квантовое число l^* , которое будет характеризовать их сумму:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ce^2}{r^2} &= \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(l(l+1) - \frac{Ce^2 2m}{\hbar^2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(l(l+1) - \frac{2C}{a_0} \right) = \frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2mr^2} \end{aligned} \quad (19.7)$$

Формально введенное квантовое число l^* можно найти из соотношения:

$$l^*(l^*+1) = l(l+1) - \frac{2C}{a_0} \quad (19.8)$$

Будем решать (19.8) приближенно, считая, что

$$l^* = l - \Delta_l \Rightarrow \quad (19.9)$$

$$l^*(l^*+1) = (l - \Delta_l)(l - \Delta_l + 1) = l^2 - 2l\Delta_l + l - \Delta_l + \Delta_l^2 \quad (19.10)$$

Пренебрегаем слагаемым Δ_l^2 . Сравнивая (19.8) и (19.10), получим

$$l^2 + l - \frac{2C}{a_0} = l^2 + l - \Delta_l(2l+1) \Rightarrow \quad (19.11)$$

$$\Delta_l = \frac{C}{a_0 \left(l + \frac{1}{2} \right)} \quad (19.12)$$

Можем переписать уравнение для радиальной функции в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r R + \left(\frac{\hbar^2 l^*(l^*+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right) R = ER \quad (19.13)$$

Формула квантового дефекта

С точностью до l^* (19.13) совпадает со стационарным уравнением на радиальную функцию для атома водорода. Мы помним, что радиальная функция

характеризовалась асимптотикой на бесконечности и в нуле, и возникали полиномы Лежандра. В случае щелочных металлов полиномы будут уже другие, и также возникнет необходимость обрезания бесконечной суммы, следовательно, возникнет ограничение на энергию. В случае атома водорода для энергии мы получали выражение:

$$E^H = -\frac{Z^2 Ry}{(n_r + l + 1)^2} = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} \quad (19.14)$$

В случае щелочных металлов получим энергию:

$$E_{nl}^{\text{щел.мет.}} = -\frac{Ry}{(n_r + l^* + 1)^2} = -\frac{Ry}{(n_r + l + 1 - \Delta_l)^2} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_l)^2} \quad (19.15)$$

Важно заметить, что энергия теперь зависит не только от главного квантового числа n , но и от квантового числа орбитального момента l . В атоме водорода наблюдалось вырождение n^2 без учета спина, так называемое, случайное вырождение, которое обусловлено спецификой чисто кулоновского потенциала. В щелочных металлах снимается вырождение по орбитальному квантовому числу. Степень вырождения определяется только сферическими функциями, то есть энергия не зависит от единственного квантового числа m . Степень вырождения равна числу разных состояний по m , а именно, $(2l + 1)$, поскольку $m = -l, \dots, l$.

Спектр энергий щелочных металлов в сравнении с атомом водорода

Давайте нарисуем соответствующую схему уровней энергии (19.15). Мы видим, что в сравнении с уровнями энергии в атоме водорода (19.14), знаменатель в (19.15) становится меньше, т.е. уровни энергии оказываются ниже. Заметим, что самая большая величина квантового дефекта Δ_l наблюдается в s -состояниях. Чем выше значение орбитального момента, тем меньше поправка, и, соответственно, уровень энергии приближается к ситуации атома водорода. По формуле (19.12) мы можем вычислить квантовый дефект для состояний с разными l . Константа C – единственная постоянная, которая неизвестна, и которую можно расценивать как подгоночный параметр.

Напомним, что мы учли только эффект экранировки и поляризационный потенциал. Причем экранировку мы учли максимальным образом, хотя внешний электрон в щелочных металлах находится в s -состоянии, для которых волновая функция принимает ненулевое значение в нуле, то есть вероятность обнаружить такой электрон ближе к ядру в области остова, на самом деле, не равна нулю. Тем не менее, можно попытаться единым образом учесть все эти эффекты, более феноменологически подобрав квантовые дефекты. В ряде случаев говорится, что квантовые дефекты будут зависеть также от n , но эта зависимость крайне слабая. Поэтому в принципе формула (19.15) хорошо описывает те эффекты, о которых мы говорили, кроме, может быть, межэлектронных корреляций.

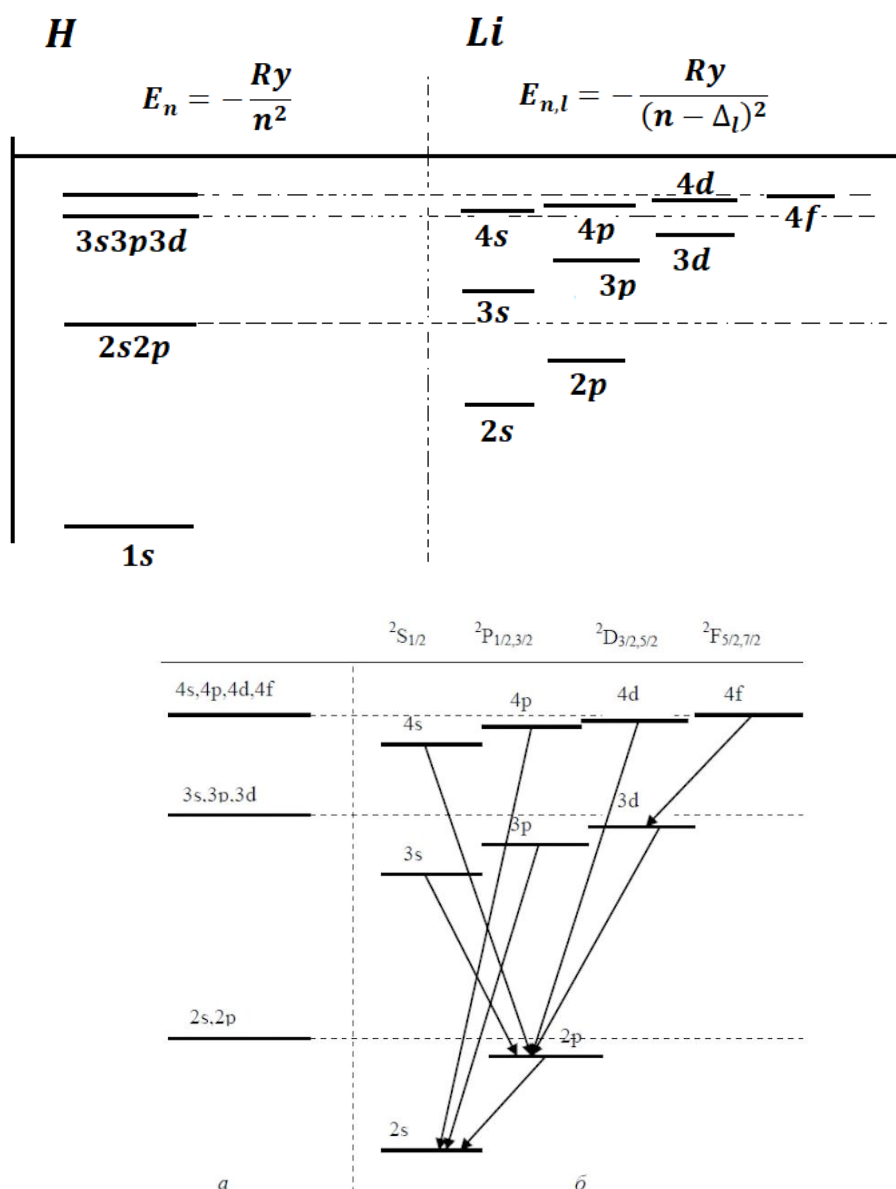


Рис. 19.1. Сравнительный спектр энергий атомов водорода и лития без учета тонкой структуры.

Построим сравнительный спектр энергий атомов водорода и лития без учета тонкой структуры. В атоме лития уровни $2s$ и $2p$ отличаются по энергии, так как квантовый дефект принимает разные значения, причем уровень $2p$ находится ниже соответствующего уровня в атоме водорода. Заметим, что уровни поднимаются с увеличением орбитального квантового числа l и приближаются к асимптотическим значениям энергии для атома водорода с увеличением главного квантового числа n .

$$\Delta_{l=0} \cong 0,4 \quad (19.16)$$

$$\Delta_{l=1} \cong 0,04 \quad (19.17)$$

Потенциал ионизации для лития составляет

$$I(Li) \sim 5,37 \text{ эВ} \quad (19.18)$$

Это означает, что отличие по энергии между уровнями $2s$ и $2p$ достаточно большое порядка 2 эВ.

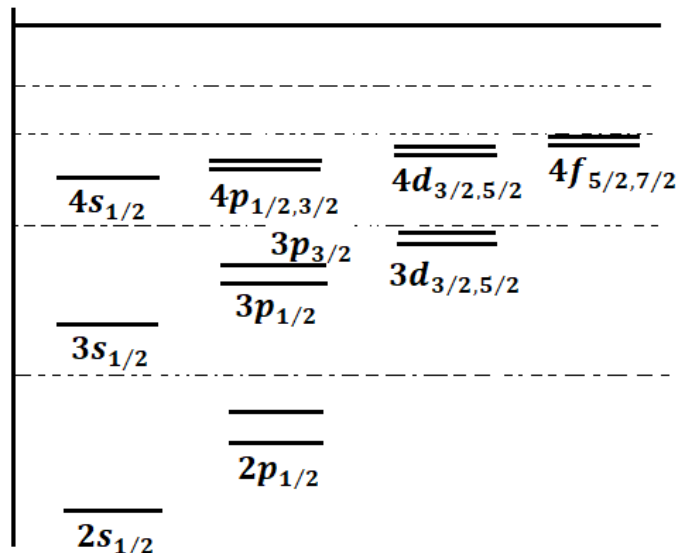


Рис. 19.2. Спектр энергий атома лития с учетом тонкой структуры.

С учетом тонкой структуры каждый уровень расщепляется на две компоненты (рис. 19.2). Напомним, что без учета тонкой структуры энергия выражается через квантовый дефект:

$$E_{nl} = -\frac{Ry}{(n - \Delta_l)^2} \quad (19.19)$$

Была сделана попытка аппроксимировать энергию эмпирической формулой:

$$E_{nl} = -\frac{(Z - a_{nl})^2 Ry}{n^2}, \quad (19.20)$$

где a_{nl} – константа экранировки. С точки зрения тонкой структуры можно оценить интервал по энергии следующим образом:

$$\Delta E_{\text{тонк.стр}} = -\frac{\alpha^2 Z_{eff}^4 Ry}{n^3 l(l+1)}, \quad (19.21)$$

где Z_{eff} – подгоночный параметр. Появление заряда Z в формулах при учете тонкой структуры связано с тем, что для щелочных металлов, особенно для рубидия и цезия, тонкое расщепление оказывается достаточно большим $\sim 0,03$ эВ и уже плохо описывается с помощью квантового дефекта.

Спектральные линии для щелочных металлов

Для щелочных металлов также наблюдаются спектральные серии. Воспользуемся правилами отбора для одноэлектронных переходов:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (19.22)$$

Рассмотрим главную серию в атоме лития, которая содержит переходы на уровень $2s_{1/2}$: $np \rightarrow 2s, n > 2$. Вторая серия содержит переходы из s-состояний на уровень $2p$: $ns \rightarrow 2p, n > 2$, так называемая резкая серия. Для резкой серии дублеты имеют одинаковую структуру. Диффузная серия содержит переходы из d-состояний на уровень $2p$: $nd \rightarrow 2p$. Заметим, что из состояния $3d_{3/2}$ возможен переход и в состояние $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$, тогда как из $3d_{5/2}$ возможен переход только в состояние $2p_{3/2}$; возникнет триплетная структура. Фундаментальная серия содержит переходы из f-состояний в d-состояние и также имеет триплетную структуру: $nf \rightarrow 3d, n > 3$.

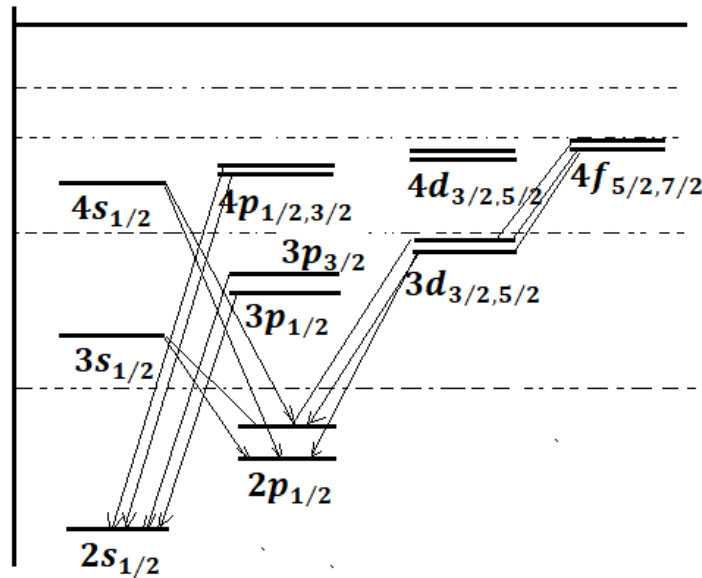


Рис. 19.3. Спектральные серии атома лития.

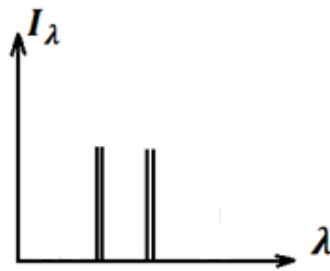


Рис. 19.4. Главная серия атома лития.

Лекция 20. Многоэлектронные атомы. Общие принципы описания

Принцип тождественности

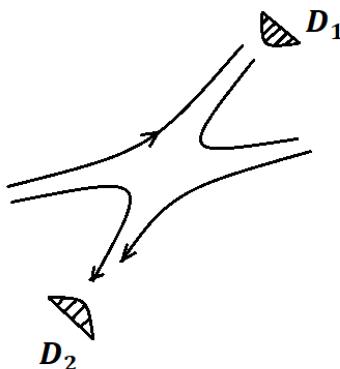


Рис. 20.1. Тождественные частицы.

Пусть у нас есть две тождественные частицы, которые рассеиваются друг на друге (рис. 20.1). Первая частица может рассеяться и попасть в первый детектор D_1 , а вторая – в детектор D_2 . Либо, наоборот, первая частица в результате рассеяния попадет в детектор D_2 , а вторая – в детектор D_1 . То, что частицы тождественны или неразличимы, означает, что мы не знаем, какая из частиц попала в детектор D_1 , а какая в D_2 . Эта ситуация существенно отличается от классического случая рассеяния шаров на бильярде, когда траектория каждого шара известна. В квантовом случае у тождественных микрочастиц нет траектории.

Принцип тождественности накладывает важные требования на волновую функцию, которая описывает ансамбль тождественных частиц. Пусть у нас есть волновая функция $\psi(\xi_1, \xi_2)$, которая описывает две частицы, ξ_1, ξ_2 – полные наборы всех координат, включая пространственные и спиновые, для первой и второй частицы. Введем оператор перестановки частиц местами:

$$\hat{P}\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_2, \xi_1) = \lambda\psi(\xi_1, \xi_2) \quad (20.1)$$

С другой стороны, мы понимаем, что с точки зрения принципа тождественности физика процесса не изменится, и это означает, что функция отличается от исходной на множитель λ , модуль которого равен единице. Если подействовать на начальную функцию оператором перестановок дважды, получим

$$\hat{P}^2\psi(\xi_1, \xi_2) = \lambda\hat{P}\psi(\xi_1, \xi_2) = \lambda^2\psi(\xi_1, \xi_2) = \psi(\xi_1, \xi_2) \quad (20.2)$$

Ясно, что если дважды подействовать на функцию оператором перестановок, то функция не изменится, следовательно

$$\lambda^2 = 1 \Rightarrow \lambda = \pm 1 \quad (20.3)$$

Оказывается, что частицы делятся на два класса:

- бозоны с $\lambda = +1$, которые имеют целый спин $s = 0, 1, 2, \dots$ и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна;
- фермионы с $\lambda = -1$, которые имеют полуцелый спин $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ и подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Утверждение о том, что волновая функция частиц с целым спином должна быть симметрична при перестановке частиц, а волновая функция частиц с полуцелым спином должна быть антисимметрична, носит название теоремы Людерса-Паули.

Волновая функция двух частиц

Пусть у нас есть две тождественные частицы, одна из которых характеризуется состоянием φ_1 , а вторая состоянием φ_2 . Для простоты будем считать, что частицы не взаимодействуют. Тогда суммарная волновая функция двух частиц может быть представлена в виде произведения волновых функций каждой частицы:

$$\psi_{S,A}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2) \pm \varphi_1(\xi_2)\varphi_2(\xi_1)) \quad (20.4)$$

Видно, что состояние со знаком «плюс» является симметричным относительно перестановки частиц местами, а со знаком «минус» – антисимметричным. Если состояние двух частиц одинаковое $\varphi_1 = \varphi_2$, то антисимметричная функция тождественно равна нулю $\psi_A(\xi_1, \xi_2) \equiv 0$, то есть такого состояния не существует. В этом и заключается принцип Паули, который гласит, что два фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. С точки зрения бозонов симметричная волновая функция как раз не равна нулю $\psi_S(\xi_1, \xi_2) \neq 0$. Большое количество бозонов тяготеет находиться в одном и том же состоянии, таким образом может формироваться Бозе-Эйнштейновский конденсат.

Волновая функция для фермионов

В случае N частиц антисимметрия волновая функция может быть составлена из всех возможных произведений одночастичных волновых функций с учетом всех возможных перестановок частиц местами:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \hat{P}_{\nu}(\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2) \dots \varphi_N(\xi_N)) \quad (20.5)$$

По-другому антисимметрия функция может быть представлена в виде определителя Слэйттера:

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \varphi_1(\xi_3) & \dots & \varphi_1(\xi_N) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \varphi_2(\xi_3) & \dots & \varphi_2(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\xi_1) & \varphi_N(\xi_2) & \varphi_N(\xi_3) & \dots & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (20.6)$$

Волновая функция для бозонов

В случае N частиц симметрия волновая функция может быть составлена в виде:

$$\psi_S = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots N_N!}{N!}} \sum_{\nu} \hat{\mathcal{P}}_{\nu}(\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2) \dots \varphi_N(\xi_N)), \quad (20.7)$$

где N_1, N_2, \dots, N_N – число частиц в соответствующих состояниях. Нормировка в данном случае более сложная, поскольку у бозонов есть возможность находиться в одном состоянии.

Гелиоподобный ион

Рассмотрим самую простую многоэлектронную электронную систему, состоящую из двух электронов, так называемый, гелио подобный ион. Гамильтониан такой системы может быть записан в следующем виде:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \sum \hat{W}_{i-\bar{s}}, \quad (20.8)$$

где мы учли слагаемое наподобие l-s взаимодействия, которое возникало в атоме водорода. Мы будем рассматривать различные методы решения стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (20.9)$$

а именно:

- 1) теория возмущений
- 2) метод самосогласованного поля
- 3) вариационный метод

Мы понимаем, что есть некоторая иерархия слагаемых в (20.8). Мы предполагаем, что наиболее важным слагаемым является Гамильтониан \hat{H}_0 , который описывает взаимодействие электронов с ядром:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (20.10)$$

Далее следуют слагаемое межэлектронного взаимодействия $\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ и l-s взаимодействия $\sum \hat{W}_{i-\bar{s}}$. Какое из этих слагаемых важнее, вообще говоря, зависит от заряда ядра. Мы знаем оценку l-s взаимодействия, исходя из водородной формулы:

$$\hat{W}_{i-\bar{s}} \sim \frac{Z^4 \alpha^2 R y}{n^3} \quad (20.11)$$

Возникает два случая:

- 1) Когда характерная величина энергии межэлектронного взаимодействия много больше, чем для l-s взаимодействия: $\langle \frac{e^2}{r_{12}} \rangle \gg \langle \hat{W}_{i-\bar{s}} \rangle$. Такая ситуация называется \mathcal{L} - \mathcal{S} связью и подразумевает, что мы оперируем такими понятиями, как суммарный орбитальный момент:

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i, \quad (20.12)$$

суммарный спиновый момент:

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad (20.13)$$

В приближении \mathcal{L} - S связи суммарный механический момент имеет вид:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (20.14)$$

2) В случае когда, наоборот, $\langle \frac{e^2}{r_{12}} \rangle \ll \langle \widehat{W}_{\vec{l}-\vec{s}} \rangle$, возникает j - j связь. Тогда для каждого электрона возникает суммарный механический момент:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (20.15)$$

В приближении j - j связи суммарный механический момент всех электронов имеет вид:

$$\vec{J} = \sum \vec{j}_i \quad (20.16)$$

Пока остановимся на приближении \mathcal{L} - S связи, то есть будем учитывать межэлектронное взаимодействие, но пока не будем учитывать никакие поправки связанные с наличием спина. Анализ будем проводить в рамках теории возмущений.

Теория возмущений

Мы хотим найти стационарные состояния двухэлектронной системы, т.е. состояния с конкретным значением энергии. Ясно, что напрямую такую задачу решить невозможно, поскольку недопустимо разделение переменных. В рамках теории возмущений мы можем ввести Гамильтониан \hat{H}_0 без учета межэлектронного взаимодействия и сначала решить задачу в нулевом приближении:

$$\hat{H}_0 \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (20.17)$$

Поправка к энергии в первом порядке теории возмущений составит:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \frac{e}{r_{12}} | \psi^{(0)} \rangle \quad (20.18)$$

Гамильтониан в нулевом приближении представим в виде суммы Гамильтонов для первого и второго электронов:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2) \quad (20.19)$$

Волновую функцию нулевого приближения можно искать в виде произведения функций первого и второго электрона:

$$\psi^{(0)} \sim \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \quad (20.20)$$

Подставим (20.19), (20.20) в наше уравнение и получим:

$$\varphi_2 \hat{H}_1 \varphi_1 + \varphi_1 \hat{H}_2 \varphi_2 = E \varphi_1 \varphi_2 \Rightarrow \quad (20.21)$$

$$\frac{\hat{H}_1 \varphi_1}{\varphi_1} + \frac{\hat{H}_2 \varphi_2}{\varphi_2} = E \quad (20.22)$$

Мы видим, что переменные в (20.22) разделяются, первое слагаемое зависит только от \vec{r}_1 , второе – только от \vec{r}_2 , и в сумме они равны константе. Это означает, что каждое из слагаемых является константой, получим соответствующие уравнения:

$$\begin{cases} \hat{H}_1 \varphi_1 = E_1 \varphi_1 \\ \hat{H}_2 \varphi_2 = E_2 \varphi_2 \end{cases} \quad (20.23)$$

Таким образом, решение в нулевом приближении представимо в виде произведения функций, которые являются стационарными состояниями водородоподобных Гамильтонианов для первого и второго электронов. Решением (20.23) являются функции:

$$\varphi_1(\vec{r}_1) = \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1), \quad (20.24)$$

$$\varphi_2(\vec{r}_2) = \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \quad (20.25)$$

Видно, что волновая функция нулевого приближения (20.20) пока не удовлетворяет свойствам симметрии. Ясно, что в приближении \mathcal{L} - \mathcal{S} связи для того, чтобы удовлетворить принципу тождественности, нам нужно представить волновую функцию не только в виде ее пространственной части, но и спиновой, и при этом характеризовать состояние полным орбитальным моментом и полным спиновым моментом:

$$\psi_A^{(0)}(\xi_1, \xi_2) = \psi_{S,A}^{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{A,S}(\sigma_1, \sigma_2) \quad (20.26)$$

Поскольку полная волновая функция двух фермионов (электронов) должна быть антисимметрична, тогда либо пространственная функция антисимметрична, а спиновая симметрична, либо, наоборот, пространственная функция симметрична, а спиновая антисимметрична. Пространственная функция составляется из решений (20.24), (20.25), которые являются стационарными состояниями в водородоподобном ионе:

$$\psi_{S,A}^{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \right) \quad (20.27)$$

Мы характеризуем состояние суммарным спином:

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2, \quad (20.28)$$

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (20.29)$$

$$S = |s_1 - s_2|, \dots, |s_1 + s_2| = 0, 1 \quad (20.30)$$

где $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$. Для состояния с конкретным значением спина принимает точное значение еще и проекция спина на ось z :

$$\mu_S = -S, \dots, S \quad (20.31)$$

Мы помним, что для отдельного электрона у нас есть состояния:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle, \quad (20.32)$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle, \quad (20.33)$$

которые соответствуют проекциям спина на ось z , равным $\pm \frac{\hbar}{2}$. Для состояния со спином $S = 1$ возможны следующие волновые функции (триплет):

$$\chi_{S=1} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \end{cases}, \quad (20.34)$$

которым соответствуют следующие значения проекции спина $M_S = 1, M_S = -1$ и $M_S = 0$. При $S = 0$ возможно одно синглетное состояние:

$$\chi_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad (20.35)$$

Покажем, например, что состояние $|\uparrow\uparrow\rangle$ является собственным состоянием оператора \hat{S}_z с собственным значением $+\hbar$. Оператор суммарного спина задается согласно (20.28), поэтому оператор проекции на ось z равен

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2} = \frac{\hbar}{2}(\hat{\sigma}_{z1} + \hat{\sigma}_{z2}) \quad (20.36)$$

Подействуем оператором \hat{S}_z на волновую функцию $|\uparrow\uparrow\rangle$:

$$\hat{S}_z|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar}{2}|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar|\uparrow\uparrow\rangle \quad (20.37)$$

Что и требовалось доказать. Аналогично, можем показать, что состояние $|\downarrow\downarrow\rangle$ является собственным состоянием оператора \hat{S}_z с собственным значением $-\hbar$. Важно заметить, что состоянием с точно заданной проекцией $M_S = 0$ является функция $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$, но никак не суперпозиция состояний $|\uparrow\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\downarrow\rangle$.

Покажем, что состояние $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$ действительно является состоянием с конкретным значением суммарного спина $|\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1) = 2\hbar^2$. Оператор квадрата суммарного спина принимает вид:

$$\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + 2\hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}, \quad (20.38)$$

$$\hat{s}_1^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{I}, \quad (20.39)$$

$$\hat{s}_2^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{I} \quad (20.40)$$

Посмотрим, как оператор \hat{s}_{1x} действует на состояния (20.32) и (20.33):

$$\hat{s}_{1x}|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\sigma_x|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \quad (20.41)$$

$$\hat{s}_{1x}|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \quad (20.42)$$

Для оператора \hat{s}_{1y} получим:

$$\hat{s}_{1y}|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} = i\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = i\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \quad (20.43)$$

$$\hat{s}_{1y}|\downarrow\rangle = -i\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -i\frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \quad (20.44)$$

Теперь мы можем подействовать оператором квадрата суммарного спина \hat{S}^2 на состояние $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)\right) &= \frac{\hbar^2}{4\sqrt{2}}\{(3|\uparrow\downarrow\rangle + 3|\downarrow\uparrow\rangle) \cdot 2 + 2|\downarrow\uparrow\rangle + 2|\uparrow\downarrow\rangle + 2i(-1)|\downarrow\uparrow\rangle + 2i(-1)|\uparrow\downarrow\rangle \\ &+ 2(-1)|\uparrow\downarrow\rangle + 2(-1)|\downarrow\uparrow\rangle\} = \frac{\hbar^2 \cdot 8}{4\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 2\hbar^2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)\right) \end{aligned} \quad (20.45)$$

Величина квадрата суммарного спина в данном состоянии равна

$$|\vec{S}|^2 = 2\hbar^2 \Rightarrow S = 1 \quad (20.46)$$

Что и требовалось доказать.

В результате, мы получили следующую волновую функцию нулевого приближения:

$$\psi^{(0)}(\xi_1, \xi_2) = \psi_{A,S}^{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_{S,A}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (20.47)$$

где

$$\chi_S^{S=1} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & M_S = +1 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & M_S = -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) & M_S = 0 \end{cases}, \quad (20.48)$$

$$\chi_A^{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad M_S = 0, \quad (20.49)$$

$$\psi_{S,A}^{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1)\right) \quad (20.50)$$

Энергия такого двухэлектронного состояния вообще представима в виде суммы энергии нулевого приближения и поправки в первом порядке теории возмущений:

$$E = E^{(0)} + \Delta E^{(1)} = -\frac{Z^2 R y}{n_1^2} - \frac{Z^2 R y}{n_2^2} + \langle \psi_{\text{пр}}^{(0)} | \frac{e}{r_{12}} | \psi_{\text{пр}}^{(0)} \rangle \quad (20.51)$$

Интеграл в (20.51) вычисляется достаточно трудоемко, необходимо разложить оператор $\frac{e}{r_{12}}$ по сферическим функциям, поскольку пространственная часть нашего решения формируется из водородных волновых функций, которые как раз представляют собой сферические функции.

Основные состояния атома гелия

В основном состоянии атома гелия два электрона находятся в состояниях с наименьшей энергией, т.е. квантовые числа $n_1 l_1 m_1$ определяют $1s$ состояние для одного электрона, а $n_2 l_2 m_2$ определяют $1s$ состояние для другого электрона. Видно,

что антисимметричная пространственная волновая функция для данного основного состояния тождественно равна нулю $\psi_{\text{пр}} \equiv 0$. Таким образом, в основном состоянии нельзя взять антисимметричную пространственную функцию и, следовательно, симметричную спиновую функцию. Мы приходим к принципу Паули для атомных систем, который гласит, что в атомной системе невозможна ситуация, когда у двух электронов одинаковы четыре квантовых числа $\{n \ l \ m_l \ m_s\}$.

В основном состоянии атома гелия мы получим следующие решения:

$$\psi^{(0)} = \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad (20.52)$$

Соответствующая энергия:

$$\begin{aligned} E = E^{(0)} + \Delta E^{(1)} &= -\frac{Z^2 Ry}{1^2} \cdot 2 + \langle \varphi_{1s}^Z(\vec{r}_1)\varphi_{1s}^Z(\vec{r}_2) \left| \frac{e}{r_{12}} \right| \varphi_{1s}^Z(\vec{r}_1)\varphi_{1s}^Z(\vec{r}_2) \rangle \\ &= -\frac{Z^2 Ry}{1^2} \cdot 2 + \frac{5}{4} Z Ry = -8 Ry + \frac{5}{2} Ry = -5,5 Ry \end{aligned} \quad (20.53)$$

Для того, чтобы понять, насколько хорошо работает наше приближение в рамках теории возмущений, мы можем посчитать потенциал ионизации и сравнить его с экспериментальным значением. Потенциал ионизации I – это энергия, которая может быть внесена в двухэлектронный атом так, что один электрон выходит в континуум с нулевой энергией, а второй электрон остается с энергией $-Z^2 Ry$:

$$E + I = 0 - Z^2 Ry \Rightarrow \quad (20.54)$$

$$I_{\text{теор}} \cong 1,5 Ry \cong 20 \text{ эВ} > 0 \quad (20.55)$$

Экспериментальное значение потенциала ионизации оказывается чуть больше

$$I_{\text{эксп}} \cong 24,6 \text{ эВ} \quad (20.56)$$

Мы получили достаточно неплохое согласие между теоретическим предсказанием и экспериментом, т.к. заряд ядра не слишком большой для того, чтобы обеспечить высокую точность.

Основные состояния отрицательного иона водорода

Система отрицательного иона водорода также содержит два электрона, но специфика этой системы заключается в том, что один протон держит два электрона. Гамильтониан данной системы имеет вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (20.57)$$

Мы видим, что межэлектронное взаимодействие имеет тот же порядок, что и взаимодействие электрона с ядром. В рамках того же подхода проанализируем основное состояние иона H^- . Волновая функция нулевого приближения будет такой же как в атоме гелия (20.52). Энергию двухэлектронного состояния можем оценить по формуле:

$$E = -Ry \cdot 2 + \frac{5}{4}Ry = -\frac{3}{4}Ry \quad (20.58)$$

Потенциал ионизации получим из уравнения:

$$E + I = 0 - Ry \Rightarrow \quad (20.59)$$

$$I_{\text{теор}} = -Ry + \frac{3}{4}Ry = -\frac{Ry}{4} < 0 \quad (20.60)$$

Отрицательный потенциал ионизации означает, что не нужно вносить никакой положительной энергии, чтобы ионизовать один электрон, поскольку система ионизируется самостоятельно. Экспериментальное значение потенциала ионизации оказывается больше нуля:

$$I_{\text{эксп}} \cong 0,75 \text{ эВ} > 0 \quad (20.61)$$

Действительно, такая система существует. Оказываются важны межэлектронные корреляции, то есть электроны характеризуются такими пространственными волновыми функциями, которые имеют различную дисперсию:

$$\psi_{\text{пр}}^{H^-} \sim (e^{-r_1/a_0\eta} e^{-r_2/a_0\mu} + e^{-r_1/a_0\mu} e^{-r_2/a_0\eta}), \quad (20.62)$$

где η, μ – безразмерные параметры, которые характеризуют дисперсию. Можно показать, что в нулевом приближении такая функция действительно характеризуется разными дисперсиями для двух электронов и позволяет получить положительный потенциал ионизации. Неудивительно, что в рамках нашего подхода, который базируется на теории возмущений, мы получили отрицательный потенциал ионизации. Потому что данный метод базируется на том, что межэлектронное взаимодействие много меньше, чем взаимодействие каждого из электронов с ядром. Но в данном случае это слагаемые одного порядка, и теория возмущения не работает.

Возбужденные состояния атома гелия

При рассмотрении возбужденных состояний атома гелия уже можно взять различные волновые функции для двух электронов и записать волновую функцию нулевого приближения в виде:

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{nlm}(\vec{r}_1)) \chi_{A,S} \quad (20.63)$$

Надо заметить, что именно для атома гелия возбужденные состояния характеризуются тем, что хотя бы один из электронов находится в состоянии $1s$. Состояния, в которых возбуждены оба электрона, для атома гелия являются автоионизационными, то есть энергетически выгоднее, чтобы один из электронов ушел в континуум.

Энергия нулевого приближения равна

$$E^{(0)} = -Z^2 Ry - \frac{Z^2 Ry}{n^2} \Big|_{Z=2} \quad (20.64)$$

Обозначим $\varphi_{1s} \equiv \varphi_1, \varphi_{nlm} = \varphi_2$. Поправка к энергии в первом порядке теории возмущений составит

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi^{(0)} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \pm \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \rangle \end{aligned} \quad (20.65)$$

Мы опускаем спиновую часть волновой функции при вычислении (20.65), поскольку оператор не зависит от спина, и проекция спиновой функции на саму себя будет равна единице. Заметим, что, хотя оставшаяся пространственная функция не содержит спиновой части, она, на самом деле, содержит некий ее отголосок, потому что знак «+» соответствует антисимметричной спиновой части χ_A и спину $S = 1$, а знак «-» соответствует симметричной спиновой части χ_S и спину $S = 0$. Продолжим вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \left\{ \frac{1}{2} \langle \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \rangle + \langle \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \rangle \right. \\ &\quad \left. \pm \langle \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \rangle \pm \langle \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (20.66)$$

Формально мы получили четыре слагаемых. Заметим, что первые два слагаемых представляют собой один и тот же интеграл, который называется кулоновским:

$$I_{\text{кул}} = \int \frac{|\varphi_1(\vec{r})|^2 |\varphi_2(\vec{r}')|^2 e^2 d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int \frac{\rho_1(\vec{r}) \rho_2(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (20.67)$$

где

$$\rho_{1,2}(\vec{r}) = e |\varphi_{1,2}(\vec{r})|^2 \quad (20.68)$$

Интеграл (20.67) описывает кулоновское взаимодействие двух распределенных зарядов. Соответственно, третье и четвертое слагаемые в (20.66) равны друг другу и называются обменным интегралом:

$$I_{\text{обм}} = \int \frac{\varphi_1^*(\vec{r}_2) \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) e^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (20.69)$$

Поправка к энергии составит

$$\Delta E^{(1)} = I_{\text{кул}} \pm I_{\text{обм}} \quad (20.70)$$

В итоге получим следующую формулу для энергии:

$$E = -\frac{Z^2 R_y}{n_1^2} - \frac{Z^2 R_y}{n_2^2} + I_{\text{кул}} \pm I_{\text{обм}}, \quad (20.71)$$

где $E^{(0)} = -\frac{Z^2 R_y}{n_1^2} - \frac{Z^2 R_y}{n_2^2}$ – энергия конфигурации.

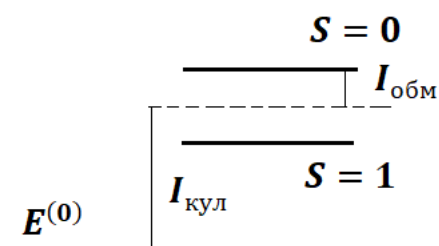


Рис. 20.2. Схема возбужденных состояний в атоме гелия.

Заметим, что уровень, который находится выше по энергии, соответствует антисимметричной спиновой функции и спину $S = 0$, а уровень с меньшей энергией соответствует симметричной спиновой функции и спину $S = 1$. Таким образом, триплеты лежат ниже синглетов. Для гелия $Z = 2$ и $n_1 = 1$.

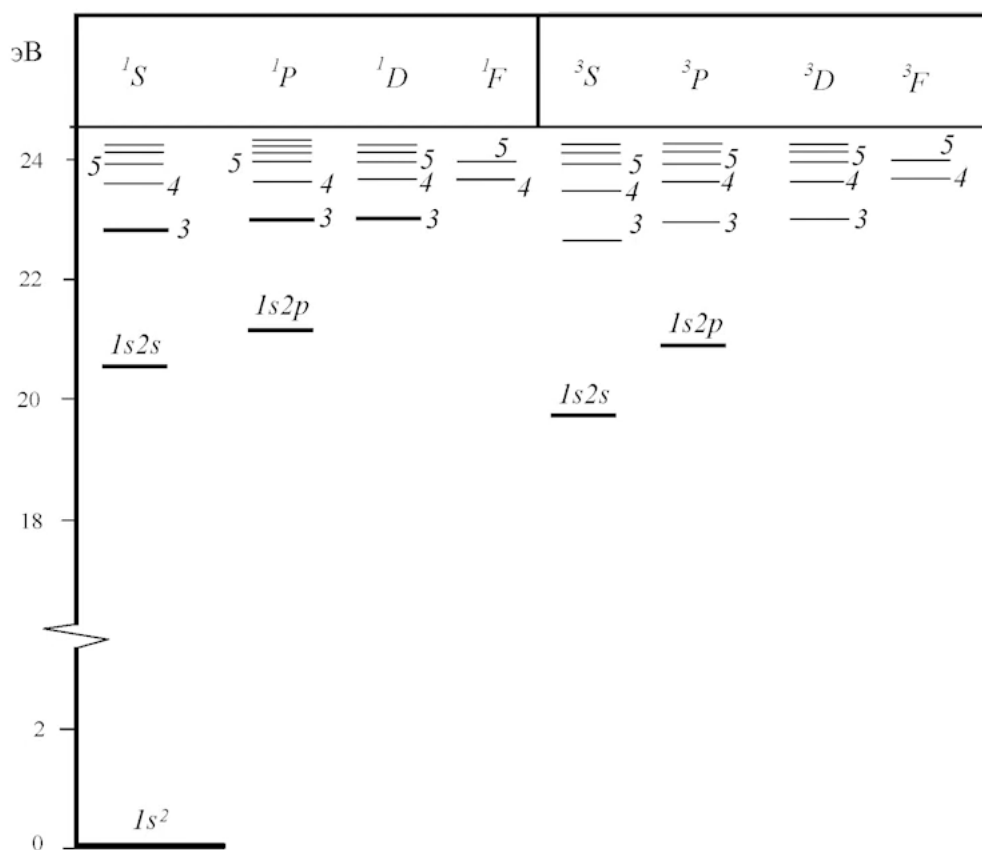


Рис. 20.3. Спектр атома гелия.

Левый спектр на рис. 20.3 соответствует синглетным состояниям, правый – триплетным. Мы видим, что, например, синглет состояния $1s2s$ выше соответствующего триплета.

Фактически возникает структура уровней, которая характеризует отдельно синглетное состояние и отдельно триплетное состояние. С точки зрения исторических

изысканий, даже было сделано предположение о существовании двух разных элементов: парагелия ($S = 0$) и ортогелия ($S = 1$). Впоследствии мы увидим, что существует очень сильный запрет переходов между состояниями с разными спинами, так называемый, запрет интеркомбинаций. Таким образом, никаким электромагнитным воздействием невозможен переход из синглетных состояний в триплетные и обратно.

Мы рассматриваем приближение l-s связи, то есть хотим характеризовать состояние суммарным спиновым моментом и суммарным орбитальным моментом. Суммарный орбитальный момент

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad (20.72)$$

принимает значения

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}, L = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| \quad (20.73)$$

Для атома гелия, который имеет состояния с одноэлектронным возбуждением, выполняется

$$L = l_1, l_2 = 0 \quad (20.74)$$

Таким образом, для гелия волновые функции, которые мы записали, как раз характеризуют и пространственное состояние с конкретным значением суммарного орбитального момента. Но, если мы рассматриваем гелиоподобный ион, в котором возможно возбуждение обоих электронов, то ситуация более хитрая.

Гелиоподобный ион с двумя возбужденными электронами

Рассмотрим гелиоподобный ион, в котором один из электронов характеризуется квантовыми числами $n_1 l_1 m_1$, а второй – $n_2 l_2 m_2$. Введем следующее обозначение для пространственной волновой функции такого двухэлектронного состояния:

$$\psi_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2} \rightarrow |n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2\rangle \rightarrow |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \quad (20.75)$$

Нам нужно характеризовать пространственное состояние суммарным орбитальным моментом, то есть рассматривать базис $|l_1 l_2 L M_L\rangle$. Такое состояние с конкретным значением суммарного орбитального момента мы можем представить в виде суперпозиции состояний (20.75):

$$|l_1 l_2 L M_L\rangle = \sum C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{LM_L} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle, \quad (20.76)$$

где $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{LM_L}$ – коэффициенты Клебша-Гордана:

$$C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{LM_L} = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 L M_L \rangle \quad (20.77)$$

Пусть, например, изначально один электрон находился в состоянии $2p$, а второй – в состоянии $3d$: $|2p 3d\rangle$. Обозначим $l_1 = 2, l_2 = 1$. В данном случае суммарный орбитальный момент принимает значения $L = l_1 - l_2, l_1, l_1 + l_2 = 1, 2, 3$. Состояние с конкретным суммарным орбитальным моментом и его проекцией складывается из состояний $|2p^{m_1} 3d^{m_2}\rangle$. Заметим, что $m_1 + m_2 = M_L$. Рассмотрим, например, состояние $|l_1 l_2 L = 2 M_L = 1\rangle$ и разложим его по состояниям:

$$\begin{aligned} |2p m_2 = 1 \ 3d m_1 = M - m_2\rangle \\ |2p m_2 = 0 \ 3d m_1 = M - m_2\rangle \\ |2p m_2 = -1 \ 3d m_1 = M - m_2\rangle \end{aligned} \quad (20.78)$$

Пользуясь таблицей коэффициентов Клебша-Гордана (рис. 20.4), получим:

$$\begin{aligned} |l_1 l_2 \mathcal{L} = 2 \ M_L = 1\rangle = \\ -\sqrt{\frac{(l_1 + M)(l_1 - M + 1)}{2l_1(l_1 + 1)}} |2p m = 1 \ 3d m = 0\rangle + \frac{M}{\sqrt{l_1(l_1 + 1)}} |2p m = 0 \ 3d m = 1\rangle \\ + \sqrt{\frac{(l_1 - M)(l_1 + M + 1)}{2l_1(l_1 + 1)}} |2p m = -1 \ 3d m = 2\rangle \\ = -\sqrt{\frac{3 \cdot 2}{2 \cdot 2 \cdot 3}} |2p m = 1 \ 3d m = 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2 \cdot 3}} |2p m = 0 \ 3d m = 1\rangle \\ + \sqrt{\frac{4}{2 \cdot 2 \cdot 3}} |2p m = -1 \ 3d m = 2\rangle \\ = -\frac{1}{\sqrt{2}} |2p m = 1 \ 3d m = 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p m = 0 \ 3d m = 1\rangle \\ + \frac{1}{\sqrt{3}} |2p m = -1 \ 3d m = 2\rangle \end{aligned} \quad (20.79)$$

Вероятности состояний (20.78) в (20.79) разные, поэтому фактически к такому выражению нужно добавить симметризованные волновые функции. Как вы видите, задача о представлении функции в терминах суммарного момента и суммарной проекции момента не очень тривиальна для состояний, которые характеризуются обоими электронами в возбужденном состоянии. Чтобы избежать этой детализации в дальнейшем мы будем также использовать формулу вида:

$$\psi^{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \right) \quad (20.80)$$

При этом мы понимаем, что в приближении $\mathcal{L} - S$ связи функция может содержать достаточно большое количество слагаемых.

$$\langle j_1 m_1 1 m_2 | j m \rangle = \quad (Д11.6)$$

| $j \backslash m_2$ | 1 | 0 | -1 |
|--------------------|--|---|--|
| j_1+1 | $\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$ | $\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$ | $\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$ |
| j_1 | $-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$ | $\frac{m}{\sqrt{j_1(j_1+1)}}$ | $\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$ |
| j_1-1 | $\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$ | $-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$ | $\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}}$ |

Рис. 20.4. Коэффициенты Клебша-Гордана.

Состояние с конкретным значением суммарного орбитального момента и его проекции

Волновая функция нулевого приближения для двухэлектронной системы может быть представлена в виде:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \right) \chi_{A,S}, \quad (20.81)$$

где χ_A – антисимметричная спиновая функция, соответствующая синглету со спином $S = 0$, χ_S – симметричная спиновая функция, соответствующая триплету со спином $S = 1$. Энергия вычисляется по формуле:

$$E = E^{(0)} + \Delta E^{(1)}, \quad (20.82)$$

$$\Delta E^{(1)} = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle = I_{\text{кул}} \pm I_{\text{обм}} \quad (20.83)$$

На спектре триплеты лежат ниже синглетов, так как триплеты приобретают добавку $-I_{\text{обм}}$, а синглеты приобретают добавку $+I_{\text{обм}}$.

В приближении $\mathcal{L} - S$ связи мы хотим получить функцию состояния с конкретными значениями суммарного спина и суммарного орбитального момента. Оказалось, что записать пространственную часть, соответствующую конкретному значению суммарного орбитального момента, может быть не так-то просто.

Если мы рассматриваем ситуацию, которая, например, имеет место в атоме гелия, когда один электрон находится в состоянии $1s$, а другой возбужден, т.е. $l_1 = 0, l_2 \neq 0$. Квантовое число суммарного орбитального момента в таком случае принимает одно единственное значение $\mathcal{L} = l_2$. Если же возбуждены оба электрона, и мы имеем набор квантовых чисел l_1, l_2, m_1, m_2 , то это не значит, что состояние (20.81) соответствует суммарному орбитальному моменту. В общем случае квантовое число суммарного орбитального момента принимает значения $\mathcal{L} = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2|$, а квантовое число проекции суммарного орбитального момента $M_{\mathcal{L}} = -\mathcal{L}, \dots, \mathcal{L}$. Состояние с конкретным значением суммарного орбитального момента и его проекции $|l_1, l_2, \mathcal{L}, M_{\mathcal{L}}\rangle$ может быть разложено по базису одночастичных состояний $|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle$:

$$|l_1 l_2 \mathcal{L} M_{\mathcal{L}}\rangle = \sum C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{\mathcal{L} M_{\mathcal{L}}} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle, \quad (20.84)$$

где $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{\mathcal{L} M_{\mathcal{L}}}$ – коэффициенты Клебша-Гордана:

$$C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{\mathcal{L} M_{\mathcal{L}}} = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l_1 l_2 \mathcal{L} M_{\mathcal{L}} \rangle \quad (20.85)$$

Для примера рассмотрим конфигурацию $2p3d$. В таком случае квантовые числа суммарного орбитального момента и его проекции принимают значения:

$$\mathcal{L} = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| = 1, 2, 3; M_{\mathcal{L}} = -\mathcal{L}, \dots, \mathcal{L} \quad (20.86)$$

У каждого состояния с конкретными \mathcal{L} и $M_{\mathcal{L}}$ будут свои коэффициенты $C_{l_1 l_2 m_1 m_2}^{\mathcal{L} M_{\mathcal{L}}}$ в разложении (20.84). Рассмотрим состояние с $\mathcal{L} = 2$ и $M_{\mathcal{L}} = 1$:

$$|\mathcal{L} = 2 M_{\mathcal{L}} = 1\rangle = \sum_{m_2} C_{m_2} |2p m_2 3d m_1\rangle \quad (20.87)$$

Ясно, что для p -состояния $m_2 = -1, 0, 1$, а для d -состояния $m_1 = -2, -1, 0, 1, 2$. Но поскольку мы выбрали $M_{\mathcal{L}} = 1$, и мы знаем, что

$$M_{\mathcal{L}} = m_1 + m_2 \Rightarrow m_1 = M_{\mathcal{L}} - m_2, \quad (20.88)$$

будут возможны только значения $m_1 = 0, 1, 2$. На рис. 20.4 представлена таблица коэффициентов Клебша-Гордана как раз для случая $l_2 = 1$, при этом $\mathcal{L} = l_1 - 1, l_1, l_1 + 1$. В данной таблице нас интересуют состояния с $\mathcal{L} = l_1 = 2$, т.е. средняя строчка. Таким образом, можем продолжить вычисление (20.87):

$$|\mathcal{L} = 2 M_{\mathcal{L}} = 1\rangle = C_{2p m=1}^{3d m=0} |2p m = 1 3d m = 0\rangle + C_{2p m=0}^{3d m=1} |2p m = 0 3d m = 1\rangle + C_{2p m=-1}^{3d m=2} |2p m = -1 3d m = 2\rangle, \quad (20.89)$$

$$C_{2p m=1}^{3d m=0} = -\sqrt{\frac{(l_1 + M)(l_1 - M + 1)}{2l_1(l_1 + 1)}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (20.90)$$

$$C_{2p m=0}^{3d m=1} = \frac{M}{\sqrt{l_1(l_1 + 1)}} = \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad (20.91)$$

$$C_{2p m=-1}^{3d m=2} = \sqrt{\frac{(l_1 - M)(l_1 + M + 1)}{2l_1(l_1 + 1)}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (20.92)$$

В результате мы получили:

$$\begin{aligned}
 |\mathcal{L} = 2 M_{\mathcal{L}} = 1\rangle = & -\frac{1}{\sqrt{2}} |2p m = 1 3d m = 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p m = 0 3d m = 1\rangle \\
 & + \frac{1}{\sqrt{3}} |2p m = -1 3d m = 2\rangle
 \end{aligned} \tag{20.93}$$

Заметим, что амплитуды вероятностей для этих состояний в сумме, действительно, дают единицу: $\left|-\frac{1}{\sqrt{2}}\right|^2 + \left|\frac{1}{\sqrt{6}}\right|^2 + \left|\frac{1}{\sqrt{3}}\right|^2 = 1$. Проведем симметризацию (20.93):

$$\begin{aligned}
 \psi^{(0)} = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{2p,m=1}(\vec{r}_1) \varphi_{3d,m=0}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{2p,m=1}(\vec{r}_2) \varphi_{3d,m=0}(\vec{r}_1) \right) \right. \\
 & + \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\varphi_{2p,m=0}(\vec{r}_1) \varphi_{3d,m=1}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{2p,m=0}(\vec{r}_2) \varphi_{3d,m=1}(\vec{r}_1) \right) \\
 & \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\varphi_{2p,m=-1}(\vec{r}_1) \varphi_{3d,m=2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{2p,m=-1}(\vec{r}_2) \varphi_{3d,m=2}(\vec{r}_1) \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{20.94}$$

Лекция 21. Термы и основные состояния атомов элементов таблицы Менделеева

Конфигурации электронов. Правило Моделунга-Кличковского

Гамильтониан многоэлектронного атома в приближении $\mathcal{L} - S$ связи может быть записан в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (21.1)$$

Будем решать стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (21.2)$$

В нулевом приближении, когда мы не учитываем межэлектронное взаимодействие, получаем волновую функцию $\psi^{(0)}$, которая характеризует электроны, находящиеся в состояниях водородоподобного иона с различными квантовыми числами n и l , образуя, так называемую, конфигурацию $\{n_i, l_i\}$. Если электронов в атоме много, то формируются оболочки и подоболочки. Все состояния с одинаковым главным квантовым числом n представляют собой оболочку, все состояния с одинаковым орбитальным квантовым числом l для данной оболочки представляют собой подоболочку. Например, оболочке с $n = 1$ соответствует единственная s -подоболочка с $l = 0$, \mathcal{L} -оболочке с $n = 2$ соответствуют s -подоболочка с $l = 0$ и p -подоболочка с $l = 1$, и т.д. (табл. 21.1) Орбитальное квантовое число принимает значения $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Квантовое число проекции орбитального момента принимает $2l + 1$ возможное значение $m_l = -l, \dots, l$. Квантовое число проекции спина электрона принимает два значения $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Таким образом, на s -подоболочке может разместиться 2 электрона, на p -подоболочке – 6 электронов, на d -подоболочке – 10 электронов. Общее число состояний на оболочке равно $2n^2$.

| $n = 1$ | | $n = 2$ | | $n = 3$ | | | $n = 4$ | | | |
|---------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $l = 0$ | | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 0$ | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ |
| s | | s | p | s | p | d | s | p | d | f |
| 2 | | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | |

Табл.21.1. Оболочки и подоболочки.

Конфигурация $\{n_i, l_i\}$ определяет распределение электронов по вакантным местам. В возбужденном атоме практически любая конфигурация возможна. Если атом

находится в основном состоянии, то электроны должны занимать вакантные места таким образом, чтобы суммарная энергия была минимальна. Заполняются вакантные места будут согласно *правилу Моделунга-Кличковского*, которое гласит, что должно быть минимально $(n + l)$, если же возможно несколько реализаций с таким условием, то выбирается реализация с минимальным n . Таким образом, первый электрон расположится в состоянии $1s$ на $-$ оболочке. Поскольку на $-$ оболочке есть 2 вакантных места, второй электрон также окажется в состоянии $1s$. Порядок заполнения оболочек и подоболочек будет следующим: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$. Единственной тенденцией, которая является исключением из этого правила, является преимущественное заполнение подоболочек с большими l наполовину или полностью.

Термы. Правила Хунда

Определим состояния с суммарным орбитальным моментом и суммарным спином. Для конфигурации $\{n_i, l_i\}$ возможно много разных термов. Для обозначения состояний с различными суммарными моментами вводится понятие термина $^{2S+1}\mathcal{L}$. Для данной конфигурации нам необходимо найти терм с минимальной энергией. Для этого существуют *правила Хунда*:

- 1) Минимальная энергия соответствует терму с максимальным квантовым числом суммарного спина S_{max}
- 2) Если таких несколько, из всех термов с S_{max} минимальной энергией обладает терм с максимальным квантовым числом суммарного орбитального момента \mathcal{L}_{max}

Можем ввести суммарный момент:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \tag{21.3}$$

$$|\vec{J}|^2 = \hbar^2 J(J + 1), \tag{21.4}$$

$$J = |\mathcal{L} - S|, \dots, |\mathcal{L} + S| \tag{21.5}$$

Для заданного термина возможен целый набор значений J . Терм с конкретным значением J определяет конкретное состояние $^{2S+1}\mathcal{L}_J$.

- 3) Если число электронов меньше половины от максимально возможного на данной подоболочке $N_e < \frac{N_{max}}{2}$, то минимальную энергию обеспечивает минимальное значение J_{min} . Если $N_e > \frac{N_{max}}{2}$, то минимальную энергию обеспечивает максимальное значение J_{max} . Происхождение данного правила обусловлено тонкой структурой спектра многоэлектронных атомов.

Рассмотрим конфигурации, которые имеют место для атомов элементов таблицы Менделеева, и какие термы и состояния будут соответствовать минимальной энергии.

- 1) $H: 1s^1, {}^2S_{1/2}$. В атоме водорода единственный электрон занимает самое нижнее по энергии состояние, т.е. конфигурация – $1s^1$, терм – 2S , состояние – ${}^2S_{1/2}$.
- 2) $He: 1s^2, {}^1S_0$. Важно отметить, что, если оболочка или подоболочка заполнены полностью, то все моменты равны нулю.
- 3) $Li: 1s^2 2s, {}^2S_{1/2}$. Поскольку первая оболочка заполнена полностью, электроны на ней не влияют на значения суммарных моментов, все определяется внешним электроном.
- 4) $Be: 1s^2 2s^2, {}^1S_0$.
- 5) $B: 1s^2 2s^2 2p, {}^2P_{1/2}$. В данном случае только внешний электрон определяет моменты. Квантовое число полного момента принимает значения $J = \mathcal{L} - S, \dots, \mathcal{L} + S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Поскольку число электронов меньше половины от максимально возможного на данной подоболочке, то выбираем минимальное из двух значений J , т.е. $J = \frac{1}{2}$.
- 6) $C: 1s^2 2s^2 2p^2, {}^3P_0$. В данном случае, с одной стороны, можно было бы для незаполненной подоболочки $2p^2$ найти все термы и из них по правилам Хунда выбрать терм с минимальной энергией. Но, на самом деле, пользуясь правилами Хунда можно не находить все термы, а найти один единственный терм, соответствующий минимальной энергии. Согласно первому и второму правилам нам нужен терм с максимальным суммарным спином S_{max} и орбитальным моментом \mathcal{L}_{max} . Мы помним, что квантовое число проекции спина принимает значения $M_S = -S, \dots, S$. Максимальное значение квантового числа проекции спина $M_S^{max} = S$. Поэтому если нам нужно выбрать терм с максимальным спином, нужно создать самую большую проекцию по спину, которая возможна. Аналогично, квантовое число проекции орбитального момента принимает значения $M_L = -\mathcal{L}, \dots, \mathcal{L}$, и $M_L^{max} = \mathcal{L}$. Чтобы обеспечить терм с максимальным орбитальным моментом, нужно создать самую большую проекцию орбитального момента, которая возможна. У нас есть два -электрона, зададим им максимальные значения проекции спина $m_s = \frac{1}{2}$: $\uparrow\uparrow$. Для каждого из электронов возможны значения проекции орбитального момента $m_l = -1, 0, 1$. Пусть одному из них мы задали $m_l = 1$. Для второго электрона нужно выбрать m_l таким образом, чтобы была максимальна проекция суммарного момента M_L . Но мы также помним, что согласно принципу Паули набор квантовых чисел $\{n, l, m_l, m_s\}$ у двух электронов не может совпадать. Следовательно, для второго электрона выбираем $m_l = 0$. В результате, мы получим, что $M_S^{max} = 1 \Rightarrow S = 1, M_L^{max} = 1 \Rightarrow \mathcal{L} = 1$, и, следовательно, терм 3P . Полный момент может принимать значения $J = 0, 1, 2$. Поскольку число электронов меньше половины от максимально возможного на данной подоболочке, то выбираем минимальное значение $J = 0$, и получаем состояние 3P_0 .

- 7) $N: 1s^2 2s^2 2p^3, {}^4S_{3/2}$. У нас есть три s -электрона, каждому зададим максимальное значение проекции спина $m_s = \frac{1}{2}$: $\uparrow\uparrow\uparrow$. Для каждого электрона возможны значения проекции орбитального момента $m_l = -1, 0, 1$. Нам нужно приписать электронам числа m_l таким образом, чтобы была максимальна проекция суммарного момента M_L . Единственный возможный вариант: $m_l = -1, m_l = 0, m_l = 1$. В результате, мы получим, что $M_S^{max} = \frac{3}{2} \Rightarrow S = \frac{3}{2}, M_L^{max} = 0 \Rightarrow L = 0$, и, следовательно, терм 4S и состояние ${}^4S_{3/2}$.
- 8) $O: 1s^2 2s^2 2p^4, {}^3P_2$. В данном случае для заполнения подоболочки не хватает двух электронов. Это означает, что терм будет такой же как в случае двух s -электронов в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$, т.е. как в атоме углерода 3P . А полный момент будет принимать наибольшее значение $J = 2$.
- 9) $F: 1s^2 2s^2 2p^5, {}^2P_{3/2}$. Терм будет такой же как в случае одного s -электрона в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^1$, т.е. как в атоме бора 2P . Полный момент будет принимать наибольшее значение $J = \frac{3}{2}$.
- 10) $Ne: 1s^2 2s^2 2p^6, {}^1S_0$.
- 11) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d, {}^2D_{3/2}$. Рассмотрим ситуацию, когда уже полностью заполнены три оболочки, т.е. мы имеем конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. По правилу Моделунга-Кличковского дальше будет заполняться оболочка $4s^2$ и $3d: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d$. Все заполненные подоболочки не будут влиять на значения суммарных моментов, все будет определяться внешним s -электроном, у которого $S = \frac{1}{2}, L = 2, J_{min} = \frac{3}{2} \Rightarrow {}^2D_{3/2}$.
- 12) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2, {}^4F_2$. Для двух s -электронов зададим максимальные значения проекции спина $m_s = \frac{1}{2}$: $\uparrow\uparrow$. Для каждого из электронов возможны значения проекции орбитального момента $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Пусть одному из них мы задали $m_l = 2$, а другому $m_l = 1$. В результате, мы получим $M_S^{max} = 1 = S, M_L^{max} = 3 = L$, и, следовательно, терм 3F и состояние с минимальным значением $J = 2$: 4F_2 .
- 13) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3, {}^4F_{3/2}$.
- 14) $Cr: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5, {}^7S_3$. В этом случае один электрон с подоболочки $4s$ перейдет на $3d$. Для одного s -электрона и пяти d -электронов зададим максимальные значения проекции спина $m_s = \frac{1}{2}$: $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$. Для s -электрона $m_l = 0$, каждому из d -электронов припишем следующие значения проекции орбитального момента: $m_l = 2, m_l = 1, m_l = 0, m_l = -1, m_l = -2$. В результате, мы получим $M_S^{max} = 3 = S, M_L^{max} = 0 = L$, и, следовательно, терм 7S и состояние 7S_3 .
- 15) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5, {}^6S_{5/2}$.

16) $Cu: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}, {}^2S_{1/2}$. В этом случае опять один электрон с подоболочки $4s$ переходит на $3d$.

17) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}, {}^1S_0$.

18) ${}^{46}Pd: 5s 4d^{10}, {}^1S_0$. В этом случае оба электрона с подоболочки $5s$ переходят на $4d$.

Подытожим, какие ситуации могут возникнуть при поиске термов.

1. Если мы ищем основной терм (с минимальной энергией) основного состояния атома, то мы пользуемся правилами Хунда.
2. Пусть у нас есть конфигурация $\{n_i, l_i\}$, в которой электроны неэквивалентны, т.е. у них отличается либо n , либо l , например, $2p3d$. Если нужно найти все термы, то мы пользуемся правилом сложения моментов:

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i, \mathcal{L} = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| = 1, 2, 3, \quad (21.6)$$

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i, \mathcal{L} = |s_1 - s_2|, \dots, |s_1 + s_2| = 0, 1 \quad (21.7)$$

3. Пусть у нас есть конфигурация $\{n_i, l_i\}$, в которой есть эквивалентные электроны. В этом случае нельзя пользоваться правилом сложения моментов, а нужно расписать волновую функцию, исходя из соответствующей симметрии, с учетом спиновой и пространственной части.

Термы эквивалентных электронов

Рассмотрим конфигурацию np^2 . Эквивалентными называются электроны, у которых одинаковые главное квантовое число и орбитальное квантовое число. Найдем все термы. Правилем сложения моментов пользоваться нельзя, и правила Хунда в этом случае нам не помогут. В случае двух электронов суммарный спин может принимать значения $S = 0, 1$. Тогда можем записать пространственную волновую функцию в виде:

$$\psi_{\text{пр}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{2pm_1}(\vec{r}_1) \varphi_{2pm_2}(\vec{r}_2) \pm \varphi_{2pm_1}(\vec{r}_2) \varphi_{2pm_2}(\vec{r}_1)) \right\} \quad (21.8)$$

Значению спина $S = 0$ соответствует симметричная пространственная волновая функция, а $S = 1$ – антисимметричная. Нужно рассмотреть все возможные значения проекций орбитального момента m_1 и m_2 для обоих электронов для того, чтобы определить возможные значения суммарного орбитального квантового числа.

- 1) $S = 0: \psi_{\text{пр}}^S$. Проекции орбитальных моментов электронов могут принимать значения $m_1 = -1, 0, 1$ и $m_2 = -1, 0, 1$. Проекция суммарного момента равна $M = m_1 + m_2$. Возможные варианты (без учета повторений) представлены в табл. 21.2.

| m_1 | m_2 | $M = m_1 + m_2$ |
|-------|-------|-----------------|
| 1 | 1 | 2 |

| | | |
|----|----|----|
| 1 | 0 | 1 |
| 1 | -1 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | -1 | -1 |
| -1 | -1 | -2 |

Табл. 21.2. Проекция суммарного орбитального момента двух эквивалентных электронов в синглетном состоянии.

Мы знаем, что проекция принимает значения $M = -L, \dots, L$. В табл. 21.2 мы получили пять значений $M = -2, -1, 0, 1, 2$, которые соответствуют $L = 2$ и отдельно значение $M = 0$, которое соответствует $L = 0$. Таким образом, для синглетного состояния с $S = 0$ мы получаем два термина 1S и 1D .

- 2) $S = 1$: $\psi_{\text{пр}}^{AS}$. Поскольку волновая функция в этом случае антисимметрична, то мы сразу видим, что если $m_1 = m_2$, то $\psi_{\text{пр}}^{AS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, т.е. такого состояния не существует. Возможные варианты (без учета повторений) представлены в табл. 21.3.

| m_1 | m_2 | $M = m_1 + m_2$ |
|-------|-------|-----------------|
| 1 | 0 | 1 |
| 1 | -1 | 0 |
| 0 | -1 | -1 |

Табл. 21.3. Проекция суммарного орбитального момента двух эквивалентных электронов в триплетном состоянии.

Полученный набор значений $M = -1, 0, 1$ соответствует $L = 1$. Таким образом, для триплетного состояния с $S = 1$ мы получаем один терм 3P .

Тот же результат можно получить быстрее с помощью табл. 21.4. Мы видим, что полученная матрица симметрична относительно диагонали, это значит, что нужно учитывать только верхнюю часть. Если $S = 0$, то возможны все значения M в верхней части матрицы. Если $S = 1$, то диагональ не учитывается.

| $m_1 \setminus m_2$ | 1 | 0 | -1 |
|---------------------|---|---|----|
| 1 | 2 | 1 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | -1 |

| | | | |
|----|---|----|----|
| -1 | 0 | -1 | -2 |
|----|---|----|----|

Табл. 21.4. Проекция суммарного орбитального момента двух эквивалентных электронов.

Термы неэквивалентных электронов

Если мы рассматриваем конфигурацию неэквивалентных электронов, например, с разным главным квантовым числом: $n_1 p n_2 p$, то мы можем пользоваться правилом сложения моментов. Суммарный спин может принимать значения $S = 0, 1$, а суммарный орбитальный момент $\mathcal{L} = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| = 0, 1, 2$. В результате мы получаем набор термов: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$.

Лекция 22. Иерархия взаимодействий в многоэлектронном атоме. Тонкая и сверхтонкая структура

Многоэлектронный атом. L-S связь, j-j связь

Давайте вспомним вид гамильтониана для многоэлектронного атома, который представляет собой сумму кинетических и потенциальных энергии всех электронов, энергию взаимодействия электронов друг с другом, энергию $l-s$ взаимодействия и т.д.:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \hat{W}_{l_i s_j} + \dots \quad (22.1)$$

В нулевом приближении мы учитываем только операторы кинетической и потенциальной энергии для всех электронов и не учитываем межэлектронное взаимодействие. При решении задачи в нулевом приближении мы получаем конфигурацию $\{n_i, l_i\}$. Энергия в нулевом приближении равна

$$E^{(0)} = - \sum_i \frac{Z^2 Ry}{n_i^2} \quad (22.2)$$

Возникает вопрос, какое из слагаемых важнее, отвечающее взаимодействию электронов друг с другом или $l-s$ взаимодействию. Возможно два случая:

1) $L-S$ связь: $\langle \frac{e^2}{r_{ij}} \rangle \gg \langle \hat{W}_{l_i s_j} \rangle$. В этом случае мы оперируем суммарным орбитальным моментом $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ и суммарным спиновым моментом $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$, можно ввести полный механический момент всех электронов $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Таким образом, мы оперируем термами ^{2S+1}L и состояниями $^{2S+1}L_{J_1, J_2, J_3, \dots}$.

2) $j-j$ связь: $\langle \frac{e^2}{r_{ij}} \rangle \ll \langle \hat{W}_{l_i s_j} \rangle$. В этом случае для каждого электрона определяется полный момент $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, и затем полный момент всех электронов $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$. Терм представляет собой $(\vec{J}_1, \vec{J}_2, \dots)_{J_1, J_2, \dots}$.

Рассмотрим для примера конфигурацию не эквивалентных электронов $n_1 p n_2 p$. По правилу сложения моментов в случае $L-S$ связи квантовое число суммарного спина будет принимать значения $S = 0, 1$, а квантовое число суммарного орбитального момента, соответственно, $L = |l_1 - l_2|, \dots, |l_1 + l_2| = 0, 1, 2$. В результате мы получим набор термов: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$, и состояний: $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, ^3S_1, ^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$.

В рамках $j-j$ связи для каждого из электронов $j_i = |l_i - s_i|, \dots, |l_i + s_i| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. Возникают термы: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}), (\frac{3}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$. Квантовое число полного механического момента системы принимает значения $J = |j_1 - j_2|, \dots, |j_1 + j_2|$. Получим состояния:

$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)_{0,1}, \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)_{1,2}, \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)_{0,1,2,3}$. В обоих вариантах описания мы получили 10 состояний.

Мы будем использовать в основном приближение $\mathcal{L} - S$ связи. Если же мы захотим учесть $l - s$ взаимодействие, то это приведет к тонкой структуре. Без учета межэлектронного взаимодействия все термы вырождены, при учете межэлектронного взаимодействия термы расходятся по энергии.

Учет межэлектронного взаимодействия

Уже в нулевом приближении у нас есть термы $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$, которые все имеют одинаковую энергию, равную энергии конфигурации. Когда мы учитываем межэлектронное взаимодействие, термы расходятся по энергии.

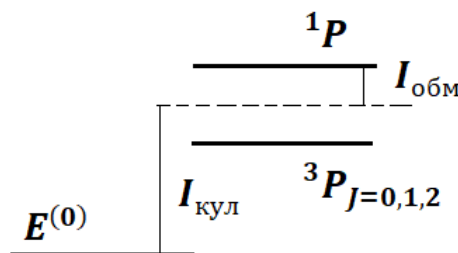


Рис. 22.1. Схема уровней энергии при учете межэлектронного взаимодействия. В частности для терма P схема уровней энергии представлена на рис. 22.1, где $E^{(0)}$ – энергия конфигурации, $I_{кул}$ – кулоновский интеграл, $I_{обм}$ – обменный интеграл. Аналогично расщепление на синглеты и триплеты происходит для термов S и D . Но состояния с разными J , пока что имеют одну и ту же энергию. Расщепление этих состояний возникнет уже в результате учета $l - s$ взаимодействия.

Учет $\mathcal{L} - S$ взаимодействия

Оператор $\mathcal{L} - S$ взаимодействия имеет вид:

$$\hat{W}_{\mathcal{L}S} = \sum \beta_i \vec{l}_i \vec{s}_i, \tag{22.3}$$

где β_i – константа, которая определяется характером того центрально-симметричного потенциала, в котором находятся электроны. Мы хотим получить оператор $\mathcal{L} - S$ взаимодействия, который правомерен для состояния с конкретными значениями модулей орбитального и спинного момента $|\mathcal{L} S\rangle$. Ясно, что, поскольку мы работаем в приближении $\mathcal{L} - S$ связи, мы как раз оперируем этими моментами. Поскольку спин каждого электрона в среднем направлен по суммарному спину \vec{S} , и орбитальный момент каждого электрона в среднем направлен по суммарному \vec{L} , можем в приближении $\mathcal{L} - S$ связи представить оператор $\mathcal{L} - S$ взаимодействия в следующем виде:

$$\widehat{W}_{LS} = A \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (22.4)$$

Энергия, соответствующая оператору (22.4), определяется по формуле:

$$\Delta E_{LS} = \langle A \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle, \quad (22.5)$$

где усреднение производится по состояниям с конкретными значениями L и S .

С одной стороны, мы можем рассматривать базис состояний $|\mathcal{L} S M_L M_S\rangle$, с другой стороны, можно ввести полный момент:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (22.6)$$

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (22.7)$$

$$J = |L - S|, \dots, |L + S|, \quad (22.8)$$

и использовать базис $|\mathcal{L} S J M_J\rangle$. Новый базис оказывается более предпочтительным, потому что удобно выразить произведение $\vec{L} \cdot \vec{S}$ через квадраты векторов $\vec{J}, \vec{L}, \vec{S}$:

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} = \langle A \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle &= \langle \mathcal{L} S J M_J | \frac{A}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) | \mathcal{L} S J M_J \rangle \\ &= \frac{A}{2} (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)) \end{aligned} \quad (22.9)$$

Состояния $|\mathcal{L} S J M_J\rangle$ являются собственными функциями каждого из операторов $\vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{S}^2$. В случае же базиса $|\mathcal{L} S M_L M_S\rangle$ видно, что $\vec{L} \cdot \vec{S}$ пропорционально произведениям разных компонент, например, $\mathcal{L}_x S_x, \mathcal{L}_y S_y, \mathcal{L}_z S_z$, а состояния являются собственными только для -проекции моментов, что не очень удобно. Итак, мы получили энергию (22.9) для состояния с конкретным значением J , которая возникла за счет учета $L - S$ взаимодействия. Возникает расщепление по энергии состояний с разными J : ${}^3P_{J=0,1,2}$. Надо отметить, что константа A может быть как положительной, так и отрицательной.

- а) $A > 0$ – нормальный мультиплет
 $J_{min} = |L - S|$ лежит ниже по энергии
- б) $A < 0$ – обращенный мультиплет
 $J_{max} = |L + S|$ лежит ниже по энергии

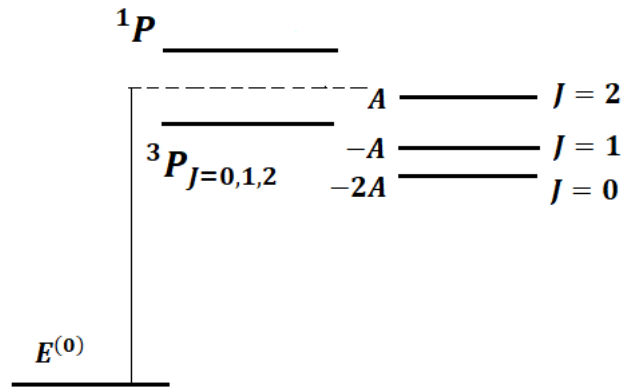


Рис. 22.2. Схема уровней энергии при учете $\mathcal{L} - S$ взаимодействия.

Схема уровней энергии для термина P с учетом $\mathcal{L} - S$ взаимодействия представлена на рис. 22.2. Вычислим по формуле (22.9) энергию, соответствующую $J = 0$:

$$E(J = 0) = \frac{A}{2} (J(J + 1) - S(S + 1) - \mathcal{L}(\mathcal{L} + 1)) = \frac{A}{2} (0 - 2 - 2) = -2A \quad (22.10)$$

Далее возникает интересная закономерность, которая называется правилом интервалов Ланде. Разность энергий между соседними J определяется по формуле:

$$\Delta E(J, J - 1) = \frac{A}{2} (J(J + 1) - (J - 1)J) = \frac{A}{2} 2J = AJ \quad (22.11)$$

Таким образом, разница энергий между уровнями $J = 0$ и $J = 1$ составит

$$\Delta E(J = 0, J = 1) = A \Rightarrow \quad (22.12)$$

$$E(J = 1) = -A \quad (22.13)$$

Аналогично

$$\Delta E(J = 1, J = 2) = 2A \Rightarrow \quad (22.14)$$

$$E(J = 2) = A \quad (22.15)$$

Ясно, что синглетный терм 1P лежит существенно выше, чем полученное тонкое расщепление. Данный терм имеет одно единственное значение $J = 1$, и можно увидеть, что он не расщепляется, энергия состояния 1P_1 равна энергии термина.

Константу A грубо можно оценить по формуле:

$$A \sim \alpha^2 Ry \quad (22.16)$$

Поговорим о том, откуда возникают соответствующие знаки константы A . Рассмотрим ситуацию, когда часть оболочек и подоболочек полностью заполнена, а на внешней незаполненной подоболочке находится n электронов, причем число n меньше, чем половина от максимально возможного на данной подоболочке: $n < \frac{N_{max}}{2}$. По правилу Хунда спин будет максимален, это означает, что суммарное спиновое число может быть записано как

$$S = \frac{n}{2} \Rightarrow \quad (22.17)$$

$$\vec{s}_i = \frac{\vec{S}}{n} \quad (22.18)$$

Тогда можем записать для оператора $\mathcal{L} - S$ взаимодействия:

$$\widehat{W}_{LS} = \sum_i \beta_i \vec{l}_i \vec{s}_i = \frac{\vec{S}}{n} \sum_i \beta_i \vec{l}_i = \frac{\vec{S}}{n} \beta \sum_i \vec{l}_i = \frac{\beta}{n} \vec{L} \vec{S}, \quad (22.19)$$

где $A = \frac{\beta}{n} > 0$.

Если число электронов n больше, чем половина от максимально возможного на данной подоболочке: $n > \frac{N_{max}}{2}$, то удобно добавить и вычесть в выражении для \widehat{W}_{LS} сумму по недостающим электронам:

$$\begin{aligned} \widehat{W}_{LS} &= \sum_i \beta_i \vec{l}_i \vec{s}_i + \sum_k \beta_k \vec{l}_k \vec{s}_k - \sum_k \beta_k \vec{l}_k \vec{s}_k = - \sum_k \beta_k \vec{l}_k \vec{s}_k = - \frac{(-\vec{S})}{n} \beta \sum_i \vec{l}_i \\ &= - \frac{(-\vec{S})}{n} \beta (-\vec{L}) = - \frac{\beta}{n} \vec{L} \vec{S}, \end{aligned} \quad (22.20)$$

где $A = -\frac{\beta}{n} < 0$. Поскольку в полностью заполненной подоболочке все моменты равны нулю, в (22.20) зануляются первые два слагаемых. Далее у нас снова возникает суммирование по незаполненной подоболочке, только теперь

$$\vec{s}_i = \frac{-\vec{S}}{n}, \quad (22.21)$$

$$\sum_i \vec{l}_i = -\vec{L} \quad (22.22)$$

Оценим величину константы A . С точки зрения одноэлектронных систем, мы помним, что константы β_i имели достаточно сильную зависимость от заряда, то есть

$$A \sim \alpha^2 Z^4 Ry \quad (22.23)$$

В одноэлектронном атоме электрон чувствует именно ядро. В многоэлектронной системе наибольший вклад также дает область вблизи ядра, но необходимо учитывать вероятность нахождения электрона в этой области:

$$A \sim \alpha^2 Z^4 Ry \cdot \frac{1}{Z^2} \sim \alpha^2 Ry Z^2 \quad (22.24)$$

Для того, чтобы понять, какой из типов связи реализуется, нам надо сравнить межэлектронное взаимодействие с $\mathcal{L} - S$ взаимодействием. Считая, что

$$\left\langle \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \sim Z Ry, \quad (22.25)$$

$$\langle \widehat{W}_{l_i s_i} \rangle \sim \alpha^2 Ry Z^4, \quad (22.26)$$

получим критический заряд или номер элемента, для которого уже будет важно $\mathcal{L} - S$ взаимодействие:

$$Z_{кр} \sim \alpha^{-2/3} \sim 25 \quad (22.27)$$

Данная оценка слишком жесткая, и она, на самом деле, не совсем верна, поскольку зависимость другая $\langle \widehat{W}_{l_i s_i} \rangle \sim \alpha^2 R y Z^2$. Это означает, что для больших $Z > Z_{кр}$ все равно верна $\mathcal{L} - S$ связь. Но для более тяжелых атомов, так или иначе, наступает ситуация, когда приближение $\mathcal{L} - S$ связи оказывается неверно.

Сверхтонкое взаимодействие

Следующее слагаемое, которое мы можем учесть в нашем гамильтониане, приводит к образованию сверхтонкой структуры:

$$\widehat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + A \vec{\mathcal{L}} \vec{S} + \widehat{W}_{\text{сверхт}} \quad (22.28)$$

Сверхтонкое взаимодействие связано с тем, что у ядра есть спин \vec{I} , которому соответствует магнитный момент

$$\vec{\mu}_I = g \mu_N \vec{I}, \quad (22.29)$$

который приводит к возникновению магнитного поля:

$$\vec{A} = \text{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_I}{r} \right), \quad (22.30)$$

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (22.31)$$

С данным магнитным полем взаимодействует магнитный момент всех электронов

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = -g_J \mu_0 \vec{J} \quad (22.32)$$

Данное взаимодействие как раз приводит к сверхтонкой структуре:

$$\widehat{W}_{\text{сверхт}} = -(\vec{\mu}_{\text{eff}} \vec{H}_I) = B \vec{I} \cdot \vec{J}, \quad (22.33)$$

где B – константа сверхтонкого взаимодействия:

$$B = \alpha^2 \frac{m_e}{M_p} R y \quad (22.34)$$

То есть, по крайней мере, в 1836 раз меньше, чем константа тонкого расщепления. Энергию, которая возникает из-за наличия сверхтонкого взаимодействия, равна

$$\Delta E_{\text{сверхт}} = \langle I J | B \vec{I} \cdot \vec{J} | I J \rangle \quad (22.35)$$

Удобно ввести полный момент атома:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}, \quad (22.36)$$

$$|\vec{F}| = \hbar \sqrt{F(F+1)}, \quad (22.37)$$

$$F = |J - I|, \dots, |J + I| \quad (22.38)$$

Тогда

$$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2) \quad (22.39)$$

Усреднение в (22.35) нужно проводить по состояниям с конкретным значением F :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{сверхт}} &= \langle I J F M_F | \frac{B}{2} (\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2) | I J F M_F \rangle \\ &= \frac{B}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \end{aligned} \quad (22.40)$$

Состояния $|I J F M_F\rangle$ являются собственными функциями каждого из операторов $\vec{F}^2, \vec{I}^2, \vec{J}^2$:

$$\vec{I}^2 |I J F M_F\rangle = \hbar^2 I(I+1) |I J F M_F\rangle, \quad (22.41)$$

$$\vec{J}^2 |I J F M_F\rangle = \hbar^2 J(J+1) |I J F M_F\rangle \quad (22.42)$$

Таким образом, каждому F соответствует своя энергия, которая прибавляется к энергии состояния с конкретным J , и возникает расщепление по F . Важно заметить, что константа сверхтонкого взаимодействия всегда положительна $B > 0$.

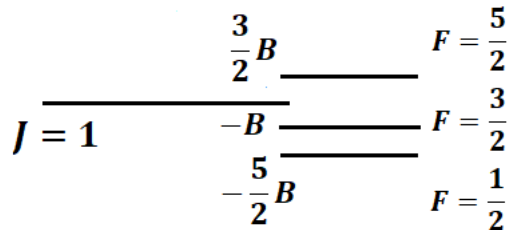
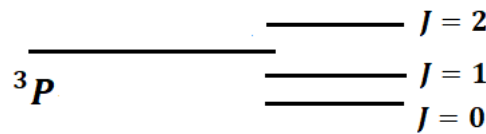


Рис. 22.3. Схема уровней энергии при учете сверхтонкого взаимодействия.

Пусть $I = \frac{3}{2}$ и $J = 1$, тогда $F = |J - I|, \dots, |J + I| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$, соответствующие энергии:

$$E_{\text{сверхт}} \left(F = \frac{1}{2} \right) = \frac{B}{2} \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - 1 \cdot 2 \right) = -\frac{5}{2} B, \quad (22.43)$$

$$\Delta E \left(F = \frac{1}{2}, F = \frac{3}{2} \right) = \frac{3}{2} B \Rightarrow E_{\text{сверхт}} \left(F = \frac{3}{2} \right) = -B, \quad (22.44)$$

$$\Delta E \left(F = \frac{3}{2}, F = \frac{5}{2} \right) = \frac{5}{2} B \Rightarrow E_{\text{сверхт}} \left(F = \frac{5}{2} \right) = \frac{3}{2} B \quad (22.45)$$

Иерархия для гелиоподобного иона конфигурации $1s2p$

- 1) В нулевом приближении имеем конфигурацию $1s2p$, энергия конфигурации равна

$$E^{(0)} = -\frac{Z^2 R y}{1} - \frac{Z^2 R y}{4} \quad (22.46)$$

Для данной конфигурации у нас возникнут термы с одинаковой энергией: синглет 1P и триплет 3P .

2) После учета межэлектронного взаимодействия термы расходятся по энергии:

$$E(^3P) = I_{\text{кул}} - I_{\text{обм}}, \quad (22.47)$$

$$E(^1P) = I_{\text{кул}} - I_{\text{обм}} \quad (22.48)$$

3) После учета $\mathcal{L} - S$ взаимодействия $\widehat{W}_{\mathcal{L}S} = A \vec{\mathcal{L}} \cdot \vec{S}$ возникает расщепление по J . На уровне учета межэлектронного взаимодействия состояния $^3P_{J=0,1,2}$ вырождены. Энергия для каждого J определяется по формуле:

$$\Delta E_{\mathcal{L}S}(J) = \frac{A}{2} (J(J+1) - S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)), \quad (22.49)$$

где A может иметь любой знак.

4) С учетом сверхтонкого взаимодействия $\widehat{W}_{\text{сверхт}} = B \vec{I} \cdot \vec{J}$ возникает расщепление по F . Энергия для каждого F определяется по формуле:

$$E_{\text{сверхт}}(F) = \frac{B}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) \quad (22.50)$$

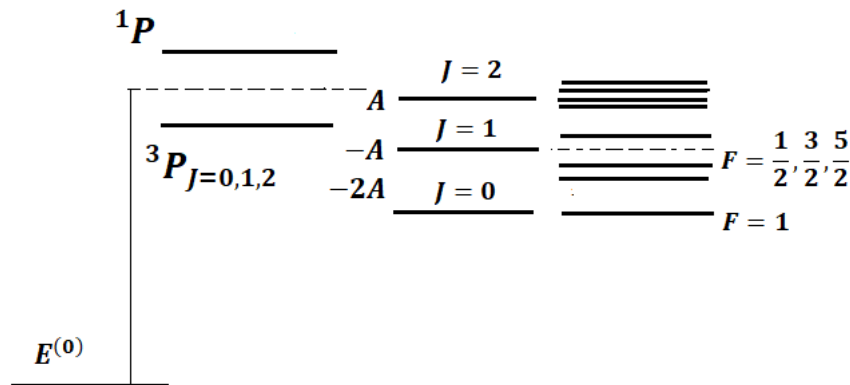


Рис. 22.4. Схема уровней энергии гелиоподобного иона конфигурации $1s2p$.

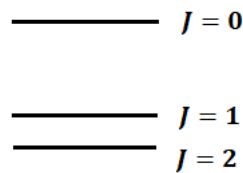


Рис. 22.5. Схема уровней энергии реального гелия конфигурации $1s2p$.

Если мы возьмем реальный атом гелия в такой возбужденной конфигурации $1s2p$, то тонкая структура будет обращенной. К тому же не будет выполняться правило интервалов Ланде. Это исключение из правил, что вполне ожидаемо для гелия, который

является достаточно легким атомом. $\mathcal{L} - S$ приближение в данном случае работает плохо.

Заметим, что правило интервалов Ланде

$$\Delta E(J, J - 1) = AJ \quad (22.51)$$

иногда формулируют как соотношение интервалов энергии

$$\frac{\Delta E(J, J - 1)}{\Delta E(J - 1, J - 2)} = \frac{J}{J - 1} \quad (22.52)$$



Лекция 23. Приближение самосогласованного поля

Случай двухэлектронного атома

Гамильтониан для двухэлектронного атома может быть записан в виде:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (23.1)$$

Ранее мы рассматривали теорию возмущения, в рамках которой в качестве возмущения использовали межэлектронное взаимодействие, таким образом мы получали некоторое описание многоэлектронных состояний. Теперь мы хотим рассмотреть более продвинутый метод и учесть хотя бы часть межэлектронного взаимодействия в рамках нулевого приближения. Выберем нулевое приближение таким образом, чтобы гамильтониан состоял из гамильтонианов первого и второго электронов:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (23.2)$$

каждый из которых включает в себя хотя бы часть взаимодействия электронов друг с другом:

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + V_1(\vec{r}_1), \quad (23.3)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + V_2(\vec{r}_2), \quad (23.4)$$

где $V_i(\vec{r}_i)$ – потенциал, созданный всеми другими электронами для данного. Поскольку гамильтониан нулевого приближения состоит из двух слагаемых, каждое из которых относится к соответствующему электрону, волновая функция нулевого приближения представима в виде произведения:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) \quad (23.5)$$

Свойства симметрии мы пока учитывать не будем. Энергия нулевого приближения равна

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 \quad (23.6)$$

Функции u и v удовлетворяют стационарным уравнениям Шредингера для соответствующих гамильтонианов:

$$\hat{H}_1 u = E_1 u, \quad (23.7)$$

$$\hat{H}_2 v = E_2 v \quad (23.8)$$

Потенциал $V_1(\vec{r}_1)$ возникает в результате взаимодействия первого электрона с некоторой электронной плотностью заряда, созданной всеми другими электронами, в нашем случае вторым электроном:

$$V_1(\vec{r}_1) = e \int \frac{\rho_2(\vec{r}')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (23.9)$$

где ρ_2 – плотность заряда, созданная вторым электроном. Аналогично, для второго потенциала можем записать

$$V_2(\vec{r}_2) = e \int \frac{\rho_1(\vec{r}')}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (23.10)$$

Будем считать, что у нас есть двухчастная плотность заряда:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e |u(\vec{r}_1)|^2 |v(\vec{r}_2)|^2 \quad (23.11)$$

Для того, чтобы получить плотность заряда, которая создается вторым электроном для первого, нам нужно проинтегрировать полную плотность ρ по положениям первого электрона, имея в виду что он может находиться, где угодно:

$$\rho_2(\vec{r}') = e \int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}') d\vec{r}_1 = e |v(\vec{r}')|^2 \quad (23.12)$$

Аналогично, плотность заряда, которая создается первым электроном для второго:

$$\rho_1(\vec{r}') = e \int \rho(\vec{r}_2, \vec{r}') d\vec{r}_2 = e |u(\vec{r}')|^2 \quad (23.13)$$

Подставим (23.12) в (23.9):

$$V_1(\vec{r}_1) = e^2 \int \frac{|v(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \langle v \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| v \rangle \quad (23.14)$$

То есть потенциал для первого электрона – это энергия межэлектронного взаимодействия, усредненная по состоянию второго электрона. Аналогично

$$V_2(\vec{r}_2) = e^2 \int \frac{|u(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \langle u \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| u \rangle \quad (23.15)$$

Случай трехэлектронного атома

Найдем плотность заряда, создаваемую другими электронами, в случае трехэлектронного атома. По аналогии с (23.11) можем написать:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = e |\varphi_1(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_2(\vec{r}_2)|^2 |\varphi_3(\vec{r}_3)|^2 \quad (23.16)$$

Потенциал для первого электрона аналогично (23.9) будет выражаться через плотность заряда, создаваемого вторым и третьим электронами:

$$\begin{aligned} \rho_{23}(\vec{r}') &= e \int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}', \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 + e \int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}') d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= e (|\varphi_2(\vec{r}')|^2 + |\varphi_3(\vec{r}')|^2) \end{aligned} \quad (23.17)$$

Приближение Хартри

Вернемся к нашей двухэлектронной системе и продолжим решать стационарные уравнения Шредингера для состояний u и v , которые дают нам результат в нулевом порядке теории возмущений:

$$\begin{cases} \left[\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \langle v \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| v \rangle \right] u(\vec{r}_1) = E_1 u(\vec{r}_1) \\ \left[\frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \langle u \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| u \rangle \right] v(\vec{r}_2) = E_2 v(\vec{r}_2) \end{cases} \quad (23.18)$$

Данная задача называется самосогласованной, и она, на самом деле, не такая тривиальная. Мы видим, что, если мы начинаем решать первое уравнение, то потенциал V_1 определяется функцией v , которую мы не знаем; попробуем найти v из второго уравнения, но потенциал V_2 зависит от функции первого электрона u . То есть плотность вероятности для первого электрона определяется плотностью вероятности второго электрона, и наоборот, происходит, так называемое, самосогласование. Такая задача (23.18) без учета симметричных свойств функции называется приближением Хартри. В случае, когда все-таки производится симметризация, задача называется приближением Хартри-Фока. Уравнения в приближении Хартри-Фока выглядят более громоздко, физический смысл мы хорошо увидим и в рамках приближения Хартри, поэтому им и ограничимся.

Данная задача решается итерациями. Возьмем некоторую стартовую функцию $v^{(0)}(\vec{r}_2)$. Опыт показывает, что сходимость итерации фактически не зависит от стартовой функции, но лучше взять достаточно гладкую, квадратично интегрируемую функцию. Подставим $v^{(0)}$ в первое уравнение (23.18) и получим некоторое грубое решение для функции u :

$$v^{(0)}(\vec{r}_2) \rightarrow u^{(0)}(\vec{r}_1), E_1^{(0)} \quad (23.19)$$

Далее полученную функцию $u^{(0)}$ подставим во второе уравнение (23.18) и получим следующую итерацию для функции u :

$$u^{(0)}(\vec{r}_1) \rightarrow v^{(1)}(\vec{r}_2) \quad (23.20)$$

И т.д.

$$v^{(1)}(\vec{r}_2) \rightarrow u^{(1)}(\vec{r}_1) \quad (23.21)$$

Итерационная процедура повторяется столько раз, сколько нам необходимо, например, с точки зрения точности по энергии:

$$\frac{E_1^{(k)} - E_1^{(k-1)}}{E_1^{(k-1)}} \quad (23.22)$$

Окончательно в рамках решения самосогласованной задачи мы получаем функции $u(\vec{r}_1), v(\vec{r}_2)$ и, следовательно, волновую функцию нулевого приближения и соответствующую энергию:

$$\psi^{(0)} = u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2), \quad (23.23)$$

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 \quad (23.24)$$

Напомним, что возмущением является разность между полным гамильтонианом и гамильтонианом нулевого приближения, для которого мы решали задачу:

$$\widehat{W} = \widehat{H} - \widehat{H}^{(0)} = \frac{e^2}{r_{12}} - \left\langle v \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| v \right\rangle - \left\langle u \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| u \right\rangle \quad (23.25)$$

Это означает, что если мы хотим получить правильную энергию, то нам нужно учесть возмущение (23.25) хотя бы в первом порядке теории возмущений. Поправка к

энергии в первом порядке равна среднему от возмущения \widehat{W} по функции нулевого приближения $\psi^{(0)}$:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | \widehat{W} | \psi^{(0)} \rangle = \langle uv | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| uv \rangle - \langle uv | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| uv \rangle - \langle uv | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| uv \rangle \\ &= - \langle uv | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| uv \rangle \end{aligned} \quad (23.26)$$

Поправка оказалась отрицательной, но это логично, поскольку мы дважды учли межэлектронное взаимодействие, для первого и для второго электронов, и теперь это компенсируется. Полная энергия будет равна

$$E = E^{(0)} - \langle uv | \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| uv \rangle \quad (23.27)$$

На самом деле, приближение Хартри дает очень хороший результат для энергии. Надо отметить, что потенциалы $V_1(\vec{r}_1)$ и $V_2(\vec{r}_2)$ получаются сферически симметричными и позволяют характеризовать состояния u и v некоторыми квантовыми числами $\{n_i, l_i, m_i\}$, а именно, конкретным значением квадрата орбитального момента и его $-$ проекции. Также поскольку потенциалы сферически симметричны, некоторая часть межэлектронного взаимодействия, которая как раз показывает отличие от сферической симметрии, не учтена – это межэлектронные корреляции. Если бы мы могли решать задачу, полностью учитывая межэлектронное взаимодействие, то точный ответ бы не был представлен в виде произведения одночастичных функций (23.23).

Модельная задача

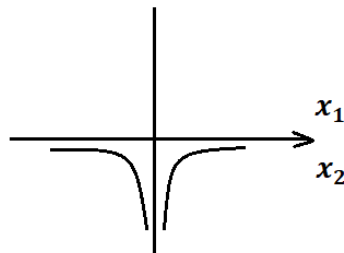


Рис. 23.1. Модельный атом гелия.

Ground State for One-Dimensional He-like Atom

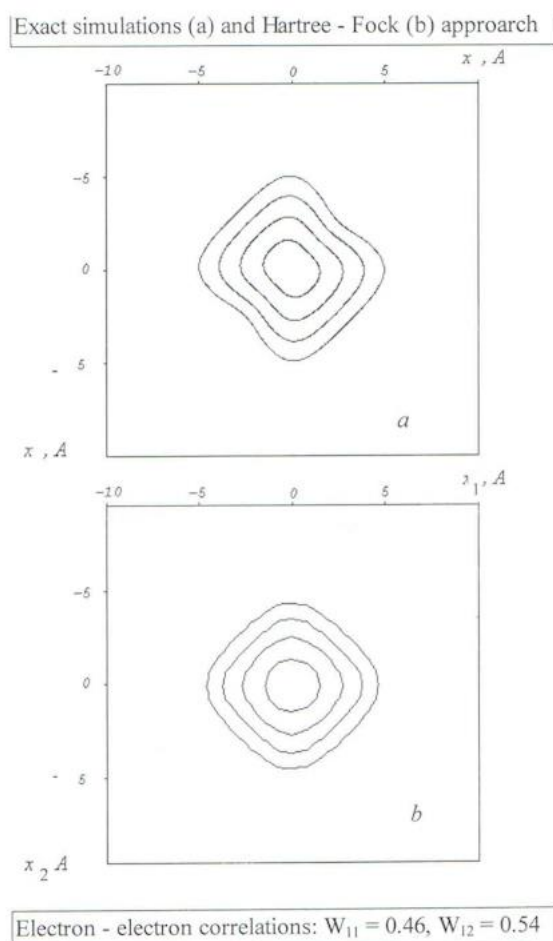


Рис. 23.2. Основное состояние модельного атома гелия.

Рассмотрим модельный атом гелия одномерный в том смысле, что каждый из электронов может двигаться только в этом направлении. Для такой системы была решена полная задача и задача в приближении Хартри. На рис. 22.2 представлены линии уровней для волновых функций стационарных состояний, а именно, для основного состояния модельного атома гелия. В приближении Хартри вероятность найти электроны по разные стороны или по одну сторону от ядра одинаковая. При точном расчете мы видим, что есть некоторая асимметрия, которая приводит к тому, что вероятность нахождения электронов по разные стороны от ядра оказывается больше. Тем не менее, отличие не очень большое: вероятность того, что электроны будут по разные стороны от ядра равна 0,54, а по одну сторону – 0,46.

Ground State for One-Dimensional Negative Hydrogen Ion

Exact numerical simulation (a) and Hartree - Fock approach (b)

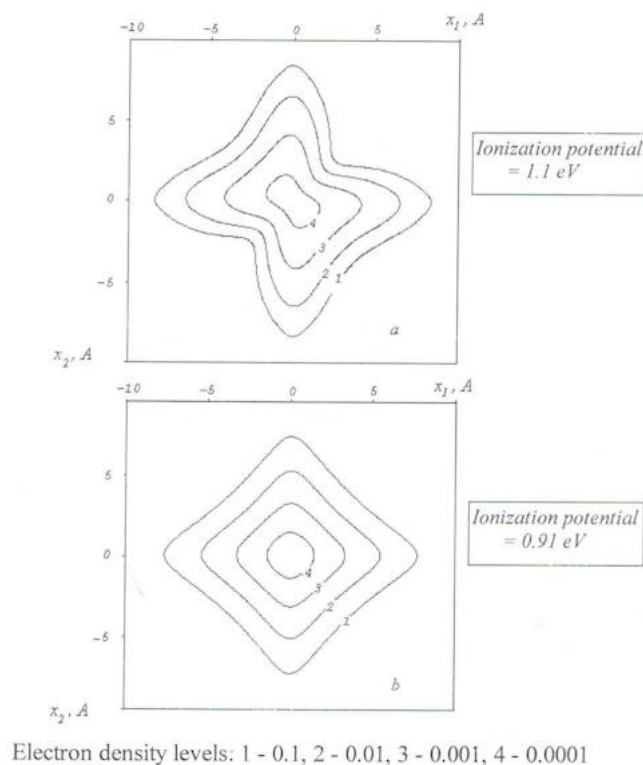

 Electron-electron correlation: $W_{11} = 0.33$, $W_{12} = 0.67$

Рис. 23.3. Основное состояние отрицательного иона водорода.

Линия уровней основного состояния отрицательного иона водорода представлены на рис. 22.3. В приближении самосогласованного поля функция симметрична, при точном же расчете возникает уже довольно сильная асимметрия. Вероятность нахождения электронов по разные стороны от ядра равна 0,67, а по одну сторону – 0,33. Фактически, мы видим, что в реальной системе имеют место межэлектронные корреляции – это распределение электронной плотности одного электрона в зависимости от того, какова плотность вероятности второго электрона. В данном случае электроны стремятся быть по разные стороны от ядра, подальше друг от друга.

Для анализа стационарных систем приближение самосогласованного поля работает очень хорошо и позволяет получить высокую точность энергии. Но адаптация

этого подхода на решение нестационарного уравнения Шредингера пока не приводит к большому успеху.

Вариационный метод

Напомним, что мы рассматриваем двухэлектронную систему или гелиоподобный ион, гамильтониан для которого может быть записан в виде:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (23.28)$$

Вообще говоря, мы хотим решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\psi = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (23.29)$$

Вариационный метод позволяет получить более точное решение такой стационарной задачи. Метод заключается в том, что вместо решения задачи (23.29) предлагается решать другую задачу, фактически, минимизировать среднюю энергию на классе некоторых функций $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ с условием их ортогональности и нормированности $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Нужно приравнять к нулю вариацию функционала:

$$\delta \mathcal{F} = 0, \quad (23.30)$$

$$\mathcal{F} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle \quad (23.31)$$

В результате мы получим наилучшее решение на классе выбранных функций. Функции подразумеваются квадратично интегрируемыми. Важно уточнить, что варьирование происходит по функции:

$$\langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle - \lambda \langle \delta\psi | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \delta\psi \rangle = 0 \Rightarrow \quad (23.32)$$

$$\langle \delta\psi | \hat{H}\psi - \lambda\psi \rangle + \langle \hat{H}\psi - \lambda\psi | \delta\psi \rangle = 0 \Rightarrow \quad (23.33)$$

$$\hat{H}\psi - \lambda\psi = 0, \lambda = E \quad (23.34)$$

Таким образом, приравнивание к нулю вариации такого функционала при варьировании по функции дает нам решение стационарного уравнения Шредингера. Мы показали, что вместо прямого решения уравнения можно создать функционал и его вариацию приравнять к нулю. Таким методом в первую очередь мы найдем состояние с наименьшей энергией, то есть основное состояние. Если нужны более высокие состояния, то помимо условия $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ нужно потребовать ортогональность тех состояний, которые мы ищем, тому основному состоянию, которое мы уже нашли.

Понятно, что абсолютно точно такую методику реализовать достаточно трудно, поэтому о функциях делаются какие-то предположения. Приближение в данном методе заключается в том, что выбирается некий класс функций. Выше мы предположили только то, что это квадратично интегрируемые функции. Можно задать функцию параметрически, то есть посчитать, что функция зависит от каких-то параметров $\psi(\xi_1, \xi_2, \alpha, \beta, \gamma)$, в этом случае получим уравнения:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = 0, \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \gamma} = 0 \quad (23.35)$$

и найдем некие оптимальные параметры, которые на данном классе функций дадут наиболее приближенный к истине ответ. Если мы, например, выбрали плохой класс функции или очень маленький, то, конечно, мы получим в целом плохое решение, но оно будет самым лучшим на выбранном классе функций.

Пример применения вариационного метода

Получим вариационным методом основное состояние гелиоподобного иона. Выберем следующий класс функций:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_2) \quad (23.36)$$

Z_{eff} выступает в качестве неизвестного параметра. Мы хотим в рамках вариационного метода найти величину Z_{eff} , которая даст самый лучший ответ на классе выбранных функций. Вероятно, полученный ответ будет хуже, чем в приближении самосогласованного поля, потому что класс функций (23.36) более узкий, чем те состояния, которые можно выбрать для реализации самосогласованного приближения. Тем не менее, составим соответствующий функционал:

$$\mathcal{F} = \langle \varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_2) | \hat{H} | \varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1)\varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_2) \rangle - \lambda \quad (23.37)$$

Усредним, во-первых, кинетическую энергию одного электрона:

$$\langle \frac{\hat{p}_1^2}{2m} \rangle = \langle \varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1) | \frac{\hat{p}_1^2}{2m} | \varphi_{1s}^{Z_{eff}}(\vec{r}_1) \rangle \quad (23.38)$$

Мы знаем, что для таких водородоподобных волновых функций энергия равна

$$E_n = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} = \langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle + \langle U \rangle, \quad (23.39)$$

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle \Rightarrow \quad (23.40)$$

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle = -E_n \quad (23.41)$$

Для состояния 1s получим

$$\langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle = -E_1 = Z^2 Ry, \quad (23.42)$$

$$\langle U \rangle = -2Z^2 Ry \quad (23.43)$$

Таким образом, усредняя кинетическую энергию для первого и второго электронов, получим: $Z_{eff}^2 Ry \cdot 2$. Оператор потенциальной энергии представим в виде произведения $\frac{Z}{Z_{eff}} \frac{Z_{eff} e^2}{r}$. Усредним энергию межэлектронного взаимодействия:

$$\langle \varphi_{1s} | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_{1s} \rangle = \frac{5}{4} Z Ry \quad (23.44)$$

Подставим все в (23.37):

$$\mathcal{F} = Z_{eff}^2 Ry \cdot 2 - \frac{Z}{Z_{eff}} \langle \frac{Z_{eff} e^2}{r} \rangle + \frac{5}{4} Z_{eff} Ry - \lambda \Rightarrow \quad (23.45)$$

$$\mathcal{F} = 2Z_{eff}^2 Ry - 2Z_{eff}^2 \frac{Z}{Z_{eff}} Ry \cdot 2 + \frac{5}{4} Z_{eff} Ry - \lambda \quad (23.46)$$

Приравняем к нулю вариацию (23.45) и получим:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Z_{eff}} = \left(4Z_{eff} - 4Z + \frac{5}{4} \right) Ry = 0 \Rightarrow \quad (23.47)$$

$$Z_{eff} = Z - \frac{5}{16} \quad (23.48)$$

Энергия в данном случае будет равна

$$E = -2Z_{eff}^2 Ry \quad (23.49)$$

Пример для более широкого класса функций

Будем решать ту же задачу, но теперь выберем более широкий класс функций в виде:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) \quad (23.50)$$

Составим соответствующий функционал:

$$\mathcal{F} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle = \langle uv | \hat{H} | uv \rangle - \lambda \langle uv | uv \rangle \quad (23.51)$$

Варьируем функционал по функции:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= \langle \delta u \cdot v | \hat{H} | uv \rangle + \langle \delta v \cdot u | \hat{H} | uv \rangle - \lambda \langle u \delta v | uv \rangle - \lambda \langle \delta u \cdot v | uv \rangle + h.c. \\ &= \langle \delta u | \langle v | \hat{H} | v \rangle u - \lambda u \rangle - \langle \delta v | \langle u | \hat{H} | u \rangle v - \lambda v \rangle + h.c. = 0 \Rightarrow \end{aligned} \quad (23.52)$$

$$\langle v | \hat{H} | v \rangle u - \lambda u = 0, \langle u | \hat{H} | u \rangle v - \lambda v = 0 \Rightarrow \quad (23.53)$$

$$\left(\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} \right) u - \tilde{\lambda} u + \langle v | \frac{e^2}{r_{12}} | v \rangle u = 0, \quad (23.54)$$

$$\left(\frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} \right) v - \tilde{\lambda} v + \langle u | \frac{e^2}{r_{12}} | u \rangle v = 0 \quad (23.55)$$

Перепишем полученные уравнения в более удобном виде:

$$\left[\frac{\hat{p}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} + \langle v | \frac{e^2}{r_{12}} | v \rangle \right] u = \tilde{\lambda} u, \quad (23.56)$$

$$\left[\frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_2} + \langle u | \frac{e^2}{r_{12}} | u \rangle \right] v = \tilde{\lambda} v \quad (23.57)$$

Мы получили уравнения самосогласованного поля, то есть уравнения в приближении Хартри. Это означает, что приближение самосогласованного поля является наилучшим решением на классе факторизованных функций.

Чтобы получить более точное решение нужно выбрать класс функции, которые не представимы в виде произведения одночастичных функций:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq u(\vec{r}_1)v(\vec{r}_2) \quad (23.58)$$

С одной стороны, достаточно сложно будет физически трактовать результаты, которые получатся при таком рассмотрении, с другой стороны, класс функций значительно

расширяется. Можно воспользоваться параметризацией функции, в частности, для основного состояния:

$$\psi_{\text{осн.сост.}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-S/2} \sum C_{ij}^{2k} s^i u^j t^{2k}, \quad (23.59)$$

где

$$s = r_1 + r_2, \quad (23.60)$$

$$u = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|, \quad (23.61)$$

$$t = r_1 - r_2 \quad (23.62)$$

Коэффициенты C_{ij}^{2k} неизвестны, далее решается задача на оптимизацию по этим коэффициентам.

Лекция 24. Матрица плотности

Введение

Запишем волновую функцию для некоторой двухчастной системы:

$$\psi(\xi, q) = \alpha\varphi_1(\xi)\phi_1(q) + \beta\varphi_2(\xi)\phi_2(q), \quad (24.1)$$

где α и β – амплитуды вероятностей соответствующих двухчастичных состояний, φ_i и ϕ_i – стационарные состояния для каждой из систем. Плотность вероятности вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \rho(\xi, q) &= |\psi(\xi, q)|^2 = \psi\psi^* = (\alpha\varphi_1\phi_1 + \beta\varphi_2\phi_2 e^{i\theta})(\alpha^*\varphi_1^*\phi_1^* + \beta^*\varphi_2^*\phi_2^* e^{-i\theta}) \\ &= |\alpha|^2|\varphi_1|^2|\phi_1|^2 + |\beta|^2|\varphi_2|^2|\phi_2|^2 + \beta\alpha^*\varphi_2\varphi_1^*\phi_2\phi_1^* e^{i\theta} \\ &\quad + \beta^*\alpha\varphi_2^*\varphi_1\phi_2^*\phi_1 e^{-i\theta} \end{aligned} \quad (24.2)$$

Плотность вероятности для первой подсистемы:

$$\rho_1(\xi) = \int \rho(\xi, q) dq = |\alpha|^2|\varphi_1|^2 + |\beta|^2|\varphi_2|^2 \quad (24.3)$$

Таким образом, с вероятностью $|\alpha|^2$ систему можно найти в состоянии φ_1 и с вероятностью $|\beta|^2$ в состоянии φ_2 . Такой результат, который представляет собой не когерентную сумму плотностей вероятностей для каждого из состояний, оказывается, невозможно получить никакой волновой функцией первой подсистемы. Если мы возьмем волновую функцию первой подсистемы в виде

$$\psi_1(\xi) = \alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2, \quad (24.4)$$

то плотность вероятности будет содержать добавку:

$$\rho_1(\xi) = |\alpha|^2|\varphi_1|^2 + |\beta|^2|\varphi_2|^2 + 2\text{Re}(\alpha\beta^*\varphi_1\varphi_2^*) \quad (24.5)$$

На самом деле, формула (24.4) задает когерентную суперпозицию. Мы можем сделать вывод, что существуют состояния, которые не описываются волновой функцией, они описываются матрицей плотности.

Матричное представление

Итак, у нас было две подсистемы, и суммарная двухчастичная волновая функция не факторизовалась на произведение волновых функций одной подсистемы и второй. В этом случае, если мы следим только за одной подсистемой, получаются такие хитрые состояния, которые не описываются волновыми функциями.

Мы уже имеем опыт работы с матрицами, мы вводили оператор спина в матричном виде:

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}, \quad (24.6)$$

оператор проекции спина:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (24.7)$$

Собственными для такого оператора являются функции:

$$|\uparrow\rangle = |\chi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (24.8)$$

$$|\downarrow\rangle = |\chi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (24.9)$$

Оператор \hat{S}_z имеет размерность 2×2 , так как квантовое число проекции спина принимает два значения:

$$S_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2} \quad (24.10)$$

Рассмотрим для примера орбитальный момент, который принимает значения

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{\mathcal{L}(\mathcal{L} + 1)} \quad (24.11)$$

Пусть $\mathcal{L} = 1$, тогда $M_{\mathcal{L}} = -1, 0, +1$. Состояние с конкретными значениями $\mathcal{L} = 1$ и $M_{\mathcal{L}} = 0$ представляет собой сферическую функцию:

$$|\mathcal{L} = 1, M_{\mathcal{L}} = 0\rangle = y_{\mathcal{L}}^{M_{\mathcal{L}}} = y_1^0 \quad (24.12)$$

Поскольку проекций, вообще говоря, три, то всего три состояния y_1^0, y_1^{-1}, y_1^1 :

$$y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (24.13)$$

$$y_1^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (24.14)$$

Допустим, что нас интересует именно класс состояний с $\mathcal{L} = 1$, $M_{\mathcal{L}} = -1, 0, +1$. Каждому из трех состояний поставим в соответствие столбец:

$$y_1^0 \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (24.15)$$

$$y_1^1 \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (24.16)$$

$$y_1^{-1} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (24.17)$$

Таким образом, мы собственным функциям в координатном представлении (24.13) и (24.14) поставили в соответствие некий базис $|\chi_i\rangle$. Соответственно, их операторы мы теперь можем описывать в матричном виде:

$$\hat{\mathcal{L}}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (24.18)$$

$$\hat{\mathcal{L}}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (24.19)$$

До этого мы в основном работали в координатном представлении, но, на самом деле, для каждого оператора можно организовать его представление в матричном виде.

Представление матрицы в виде суммы

Рассмотрим базис, состоящий из двух состояний:

$$|\chi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |\chi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (24.20)$$

Пусть есть некоторый оператор, заданный в виде матрицы:

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (24.21)$$

$$a_{ij} = \langle \chi_i | \hat{a} | \chi_j \rangle \quad (24.22)$$

Действительно, можем проверить, что для первого элемента выполняется (24.22):

$$a_{11} = \langle \chi_1 | \hat{a} | \chi_1 \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0) \begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \end{pmatrix} = a_{11} \quad (24.23)$$

С другой стороны, матрицу \hat{a} можно представить в виде суммы:

$$\hat{a} = a_{11} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + a_{12} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + a_{21} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + a_{22} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (24.24)$$

Заметим, что

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = |\chi_1\rangle\langle\chi_1| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0), \quad (24.25)$$

тогда

$$\hat{a} = a_{11} |\chi_1\rangle\langle\chi_1| + a_{12} |\chi_1\rangle\langle\chi_2| + a_{21} |\chi_2\rangle\langle\chi_1| + a_{22} |\chi_2\rangle\langle\chi_2| \Rightarrow \quad (24.26)$$

$$\hat{a} = \sum a_{ij} |\chi_i\rangle\langle\chi_j| \quad (24.27)$$

Сумма по всем возможным диагональным членам будет равна единичной матрице:

$$\sum_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i| = |\chi_1\rangle\langle\chi_1| + |\chi_2\rangle\langle\chi_2| = \hat{I} \quad (24.28)$$

Среднее значение в матричном представлении

Пусть у нас есть состояние $|\psi\rangle$, и мы хотим найти среднее значение наблюдаемой величины:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F} \rangle &= \langle \psi | \hat{\mathcal{F}} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{ij} \mathcal{F}_{ij} |\chi_i\rangle\langle\chi_j| | \psi \rangle = \sum_{ij} \mathcal{F}_{ij} \langle \chi_j | \psi \rangle \langle \psi | \chi_i \rangle = \sum_{ij} \mathcal{F}_{ij} \rho_{ji} = \sum_{ij} \rho_{ji} \mathcal{F}_{ij} \\ &= \sum_j \sum_i \langle \chi_j | \rho | \chi_i \rangle \langle \chi_i | \hat{\mathcal{F}} | \chi_j \rangle = \sum_j \langle \chi_j | \hat{\rho} \hat{\mathcal{F}} | \chi_j \rangle = Sp(\hat{\rho} \hat{\mathcal{F}}), \end{aligned} \quad (24.29)$$

где

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (24.30)$$

$$\rho_{ji} = \langle \chi_j | \rho | \chi_i \rangle, \quad (24.31)$$

$$\mathcal{F}_{ij} = \langle \chi_i | \hat{\mathcal{F}} | \chi_j \rangle \quad (24.32)$$

Матрица ρ является матрицей плотности для чистого состояния.

Матрица плотности для чистого состояния

Чистое состояние – это состояние, которое характеризуется волновой функцией $|\psi\rangle$. Матрица плотности для чистого состояния:

$$\rho_{\text{чист}} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (24.33)$$

Разложим наше состояние по базису:

$$|\psi\rangle = C_1|\chi_1\rangle + C_2|\chi_2\rangle \quad (24.34)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho_{\text{чист}} &= (C_1|\chi_1\rangle + C_2|\chi_2\rangle)(C_1^*\langle\chi_1| + C_2^*\langle\chi_2|) \\ &= |C_1|^2|\chi_1\rangle\langle\chi_1| + C_1C_2^*|\chi_1\rangle\langle\chi_2| + C_2C_1^*|\chi_2\rangle\langle\chi_1| + |C_2|^2|\chi_2\rangle\langle\chi_2| \\ &= \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (24.35)$$

Матрица плотности чистого состояния обладает следующими свойствами:

- 1) $\rho_{nn} \geq 0$
- 2) $Sp(\rho) = 1$
- 3) $\rho_{ij} = \rho_{ji}^*$
- 4) $\rho^2 = \rho$
- 5) $Sp(\rho^2) = 1$
- 6) $\hat{\rho}|\phi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle$

Надо заметить, что на месте диагональных элементов матрицы (24.35) стоят вероятности обнаружить нашу систему в состояниях $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$, а на не диагональных элементах стоят перекрестные амплитуды, которые показывают, что была задана когерентная суперпозиция (24.34).

Давайте проверим, что четвертое свойство, действительно, выполняется:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{чист}}^2 &= \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} |C_1|^2(|C_1|^2 + |C_2|^2) & C_1C_2^*(|C_1|^2 + |C_2|^2) \\ C_2C_1^*(|C_1|^2 + |C_2|^2) & |C_2|^2(|C_1|^2 + |C_2|^2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (24.36)$$

Матрица плотности для смешанного состояния

Смешанные состояния не описываются волновой функцией. Выделим фазы в матрице плотности:

$$\rho = \begin{pmatrix} |C_1|^2 & |C_1C_2|e^{i\theta} \\ |C_1C_2|e^{-i\theta} & |C_2|^2 \end{pmatrix} \quad (24.37)$$

Предположим, что в силу некоторых воздействий, в частности, релаксационных процессов, происходит усреднение по фазам, то есть не диагональные элементы исчезают, в результате, возникнет новая матрица плотности, которая описывает смешанное состояние:

$$\rho_{\text{смеш}} = \begin{pmatrix} |C_1|^2 & 0 \\ 0 & |C_2|^2 \end{pmatrix} \neq |\phi\rangle\langle\phi| \quad (24.38)$$

Можем записать, что

$$\begin{aligned} \rho_{\text{смеш}} &= \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix} = W_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + W_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = W_1 |\chi_1\rangle\langle\chi_1| + W_2 |\chi_2\rangle\langle\chi_2| \\ &= W_1 \rho_{|\chi_1\rangle} + W_2 \rho_{|\chi_2\rangle}, \end{aligned} \quad (24.39)$$

где W_1, W_2 – вероятности найти систему в чистых состояниях $|\chi_1\rangle$ и $|\chi_2\rangle$. Матрица плотности смешанного состояния представляет собой не когерентную сумму.

Возможна другая трактовка, пусть у нас есть N систем, N_1 из них занимают первое состояние $|\chi_1\rangle$, а N_2 занимают второе состояние $|\chi_2\rangle$. Тогда вероятность первого состояния равна $W_1 = N_1/N$, вероятность второго состояния, соответственно, $W_2 = N_2/N$.

Важно понять, откуда происходят смешанные состояния. Например, возможна ситуация, когда изначально был задан набор состояний, и атом был заселен когерентно, но в течение какого-то времени атом взаимодействует с термостатом, и оказывается, что информация о фазах амплитуд исчезла, и тогда единственное, что нам известно – это вероятности заселения данных состояний.

Свойства матрицы плотности смешанного состояния:

- 1) $\rho_{nn} \geq 0$
- 2) $Sp(\rho) = 1$
- 3) $\rho_{ij} = \rho_{ji}^*$
- 4) $\langle \mathcal{F} \rangle = Sp(\hat{\rho}_{\text{смеш}} \hat{\mathcal{F}})$
- 5) $\rho^2 \neq \rho$
- 6) $Sp(\rho^2) < 1$

Докажем свойства 5 и 6:

$$\rho^2 = \begin{pmatrix} W_1^2 & 0 \\ 0 & W_2^2 \end{pmatrix} \quad (24.40)$$

Мы знаем, что

$$W_1 + W_2 = 1 \Rightarrow \quad (24.41)$$

$$(W_1 + W_2)^2 = 1 = W_1^2 + W_2^2 + 2W_1W_2 \Rightarrow \quad (24.42)$$

$$W_1^2 + W_2^2 < 1 \Rightarrow \quad (24.43)$$

$$Sp(\rho^2) < 1 \quad (24.44)$$

Возможно смешанное состояние, матрица плотности которого содержит не диагональные элементы:

$$\rho = \begin{pmatrix} W_1 & \rho_{12} \\ \rho_{21} & W_2 \end{pmatrix} \quad (24.46)$$

Для того, чтобы проверить, что матрица (24.46) описывает смешанное состояние, нужно проверить выполнение условия (24.44).

След матрицы ρ^2 можно использовать как критерий чистоты состояния. Введем характеристику чистоты состояния:

$$P_{\text{чистота}}^{\text{сост}} = Sp(\rho^2) \quad (24.47)$$

Максимально смешанным является состояние, у которого не диагональные элементы равны нулю, например:

$$\rho_{\text{смеш}}^{\text{max}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (24.48)$$

Для такого максимально смешанного состояния вычислим $P_{\text{чистота}}^{\text{сост}}$:

$$\rho_{\text{смеш}}^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (24.49)$$

$$Sp(\rho_{\text{смеш}}^2) = \frac{1}{2} \quad (24.50)$$

Итак, чистому состоянию соответствует чистота $P_{\text{max}} = 1$, а максимально смешанному $P_{\text{min}} = \frac{1}{2}$. Для примера, рассмотрим промежуточную матрицу:

$$\rho_{\text{смеш}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (24.51)$$

$$\rho_{\text{смеш}}^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} + \frac{1}{9} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{4} + \frac{1}{9} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (24.52)$$

$$Sp(\rho_{\text{смеш}}^2) = \frac{1}{2} + \frac{2}{9} \quad (24.53)$$

Задача динамики

Для описания динамики смешанного состояния или системы, которая, так или иначе, когда-то придет в смешанное состояние, нужно использовать следующее уравнение:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\hat{H}, \rho(t)] \\ \rho(t = t_0) = \rho_0 \end{cases} \quad (24.54)$$

Если гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{R}, \quad (24.55)$$

где \hat{R} – оператор релаксации, то мы не сможем решать данное уравнение на уровне волновой функции.

Матрица плотности координатного представления

Для чистого состояния в координатном представлении матрица плотности имеет вид:

$$\rho(x, \tilde{x}) = \psi(x)\psi^*(\tilde{x}) \quad (24.56)$$

Если мы возьмем второй аргумент равным первому, то получим плотность вероятности координатного распределения:

$$\rho(x, \tilde{x} = x) = \rho(x) \quad (24.57)$$

Соответственно, для смешанного состояния в координатном представлении матрица плотности имеет вид:

$$\rho_{\text{смеш}}(x, \tilde{x}) = \sum_{ij} \rho_{ij} \chi_i(x) \chi_j^*(\tilde{x}) \quad (24.58)$$

В предельном случае в, так называемом, термодинамически равновесном состоянии плотность вероятности координатного распределения имеет вид:

$$\rho_{\text{смеш}}^{\text{тд равн}} = \sum_i \rho_{ii} \chi_i(x) \chi_i^*(\tilde{x}) = \rho_{11} |\chi_1(x)|^2 + \rho_{22} |\chi_2(\tilde{x})|^2 \quad (24.59)$$

Перепутанные состояния

Для примера рассмотрим двухчастичную функцию вида:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle) \quad (24.60)$$

Видно, что такое состояние невозможно представить как произведение функции одного электрона на функцию другого электрона. То есть существует некий класс функций, для которых состояние не факторизуется:

$$\psi(\xi_1, \xi_2) \neq \phi(\xi_1)\phi(\xi_2) \quad (24.61)$$

Данное свойство называется перепутанностью.

Видно, что если бы состояния не были перепутаны, т.е.

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \phi(\xi_1)\phi(\xi_2), \quad (24.62)$$

то можно построить матрицу плотности полного состояния $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ и затем, усредняя по координатам второй подсистемы, выделить редуцированную матрицу плотности ρ_{red} , которая характеризует только первую подсистему:

$$\rho_{red} = |\phi\rangle\langle\phi| \quad (24.63)$$

Редуцированная матрица в данном случае соответствует чистому состоянию. Если же состояния перепутаны, и функция не факторизована, то полную матрицу можно построить так же $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$, а редуцированная матрица уже будет соответствовать смешанному состоянию. Чем более смешанным будет это состояние, тем более перепутано было исходное состояние. Вводится параметр Шмидта, который показывает, насколько состояние перепутано:

$$\left(Sp(\rho_{red}^2) \right)^{-1} = K \quad (24.64)$$

У нас есть четыре состояния:

$$|\chi_{11}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, |\chi_{12}\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle, |\chi_{21}\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle, |\chi_{22}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (24.65)$$

Запишем суммарную матрицу плотности полного состояния:

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \frac{1}{2}(|\chi_{11}\rangle|\chi_{22}\rangle - |\chi_{21}\rangle|\chi_{12}\rangle)(\langle\chi_{11}| \langle\chi_{22}| - \langle\chi_{21}| \langle\chi_{12}|) \quad (24.66)$$

Не равны нулю будут следующие элементы:

$$\rho_{12}^{12} = \frac{1}{2}, \rho_{21}^{21} = \frac{1}{2}, \rho_{12}^{21} = -\frac{1}{2}, \rho_{21}^{12} = -\frac{1}{2} \quad (24.67)$$

Запишем редуцированную матрицу плотности:

$$(\rho_{red})_{ij} = \sum_k \rho_{ik}^{jk} \quad (24.68)$$

Не равны нулю будут следующие элементы:

$$(\rho_{red})_{11} = \rho_{12}^{12} = \frac{1}{2}, (\rho_{red})_{22} = \rho_{21}^{21} = \frac{1}{2} \Rightarrow \quad (24.69)$$

$$\rho_{red} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (24.70)$$

$$\rho_{red}^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad (24.71)$$

$$\left(\text{Sp}(\rho_{red}^2)\right)^{-1} = K = 2 \quad (24.72)$$

Полученная редуцированная матрица является максимально смешанной. Таким образом, максимально смешанные состояния возникают из сильно перепутанных двухчастных состояний.

Лекция 25. Взаимодействие атома с переменным электромагнитным полем. Золотое правило Ферми

Гамильтониан взаимодействия атомной системы с электромагнитным полем

Гамильтониан взаимодействия одноэлектронного атома с электромагнитным полем имеет вид:

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

$$= \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}(\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p}) + \frac{e^2}{2m^2c^2}\vec{A}^2 + e\varphi(\vec{r}, t) + \hat{U} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{вз}}, \quad (25.1)$$

где \hat{H}_0 – гамильтониан атома, $\hat{V}_{\text{вз}}$ – оператор взаимодействия с полем. Можно также учесть, что коммутатор

$$[\vec{p}, \vec{A}(\vec{r}, t)] = \frac{\hbar}{i} \text{div}\vec{A} \quad (25.2)$$

Значит, можно выбрать кулоновскую калибровку, в которой

$$\begin{aligned} \text{div}\vec{A} &= 0, \\ \varphi(\vec{r}, t) &= 0 \end{aligned} \quad (25.3)$$

Оператор взаимодействия с полем в кулоновской калибровке имеет простой вид:

$$\hat{V}_{\text{вз}} \Big|_{\text{кул. калибр.}} = -\frac{e}{mc}\vec{A}(\vec{r}, t)\hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m^2c^2}\vec{A}^2 \quad (25.4)$$

Рассмотрим наиболее простой случай, когда поле задано в виде плоской монохроматической волны:

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \text{Re}\left(e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}\right) \quad (25.5)$$

Надо понимать, что на размере атома или области локализации электрона в атоме, который имеет порядок Борковского радиуса $r_{\text{хар}} \sim a_0$, выполняется $kr \ll 1$, действительно,

$$ka_0 = \frac{2\pi}{\lambda}a_0 \sim 10^{-3} \ll 1 \quad (25.6)$$

Поэтому экспоненту, которая характеризует пространственную зависимость нашего поля $\vec{\mathcal{E}}$ можно разложить по параметру $kr = \frac{a}{\lambda} \ll 1$:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} \sim 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{(i\vec{k}\vec{r})^2}{2!} + \dots \quad (25.7)$$

В нулевом порядке мы можем учесть только первый член разложения (25.7). Тогда пространственная зависимость поля исчезает, и также исчезает пространственная зависимость векторного потенциала, так как в кулоновской калибровке при $\varphi = 0$ имеем

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (25.8)$$

Следовательно, магнитное поле в таком приближении будет равно нулю:

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} = 0 \quad (25.9)$$

Дипольное приближение

Итак, если мы учитываем только первый член разложения (25.7), то мы рассматриваем, так называемое дипольное приближение, в котором

$$ka = \frac{\omega}{c} a = \frac{2\pi a}{T_{\omega} c} \sim \frac{v}{c} \ll 1, \quad (25.10)$$

$$\vec{A} = \vec{A}(t), \quad (25.11)$$

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t, \quad (25.12)$$

$$\vec{H} \equiv 0 \quad (25.13)$$

В рамках такого приближения задача существенно упрощается. Динамика электрона в атоме описывается нестационарным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{pA}}{\partial t} = \left[\frac{\left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(t) \right)^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi_{pA} \quad (25.14)$$

Такая запись уравнения Шредингера является записью в -калибровке. Если выполнить некоторое унитарное преобразование:

$$\psi_{pA} = \hat{S} \psi_{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}} = e^{\frac{ie}{\hbar c} \vec{A}\vec{r}} \psi_{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}}, \quad (25.15)$$

и подставить полученную функцию в (25.14), то получим уравнение для функции $\psi_{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}}$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}}}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) - (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}) \right] \psi_{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}}, \quad (25.16)$$

где

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) = \hat{H}_0, \quad (25.17)$$

$$\hat{V}_{\text{вз}}^{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}}) \quad (25.18)$$

Такой переход от уравнения в -калибровке к уравнению в $\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$ -калибровке возможен только в дипольном приближении. Далее мы будем описывать взаимодействие нашего электрона в атоме с электромагнитным полем в рамках нестационарного уравнения Шредингера в дипольном приближении и в $\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$ -калибровке.

Постановка задачи

Будем решать нестационарное уравнение Шредингера:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) - \vec{d}\vec{\mathcal{E}} \right) \psi, \\ \psi|_{t_{in}} = \varphi_{n_0} \end{cases} \quad (25.19)$$

в котором поле не зависит от пространственных координат:

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t \quad (25.20)$$

Мы считаем, что в начальный момент времени t_{in} , когда поле только включалось, атом находился в некотором стационарном состоянии φ_{n_0} . Пусть нам известны волновые функции стационарных состояний и соответствующие энергии в отсутствие поля:

$$\hat{H}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (25.21)$$

Решение задачи (25.19) представимо в виде разложения по базису стационарных состояний:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (25.22)$$

Похожий вид функции мы использовали для анализа динамики систем в случае, когда гамильтониан не зависит от времени. Но в данном случае у нас есть взаимодействие $\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$, которое завязано на изменяющееся во времени поле (25.20). Теперь амплитуды $C_n(t)$ будут зависеть от времени, а значит, и вероятности тоже будут зависеть от времени:

$$W_n = |C_n(t)|^2 = W_n(t) \quad (25.23)$$

Это приведет к тому, что с течением времени возникнет ненулевая вероятность обнаружить электрон в состояниях, которые изначально не были заселены. Возникают переходы из изначально заселенных состояний под действием электромагнитного поля. Подставим (25.22) в (25.19):

$$\begin{aligned} & i\hbar \sum_n \dot{C}_n \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_n C_n \varphi_n E_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= \sum_n C_n \varphi_n E_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_n C_n (-\vec{d}\vec{\mathcal{E}}(t)) \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \Rightarrow \end{aligned} \quad (25.24)$$

$$i\hbar \sum_{\tilde{n}} \dot{C}_{\tilde{n}} \varphi_{\tilde{n}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{n}} t} = - \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}} (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}) \varphi_{\tilde{n}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{n}} t} \quad (25.25)$$

Мы получили систему, вообще говоря, бесконечного числа уравнений по всем возможным значениям номеров \tilde{n} . Чтобы избавиться от пространственных переменных, умножим уравнение на комплексно сопряженную волновую функцию стационарного состояния с некоторым номером n и проинтегрируем по пространственным переменным:

$$i\hbar \sum_{\tilde{n}} \dot{C}_{\tilde{n}} \langle \varphi_n | \varphi_{\tilde{n}} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{n}} t} = - \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}} \langle \varphi_n | \vec{d}\vec{\mathcal{E}} | \varphi_{\tilde{n}} \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{n}} t} \quad (25.26)$$

где

$$\langle \varphi_n | \varphi_{\tilde{n}} \rangle = \delta_{n\tilde{n}}, \quad (25.27)$$

$$\langle \varphi_n | \vec{d}\vec{\mathcal{E}} | \varphi_{\tilde{n}} \rangle = \left(\vec{d}\vec{\mathcal{E}} \right)_{n\tilde{n}} \quad (25.28)$$

Продолжим вычисления:

$$i\hbar \dot{C}_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = - \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}} \left(\vec{d}\vec{\mathcal{E}} \right)_{n\tilde{n}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\tilde{n}} t} \Rightarrow \quad (25.29)$$

$$i\hbar \dot{C}_n = - \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}} \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{n\tilde{n}} \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{\tilde{n}} - \hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{\tilde{n}} + \hbar\omega)t} \right) \quad (25.30)$$

Физический смысл системы (25.30) заключается в том, что амплитуда вероятности состояния с номером n изменяется с течением времени под действием поля. Мы можем произвести усреднение по высокочастотным осцилляциям, тогда быстро осциллирующее слагаемое не даст вклад в решение. Это означает, что наибольший вклад в решение дают ситуации, когда показатель экспоненты близок к нулю, т.е.

$$E_n \sim E_{\tilde{n}} \pm \hbar\omega \quad (25.31)$$

В процессе воздействия поля возникает поглощение или спускание кванта поля.

Нестационарная теория возмущений

Далее мы рассмотрим приближенное решение полученной системы уравнений в рамках нестационарной теории возмущений. Будем считать малым матричный элемент $\left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{n\tilde{n}}$, отвечающий за взаимодействие с полем. В этом случае амплитуду $C_n(t)$ можно разложить в ряд по этому параметру:

$$C_n(t) = C_n^{(0)}(t) + C_n^{(1)}(t) \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{n\tilde{n}} + C_n^{(2)}(t) \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{n\tilde{n}}^2 + \dots \quad (25.32)$$

Подставим разложение (25.32) в (25.30) и приравняем слагаемые одинакового порядка малости:

$$i\hbar \dot{C}_n^{(0)} = 0 \Rightarrow C_n^{(0)} = const = C_n|_{t=t_{in}} = \delta_{nn_0}, \quad (25.33)$$

$$i\hbar \dot{C}_n^{(1)} = - \sum_{\tilde{n}} C_{\tilde{n}}^{(0)} \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{n\tilde{n}} \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{\tilde{n}} - \hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{\tilde{n}} + \hbar\omega)t} \right) \Rightarrow \quad (25.34)$$

$$i\hbar \dot{C}_n^{(1)} = - \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n_0} + \hbar\omega)t} \right), \quad (25.35)$$

где $C_{\tilde{n}}^{(0)} = \delta_{\tilde{n}n_0}$. В начальный момент времени заселено состояние с номером n_0 . Далее под действием поля происходит либо поглощение, либо испускание кванта. Амплитуда вероятности n -го состояния изменяется с течением времени под действием поля за счет процессов поглощения и испускания фотонов. Для упрощения далее будем рассматривать только поглощение, поэтому оставим только одну экспоненту в (25.35).

Золотое правило Ферми

Мы хотим найти вероятность заселения уровня с номером n :

$$W_n(t) = |C_n(t)|^2 \quad (25.36)$$

Поскольку поле действует постоянно, то хочется либо увидеть, что будет в конце воздействия, либо рассматривать вероятность перехода в единицу времени. Вероятность перехода в единицу времени из состояния с номером n_0 в состояние с номером n в первом порядке теории возмущений:

$$\dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)}(t) = \frac{d|C_n(t \rightarrow \infty)|^2}{dt} = \frac{|C_n(t \rightarrow \infty)|^2}{T} \quad (25.37)$$

Нам необходимо проинтегрировать уравнение (25.35) от момента начала воздействия поля $t = -\infty$ до очень большого момента времени $t = \infty$:

$$i\hbar \dot{C}_n^{(1)} = - \left(\frac{d\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega)t} \Rightarrow \quad (25.38)$$

$$C_n^{(1)}(t \rightarrow \infty) = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{d\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} 2\pi\hbar\delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) \quad (25.39)$$

где мы использовали

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iat} dt = 2\pi\delta(a) \quad (25.40)$$

Возведем в квадрат (25.39):

$$|C_n^{(1)}(t \rightarrow \infty)|^2 = 4\pi^2 \left| \left(\frac{d\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} \right|^2 \delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega)\delta(0) \quad (25.41)$$

Из (25.40) получим

$$2\pi\hbar\delta(0) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}0t} dt = T \quad (25.42)$$

В результате получим формулу для вероятности перехода в единицу времени, известную как *золотое правило Ферми*:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)}(t) &= 4\pi^2 \left| \left(\frac{d\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} \right|^2 \frac{T}{2\pi\hbar \cdot T} \delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left(\frac{d\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} \right|^2 \delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (25.43)$$

Аналогичные результаты можно получить и в высших порядках нестационарной теории возмущений.

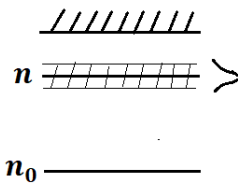


Рис. 25.1. Переход при $\Delta E_n \gg \Delta\omega$.

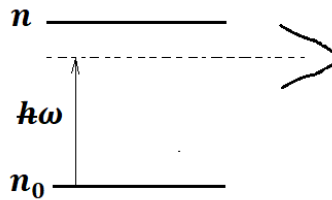


Рис. 25.2. Переход при $\Delta E_n \ll \Delta\omega$.

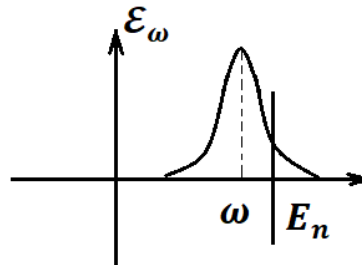


Рис. 25.3. Спектральное распределение излучения.

Для того, чтобы получить численное значение вероятности в единицу времени, размерность которой единица в секунду, нужно проинтегрировать по континууму состояний. Оказывается, возможна ситуация, когда состояние с номером n имеет не только энергию стационарного состояния E_n , а целый набор энергий, т.е. у состояния возникает ширина. Это может быть, например, столкновительное или доплеровское уширение. Существует распределение состояний по энергии, данные состояния образуют континуум. Получается, что нам нужно проинтегрировать по всем состояниям континуума, потому что переход может происходить в любое из них. Возникает два случая, если мы рассматриваем монохроматическое поле с конкретной частотой ω , спектральная ширина $\Delta\omega \rightarrow 0$, то $\Delta E_n \gg \Delta\omega$ (рис. 25.1). Если же энергии уровней известны точно, но лазерное излучение по спектру имеет какую-то достаточно большую ширину, тогда $\Delta E_n \ll \Delta\omega$ (рис. 25.2).

1) $\Delta E_n \gg \Delta\omega$

В данном случае возможны следующие варианты распределения по энергии:

а) гауссово распределение:

$$\rho(E_n) = \rho_0 e^{-(E_n - \bar{E})^2 / 2\sigma^2}, \quad (25.44)$$

б) лоренцево распределение:

$$\rho(E_n) = \rho_0 \frac{\frac{\gamma^2}{4}}{(E_n - \bar{E})^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (25.45)$$

Вероятность перехода в единицу времени в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{погл. из } n_0}^{(1)}(t) &= \int \dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)} dn = \int \dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)} \frac{dn}{dE_n} dE_n = \int \dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)} \rho(E_n) dE_n \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2} \right)_{nn_0} \right|^2 \rho(E_n)_{E_n = E_{n_0} + \hbar\omega} \end{aligned} \quad (25.46)$$

Коэффициент Эйнштейна для вынужденных переходов

2) $\Delta E_n \ll \Delta\omega$

В данном случае вероятность перехода в единицу времени в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} \dot{W}_{\text{погл. из } n_0}^{(1)}(t) &= \int \dot{W}_{n_0 \rightarrow n}^{(1)} d\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\left| (\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{nn_0} \right|^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c}{8\pi} \mathcal{E}_n^2 \frac{8\pi}{c} \frac{1}{\hbar} \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_{n_0}}{\hbar}\right) d\omega \\ &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} \left| (\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{nn_0} \right|^2 I_\omega = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| (\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{nn_0} \right|^2 \rho_\omega \\ &= B_{nn_0} \rho_\omega \Big|_{\omega = \frac{E_n - E_{n_0}}{\hbar}} \end{aligned} \quad (25.47)$$

где $\rho_\omega = \frac{I_\omega}{c}$, $(\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{nn_0}$ – матричный элемент дипольного момента в проекции на направление поля $\vec{\mathcal{E}}$, B_{nn_0} – коэффициент Эйнштейна для вынужденных переходов:

$$B_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| (\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{nn_0} \right|^2 \quad (25.48)$$

Можно заменить матричный элемент дипольного момента средним по всем трем проекциям:

$$B_{if} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\vec{d}_{nn_0}|^2, \quad (25.49)$$

где оператор дипольного момента

$$\vec{d} = e\vec{r} = e(x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z) \Rightarrow \quad (25.50)$$

$$|\vec{d}_{nn_0}|^2 = |x_{nn_0}|^2 + |y_{nn_0}|^2 + |z_{nn_0}|^2 \quad (25.51)$$

Коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов

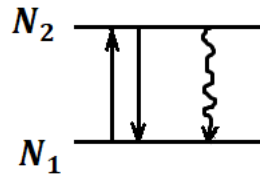


Рис. 25.4. Переходы в двухуровневой системе.

Рассмотрим простую систему из двух уровней с числом атомов N_1 и N_2 . В данной системе под действием поля возможны вынужденные переходы с поглощением снизу вверх, с испусканием сверху вниз, а также спонтанные переходы сверху вниз. Спонтанные переходы происходят в отсутствие внешних воздействий. Возникает динамическое равновесие:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho_\omega - N_2 B_{21} \rho_\omega - N_2 A_{21} = 0 \quad (25.52)$$

В случае равновесного электромагнитного излучения соотношение атомов на верхнем и нижнем уровнях подчиняется распределению Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (25.53)$$

В этом случае спектральная плотность ρ_ω будет иметь вид распределения Планка. Итак,

$$\rho_\omega B_{12} (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) = A_{21} e^{-\hbar\omega/kT} \Rightarrow \quad (25.54)$$

$$\rho_\omega = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{1}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \quad (25.55)$$

Откуда следует, что коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов:

$$A_{if} = B_{if} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} = \frac{4\pi^2 \hbar\omega^3}{3\hbar^2 \pi^2 c^3} |\vec{d}_{if}|^2 = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2, \quad (25.56)$$

где

$$B_{if} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (25.57)$$

Лекция 26. Правила отбора

Вступление

На прошлой лекции мы рассматривали нестационарную теорию возмущений и в рамках дипольного приближения получили выражения для коэффициентов Эйнштейна для вынужденных и спонтанных переходов. Коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (26.1)$$

Коэффициент Эйнштейна для вынужденных переходов:

$$B_{if} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (26.2)$$

В обоих случаях коэффициенты, которые характеризуют вероятность в единицу времени, определяются матричным элементом оператора дипольного момента между начальным и конечным состояниями электрона в атоме. Если $\vec{d}_{if} = 0$, это означает, что такой переход не идет, и его вероятность равна нулю. В случае спонтанных переходов есть дополнительный фактор ω^3 , который может существенно уменьшить вероятность, если рассматривается переход между состояниями, близкими по энергии. Тем не менее, основным фактором, диктующим правила отбора, является матричный элемент дипольного момента, он определяет, какие переходы будут разрешены, а какие запрещены в дипольном приближении. На самом деле, если в дипольном приближении вероятность перехода равна нулю, это еще не значит, что переход вообще не идет, его вероятность может быть не равна нулю в высших порядках теории возмущений.

Правила отбора для одноэлектронной системы

Для простоты рассмотрим одноэлектронную систему, т.е. водородоподобный ион. Волновая функция начального состояния может быть записана в виде произведения радиальной и сферической функций:

$$\psi_i = R_{n_0 l_0} \mathcal{Y}_{l_0}^{m_0} \quad (26.3)$$

Аналогично, волновая функция конечного состояния:

$$\psi_f = R_{n_l} \mathcal{Y}_l^m \quad (26.4)$$

Оператор квадрата дипольного момента:

$$|\vec{d}_{if}|^2 = (|x_{if}|^2 + |y_{if}|^2 + |z_{if}|^2) e^2 \quad (26.5)$$

В случае водородоподобного иона удобно перейти в сферическую систему координат:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (26.6)$$

Рассмотрим матричный элемент:

$$z_{if} = \langle R_{n_l} \mathcal{Y}_l^m | r \cos \theta | R_{n_0 l_0} \mathcal{Y}_{l_0}^{m_0} \rangle$$

$$= \langle R_{nl} | r | R_{n_0 l_0} \rangle \langle \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) | \cos \theta | \mathcal{P}_{l_0}^{m_0}(\cos \theta) \rangle \int_0^{2\pi} e^{i(m_0-m)\varphi} d\varphi, \quad (26.7)$$

где

$$y_l^m = \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (26.8)$$

Возникает правило отбора по квантовому числу z-проекции орбитального момента:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_0-m)\varphi} d\varphi \neq 0 \Rightarrow \quad (26.9)$$

$$m = m_0, \quad \boxed{\Delta m = 0} \quad (26.10)$$

Известно, что для присоединенных полиномов Лежандра справедливо разложение:

$$\cos \theta \mathcal{P}_{l_0}^{m_0} = \alpha_{l_0+1}^{m_0} \mathcal{P}_{l_0+1}^{m_0} + \alpha_{l_0-1}^{m_0} \mathcal{P}_{l_0-1}^{m_0}, \quad (26.11)$$

где $\alpha_{l_0+1}^{m_0}, \alpha_{l_0-1}^{m_0}$ – некоторые константы. С учетом (26.10) подставим (26.11) в (26.7) и получим правило отбора по орбитальному квантовому числу:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{P}_l^m | \cos \theta | \mathcal{P}_{l_0}^{m_0} \rangle &= \alpha_{l_0+1}^m \langle \mathcal{P}_l^m | \mathcal{P}_{l_0+1}^m \rangle + \alpha_{l_0-1}^m \langle \mathcal{P}_l^m | \mathcal{P}_{l_0-1}^m \rangle \\ &= \alpha_{l_0+1}^m \delta_{l, l_0+1} + \alpha_{l_0-1}^m \delta_{l, l_0-1} \Rightarrow \end{aligned} \quad (26.12)$$

$$l = l_0 \pm 1, \quad \boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (26.13)$$

Рассмотрим следующий матричный элемент:

$$\begin{aligned} x_{if} &= \langle R_{nl} y_l^m | r \sin \theta \cos \varphi | R_{n_0 l_0} y_{l_0}^{m_0} \rangle \\ &= \langle R_{nl} | r | R_{n_0 l_0} \rangle \langle \mathcal{P}_l^m | \sin \theta | \mathcal{P}_{l_0}^{m_0} \rangle \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m_0-m)\varphi} d\varphi \end{aligned} \quad (26.14)$$

Интеграл

$$\int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m_0-m)\varphi} d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m_0-m+1)\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m_0-m-1)\varphi} d\varphi \quad (26.15)$$

не равен нулю при

$$m = m_0 \pm 1, \quad \boxed{\Delta m = \pm 1} \quad (26.16)$$

Для присоединенных полиномов Лежандра справедливо разложение:

$$\begin{aligned} \sin \theta \mathcal{P}_{l_0}^{m_0} &= \beta_{l_0+1}^{m_0+1} \mathcal{P}_{l_0+1}^{m_0+1} + \beta_{l_0-1}^{m_0+1} \mathcal{P}_{l_0-1}^{m_0+1} \\ &= \gamma_{l_0+1}^{m_0-1} \mathcal{P}_{l_0+1}^{m_0-1} + \gamma_{l_0-1}^{m_0-1} \mathcal{P}_{l_0-1}^{m_0-1} \end{aligned} \quad (26.17)$$

Подставляя (26.17) в (26.14), с учетом (26.16), получим:

$$\boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (26.18)$$

Для -компоненты получим аналогичные правила отбора.

В результате, для одноэлектронной системы мы получили следующие *правила отбора*:

$$\begin{array}{l} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1 \\ \Delta s = 0 \\ \Delta m_s = 0 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{array} \quad (26.19)$$

Четность

Заметим, что оператор дипольного момента

$$\vec{d} = e\vec{r} \quad (26.20)$$

является нечетным относительно замены $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, в результате возникают требования на волновые функции начального и конечного состояния с точки зрения четности.

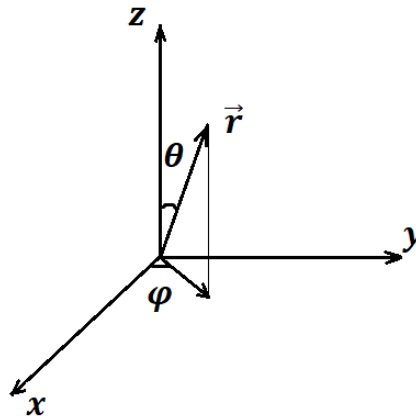


Рис. 26. 1. Сферическая система координат.

При замене $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ модуль радиус-вектора не меняется, но меняются углы:

$$\begin{array}{l} |\vec{r}| = const \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \varphi \rightarrow \varphi + \pi \end{array} \quad (26.21)$$

Поскольку сферические функции представимы через присоединенные полиномы Лежандра:

$$y_l^m = \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (26.22)$$

то при таких преобразованиях

$$\begin{array}{l} \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) \rightarrow (-1)^{l-m} \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) \\ e^{im\varphi} \rightarrow e^{i\pi n} e^{im\varphi} = (-1)^m e^{im\varphi} \Rightarrow \end{array} \quad (26.23)$$

$$y_l^m \rightarrow (-1)^l y_l^m \quad (26.24)$$

В качестве четности можно использовать множитель $(-1)^l$. Так как оператор \vec{d} нечетный, то переходы разрешены только между состояниями разной четности, то есть

$$\Delta l = \pm 1 \quad (26.25)$$

Данное условие для системы уже выполнено.

Спектр стационарных состояний водородоподобного иона

Рассмотрим, какие переходы возможны в системе водородоподобного иона. Спектр стационарных состояний водородоподобного иона с учетом тонкой структуры схематично представлен на рис. 26.2.

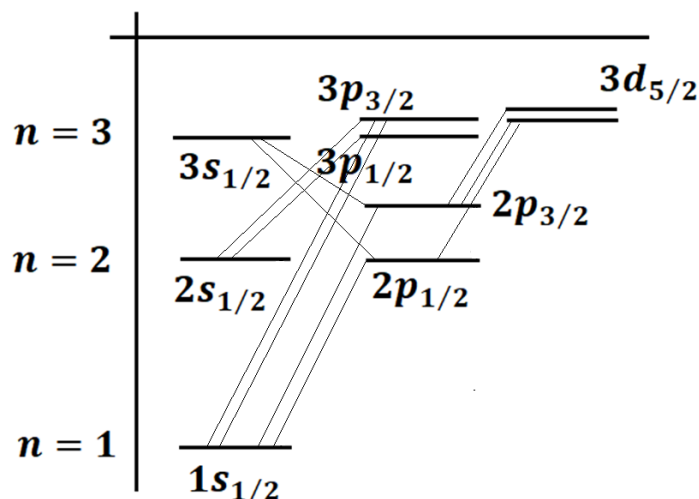


Рис. 26.2. Спектр стационарных состояний водородоподобного иона с учетом тонкой структуры.

- 1) С учетом правил отбора (26.19) серия Лаймана представляет собой переходы $np \rightarrow 1s$. С учетом тонкой структуры все переходы являются дублетами.
- 2) Серия Бальмера содержит переходы на уровень с $n = 2$ и имеет более сложную структуру. Головная линия серии Бальмера $n = 3 \rightarrow n = 2$ содержит 7 переходов и 5 спектральных линий: $3s \rightarrow 2p_{1/2}$, $3s \rightarrow 2p_{3/2}$, $3p_{1/2} \rightarrow 2s$, $3p_{3/2} \rightarrow 2s$, $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$, $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$, $3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$. Некоторые переходы вырождены.

Спектр стационарных состояний водородоподобного иона без учета тонкой структуры представлен на рис. 26.3.

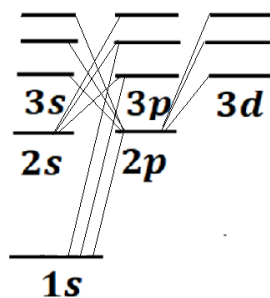


Рис. 26.3. Спектр стационарных состояний водородоподобного иона без учета тонкой структуры.

Вероятность спонтанного перехода

Приведем коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов к безразмерному виду:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 = \frac{4(\hbar\omega)^3 e^2 |\vec{r}_{if}|^2}{3\hbar^4 c^3 a_0^2} \frac{(2Ry)^3}{(2Ry)^3} = \frac{4}{3} \left(\frac{\hbar\omega}{2Ry}\right)^3 \frac{e^2}{\hbar^4 c^3} \frac{e^4 a_0^2}{e^4} (2Ry)^3 \frac{|\vec{r}_{if}|^2}{a_0^2}$$

$$= \frac{4}{3} \left(\frac{\hbar\omega}{2Ry}\right)^3 \frac{|\vec{r}_{if}|^2}{a_0^2} \alpha^3 \left(\frac{2Ry}{\hbar}\right), \quad (26.26)$$

где размерность имеет только величина

$$\frac{2Ry}{\hbar} = \frac{1}{\tau_{ат}}, \quad (26.27)$$

$$\tau_{ат} \cong 2,42 \cdot 10^{-17} \text{ с} \quad (26.28)$$

Считая, что $|\vec{r}_{if}|^2 \sim a_0^2$, $\frac{\hbar\omega}{2Ry} \sim \frac{1}{3}$, оценим коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов:

$$A_{if} \approx \frac{10^{-2} \cdot 10^{-6}}{2,42 \cdot 10^{-17}} \frac{1}{\text{с}} \approx 10^9 \frac{1}{\text{с}} \quad (26.29)$$

Соответствующее время жизни равно

$$\tau_{ж} = \frac{1}{A_{if}} \sim 10^{-9} \text{ с} \quad (26.30)$$

Это означает, что для разрешенного в дипольном приближении перехода характерное время жизни лежит в наносекундном диапазоне времен.

Вероятность перехода $2p \rightarrow 1s$

Вычислим вероятность спонтанного перехода $2p \rightarrow 1s$ в атоме водорода:

$$A_{if} = \frac{4}{3} \left(\frac{\hbar\omega}{2Ry}\right)^3 \frac{|\vec{r}_{if}|^2}{a_0^2} \alpha^3 \frac{1}{\tau_{ат}} \quad (26.31)$$

Энергия перехода равна

$$\hbar\omega = E_{2p} - E_{1s} = -\frac{Ry}{4} + Ry = \frac{3}{4} Ry \quad (26.32)$$

Поскольку состояние p имеет несколько проекций, будем рассматривать переход $2p \ m = 0 \rightarrow 1s$. Вычислим матричный элемент:

$$\vec{r}_{2pm=0, 1s} = \langle R_{2p} Y_1^0 | r \cos \theta | R_{1s} Y_0^0 \rangle = \langle Y_1^0 | \cos \theta | Y_0^0 \rangle \langle R_{2p} | r | R_{1s} \rangle$$

$$= \left\langle \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \middle| \cos \theta \right\rangle \left\langle \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \right\rangle \langle R_{2p} | r | R_{1s} \rangle \quad (26.33)$$

Вычислим интеграл по сферическим функциям в (26.33):

$$\langle Y_1^0 | \cos \theta | Y_0^0 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{2}{3} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (26.34)$$

Радиальные функции имеют вид:

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \frac{1}{a_0^{3/2}}, \quad (26.35)$$

$$R_{1s} = 2e^{-r/a_0} \frac{1}{a_0^{3/2}} \quad (26.36)$$

Вычислим интеграл по радиальным функциям в (26.33):

$$\begin{aligned} \langle R_{2p} | r | R_{1s} \rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{a_0^3} \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-3r/2a_0} \frac{r r^2 dr}{a_0^4} a_0^4 = \left\{ \frac{r}{a_0} = \xi \right\} = a_0 \frac{1}{\sqrt{6}} \int_0^\infty e^{-3\xi/2} \xi^4 d\xi \\ &= \left\{ \frac{3}{2} \xi = \tau, d\xi = \frac{2}{3} d\tau \right\} = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3} \right)^5 \int_0^\infty e^{-\tau} \tau^4 d\tau = \frac{a_0}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3} \right)^5 \Gamma(5) = 4a_0 \sqrt{6} \left(\frac{2}{3} \right)^5 \quad (26.37) \end{aligned}$$

В результате, получим вероятность перехода:

$$\begin{aligned} A_{2p \rightarrow 1s} &= \frac{4}{3} \left(\frac{3}{8} \right)^3 \frac{1}{3} 16 \cdot 6 \left(\frac{2}{3} \right)^{10} \alpha^3 \frac{1}{\tau_{ат}} = \frac{2^{17-9}}{3^8} \alpha^3 \frac{1}{\tau_{ат}} \\ &= \left(\frac{2}{3} \right)^8 \frac{10^{-6} \cdot 10^{17}}{(1,37)^3 \cdot 2,42} \approx 6,25 \cdot 10^8 \frac{1}{c} \quad (26.38) \end{aligned}$$

Время жизни будет равно

$$\tau_{2p} = \frac{1}{A_{2p \rightarrow 1s}} \approx 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ с} \quad (26.39)$$

Мы посчитали вероятность спонтанных переходов в единицу времени. В результате наличия спонтанных переходов у состояния $2p$ с такой энергией возникает уширение, которое называется естественной шириной спектральной линии:

$$\Delta E \sim \hbar A_{21} \approx 6,25 \cdot 10^8 \frac{1}{c} \cdot 10^{-27} \text{ Эрг} \approx \frac{6,25}{1,6} \cdot 10^{-7} \text{ эВ} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ эВ} \quad (26.40)$$

Правила отбора для многоэлектронной системы

Поскольку оператор дипольного момента не содержит спина, выполняются условия: $\Delta S = 0$ и $\Delta M_S = 0$. В многоэлектронной системе возможен также переход с $\Delta L = 0$. Следовательно, имеем правила отбора:

| | |
|--|---------|
| $\begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta M_S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta M_L &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned}$ | (26.41) |
|--|---------|

Запрещены переходы:

$$J = 0 \rightarrow J = 0, \tag{26.42}$$

$$\Delta J = 0, \Delta M_J = 0 \tag{26.43}$$

Если у нас есть конфигурация $\{n_i l_i\}$, то четность в данном случае определяется по формуле:

$$\mathcal{P} = (-1)^{\sum_i l_i} \tag{26.44}$$

Помимо правил отбора (26.41) существует правило Лапорта, которое гласит, что разрешены только переходы с изменением четности.

Предположим, возникает вопрос: возможен ли переход ${}^3P \rightarrow {}^3P$? Ответить на этот вопрос нельзя, поскольку не указана четность термина. Либо должна быть задана конфигурация, по которой вы сами сможете вычислить четность. Если нам задан, например, переход $n_1 s n_2 p \rightarrow n p^2$, то по правилу Лапорта он будет разрешен. Если же задан, например, переход $n_1 p n_2 p \rightarrow n p^2$, то по правилу Лапорта он будет запрещен.

Небулярные линии

Рассмотрим, что происходит за рамками дипольного приближения. Пусть у нас есть ион кислорода $OIII$ или $O^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^2$. В этом случае имеем термы ${}^1D, {}^1S, {}^3P$. Возникают переходы:

- электрический квадрупольный ${}^1S \rightarrow {}^1D$,
- магнито-дипольные: ${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1, {}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$,
- переходы с изменением спина: ${}^1D_2 \rightarrow {}^3P_2, {}^1D_2 \rightarrow {}^3P_1$.

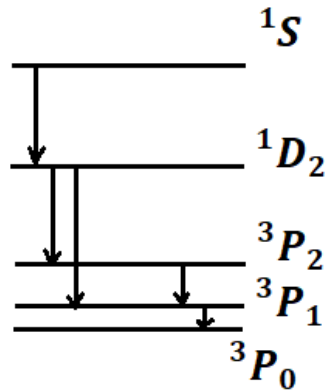


Рис. 26.4. Небулярные линии $OIII$.

Аналогичные переходы имеют место для иона азота NII или N^+ .

Изначально небулярные линии наблюдали в астрофизике в газовых туманностях и считали, что они связаны с существованием нового элемента небулия, потому что на Земле ничего похожего не наблюдалось. Достаточно разреженная среда позволяет наблюдать такие переходы, потому что возбуждение не снимается за счет столкновений.

Корональные линии

Корональные линии наблюдались в солнечной короне, и так же изначально считалось, что они связаны с новым элементом коронием. Наблюдаются, например, для иона железа $^{26}\text{Fe X}$ или $\text{Fe}^{9+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, в этом случае имеем состояния $^3P_{1/2,3/2}$. Для $^{26}\text{Fe XI}$ или $\text{Fe}^{10+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ имеем термы $^1D, ^1S, ^3P$. Все переходы являются магнито-дипольными.

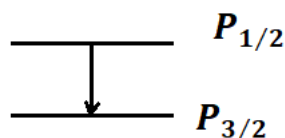


Рис. 26.5. Корональные линии $^{26}\text{Fe X}$.

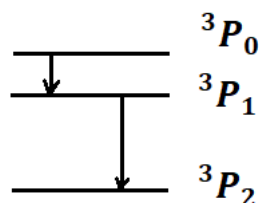


Рис. 26.6. Корональные линии $^{26}\text{Fe XI}$.

Линия 21,1 см

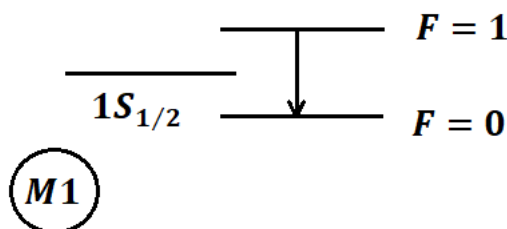


Рис. 26.6. Линия 21,1 см.

Проанализируем магнито-дипольный переход между компонентами сверхтонкой структуры атома водорода. Длина волны такого перехода составляет 21,1 см. Оценим вероятность в единицу времени такого перехода, подставив в формулу вместо дипольного матричного элемента соответствующий магнито-дипольный матричный элемент:

$$A_{M1} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{M}_{if}|^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right)^3 \frac{1}{\hbar c^3} \mu_0^2 = \frac{4}{3} \frac{8\pi^3}{\hbar \lambda^3} \mu_0^2$$

$$\approx \frac{4}{3} \frac{8\pi^3 10^{-40}}{10^{-27} (2,11)^3 10^3} \approx 4 \cdot 10^{-15} \frac{1}{\text{с}} \quad (26.45)$$

Время жизни будет

$$\tau_{2p} \sim \frac{10^{15}}{4} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ с} \quad (26.46)$$

Таким образом, данный переход очень сильно запрещен.

Естественная ширина уровня энергии за счет спонтанного перехода в этом случае будет очень мала, то есть энергия определена очень точно. Такие системы сейчас очень широко используются для создания, так называемых, атомных часов. На сверхтонком переходе для атома ^{133}Ce построен современный стандарт времени и частоты:

$$1 \text{ с} = 9192631770 T_{\omega}, \quad (26.47)$$

где

$$T_{\omega} = \frac{2\pi}{\omega}, \quad (26.48)$$

$$\Delta E = \hbar\omega \quad (26.49)$$

Для того, чтобы стандарт был высокоточным, должно выполняться условие

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \ll 1, \quad (26.50)$$

где $\Delta\omega$ – разброс, обусловленный естественной шириной уровня. Относительный разброс, который вносит ошибку в стандарт времени, сейчас составляет порядка

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim 10^{-16} \div 10^{-17} \rightarrow 10^{-18} \quad (26.51)$$

Переход между высокими Ридберговскими состояниями

Высоковозбужденные состояния с $n \gg 1$ называются Ридберговскими состояниями. Снова в дипольном приближении можем записать формулу для скорости спонтанного перехода:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (26.52)$$

Данный пример демонстрирует, насколько важен фактор ω^3 в формуле (26.52). Для одноэлектронной системы оценим разность энергий при $n \gg 1$:

$$\hbar\omega = |E_n - E_{n-1}| = \frac{Z^2 Ry}{n^2} - \frac{Z^2 Ry}{(n-1)^2} \Bigg|_{n \gg 1} = \frac{Z^2 Ry 2n}{n^4} \sim \frac{2Z^2 Ry}{n^3} \quad (26.53)$$

При $Z = 1$ разница энергий может быть очень маленькой, например:

$$\frac{2Z^2 Ry}{n^3} \Bigg|_{Z=1, n \sim 30} \sim Ry \cdot 10^{-4} \quad (26.54)$$

Таким образом, данный переход в дипольном приближении разрешен, но будет иметь очень маленькую вероятность из-за очень маленькой разницы энергий.

Переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода

Рассмотрим переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода. Мы помним, что оператор взаимодействия может быть записан в виде:

$$\hat{V}_{вз} = \hat{V}_{E1} + \hat{V}_{E2} + \hat{V}_{M1} + \dots \quad (26.55)$$

С точки зрения электрически-дипольного приближения вероятность перехода будет определяться матричным элементом:

$$V_{E1} \sim \langle \psi_{2s} | \vec{d} | \psi_{1s} \rangle \sim \langle y_0^0 | \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \rangle \equiv 0, \quad (26.56)$$

то есть переход будет запрещен из-за ортогональности сферических функций. Аналогично, в электрически-квадрупольном приближении:

$$V_{E2} \sim \langle \psi_{2s} | Q | \psi_{1s} \rangle \sim \langle y_0^0 | \sum_M y_2^M \alpha_M \rangle \equiv 0 \quad (26.57)$$

В магнито-дипольном приближении переход также не идет из-за ортогональности радиальных функций:

$$V_{M1} \sim \langle R_{2s} | R_{1s} \rangle \equiv 0 \quad (26.58)$$

На самом деле, если уточнять функции R_{2s} и R_{1s} , то все-таки оказывается, что $V_{M1} \neq 0$, это приводит к оценке на время жизни порядка 2 дней. Но в реальности такой переход никогда не реализуется, потому что он идет с испусканием двух фотонов.

Лекция 27. Запрещенные переходы

Дипольное приближение

Напомним, что мы рассматривали взаимодействие одноэлектронной системы с электромагнитным полем. Гамильтониан с учетом кулоновской калибровки имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}, t)\right)^2}{2m} + U(\vec{r}) + e\varphi(\vec{r}, t) \\ &= \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\vec{r}) - \frac{e}{mc}\vec{A}(\vec{r}, t)\hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m^2c^2}\vec{A}^2(\vec{r}, t) = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{вз}}, \end{aligned} \quad (27.1)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad (27.2)$$

$$\hat{V}_{\text{вз}} = -\frac{e}{mc}\vec{A}(\vec{r}, t)\hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2m^2c^2}\vec{A}^2(\vec{r}, t) \quad (27.3)$$

Мы рассматривали поле в виде плоской монохроматической волны:

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \text{Re} \left(e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right) \quad (27.4)$$

Для атомных систем $a_{\text{хар}} \sim a_0 \sim 1\text{\AA}$, для видимого излучения $\lambda \sim 500\text{ нм}$, следовательно, выполняется $kr \ll 1$:

$$kr \sim \frac{2\pi}{\lambda} a_{\text{хар}} \ll 1 \quad (27.5)$$

Поэтому экспоненту, которая характеризует пространственную зависимость нашего поля $\vec{\mathcal{E}}$ можно разложить в ряд Тейлора по параметру $kr = \frac{a}{\lambda}$:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{(i\vec{k}\vec{r})^2}{2!} + \dots \quad (27.6)$$

Далее мы учитывали только первый член разложения (27.6) и рассматривали, так называемое, дипольное приближение. В этом случае мы пренебрегаем пространственной зависимостью поля, магнитной составляющей и эффектами запаздывания. В результате, оператор взаимодействия с полем в дипольном приближении имеет вид:

$$\hat{W}_{E1} = -\frac{e}{mc}\vec{A}(t)\hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2(t) \quad (27.7)$$

Также мы показали, что с учетом дипольного приближения мы можем перейти от, так называемой, $\vec{p}\vec{A}$ калибровки к $\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$ калибровке. Тогда задача о взаимодействии атомной системы с электромагнитным полем может быть записана в виде нестационарного уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 - \vec{d}\vec{\mathcal{E}}(t)]\psi \quad (27.8)$$

Мы получили правила отбора для различных переходов в дипольном приближении и поняли, в каком случае вероятность их не равна нулю. Тем не менее, если в рамках такого формализма мы получаем вероятность перехода, равную нулю, это еще не означает, что переход не идет вообще.

Теперь мы хотим учесть второе слагаемое в разложении (27.6), которое уже будет учитывать зависимость поля от пространственных переменных. Мы получим ненулевые значения для вероятностей переходов, но они естественным образом будут сильно меньше, чем вероятности разрешенных дипольных переходов. Возникающие в следующем приближении переходы называются запрещенными, в том смысле, что они запрещены в дипольном приближении.

Учет следующего порядка мультипольности

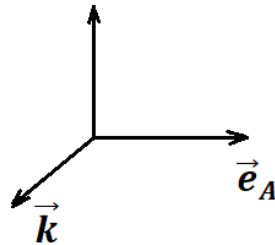


Рис. 27.1. Поперечная электромагнитная волна.

После учета второго слагаемого в разложении (27.6) имеем

$$\vec{A}(\vec{r}, t) \sim (1 + i\vec{k}\vec{r})\vec{A}(t) \vec{p} = \vec{A}(t) \vec{p} + ir_{\vec{k}} p_{\vec{A}} A(t), \quad (27.9)$$

$$ir_{\vec{k}} p_{\vec{A}} A(t) \sim x\hat{p}_y \quad (27.10)$$

Можем записать

$$x\hat{p}_y = \frac{1}{2}(x\hat{p}_y + y\hat{p}_x) + \frac{1}{2}(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x), \quad (27.11)$$

где

$$x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \hat{L}_z, \quad (27.12)$$

$$x\hat{p}_y + y\hat{p}_x = (xy)_{if} \quad (27.13)$$

У нас возникла конструкция, аналогичная квадрупольному моменту при взаимодействии постоянного поля с некой системой зарядов. Оператор взаимодействия теперь можно представить в следующем виде:

$$\hat{W}_{in} = \hat{W}_{E1} + \hat{W}_{E2} + \hat{W}_{M1} + \dots, \quad (27.14)$$

где \hat{W}_{E2} — оператор электрического квадрупольного взаимодействия, \hat{W}_{M1} — оператор магнито-дипольного взаимодействия:

$$\hat{W}_{M1} \sim (\vec{\mu}\vec{H}) \sim (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \sim (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \quad (27.15)$$

Электрические квадрупольные переходы

Матричный элемент для электрического квадрупольного взаимодействия будет пропорционален следующим величинам:

$$(W_{E2})_{if} \sim \begin{pmatrix} (xy)_{if} \\ (yz)_{if} \\ (z^2)_{if} \\ (x^2)_{if} \end{pmatrix} \quad (27.16)$$

и т.д. Заметим, что оператор \hat{W}_{E2} является четным относительно замены $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Это означает, что переходы будут совершаться между состояниями с одинаковой четностью. Оператор \hat{W}_{M2} так же является четным относительно замены $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, поэтому магнито-дипольные переходы тоже будут идти между состояниями с одинаковой четностью.

Электрический квадрупольный оператор в α раз меньше, чем электрический дипольный. Магнито-дипольный и электрический квадрупольный операторы примерно одного порядка. Однако вероятности магнито-дипольных переходов оказываются существенно меньше, это связано с малостью разности энергий уровней, между которыми происходит переход.

Матричный элемент электрического квадрупольного перехода в одноэлектронной системе пропорционален:

$$(W_{E2})_{if} \sim \begin{pmatrix} (r^2 \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi)_{if} \\ (\cos \theta \sin \theta \sin \varphi)_{if} \\ (\cos^2 \theta)_{if} \end{pmatrix} \quad (27.17)$$

По аналогии с тем, как мы получали правила отбора для электрических дипольных переходов, в данном случае мы видим, что

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (27.18)$$

Правила отбора по орбитальному квантовому числу получим, рассматривая действие операторов (27.17) на полиномы Лежандра:

$$\cos^2 \theta \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) = \alpha_{l,l+2}^m \mathcal{P}_{l+2}^m + \alpha_{l,l-2}^m \mathcal{P}_{l-2}^m + \alpha_{l,l}^m \mathcal{P}_l^m, \quad (27.19)$$

$$\sin^2 \theta \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) = \beta_{l,l+2}^{m\pm 2} \mathcal{P}_{l+2}^{m\pm 2} + \beta_{l,l-2}^{m\pm 2} \mathcal{P}_{l-2}^{m\pm 2} + \beta_{l,l}^{m\pm 2} \mathcal{P}_l^{m\pm 2}, \quad (27.20)$$

$$\cos \theta \sin \theta \mathcal{P}_l^m(\cos \theta) = \gamma_{l,l+2}^{m\pm 1} \mathcal{P}_{l+2}^{m\pm 1} + \gamma_{l,l-2}^{m\pm 1} \mathcal{P}_{l-2}^{m\pm 1} + \gamma_{l,l}^{m\pm 1} \mathcal{P}_l^{m\pm 1} \quad (27.21)$$

Откуда следует, что

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad (27.22)$$

В результате, для электрических квадрупольных переходов в одноэлектронном атоме имеем следующие правила отбора:

$$\begin{array}{l} \Delta l = 0, \pm 2 \\ \Delta m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta s = 0 \\ \Delta m_s = 0 \end{array} \quad (27.23)$$

Обобщим (27.23) на случай многоэлектронного атома:

$$\begin{array}{l} \Delta \mathcal{L} = 0, \pm 2 \\ \Delta M_{\mathcal{L}} = 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1, \pm 2 \end{array} \quad (27.24)$$

Надо заметить, что хотя $\Delta l = 0$, тем не менее, переход $l = 0 \rightarrow l = 0$ строго запрещен. Операторы вида (27.17) могут быть представлены в виде суперпозиции сферических функций с $l = 2$ и всеми возможными m :

$$\sum_m c_m y_{l-2}^m \quad (27.25)$$

Найдем матричный элемент для перехода $l = 0 \rightarrow l = 0$ и убедимся, что он равен нулю:

$$\langle y_0^0 | \hat{W}_{E2} | y_0^0 \rangle \sim \langle y_0^0 | \sum_m c_m y_2^m | y_0^0 \rangle = \langle y_0^0 | \sum_m y_2^m \rangle = 0 \quad (27.26)$$

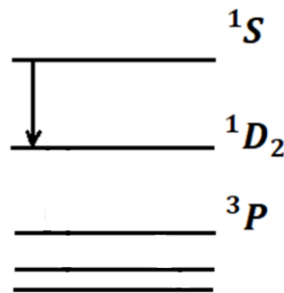


Рис. 27.2. Электрический квадрупольный переход в конфигурации np^2 .

В качестве примера электрического квадрупольного перехода рассмотрим переход между термами одной конфигурации. Например, возьмем конфигурацию np^2 , в ней имеются термы и состояния: 1S_0 , 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$. Квадрупольным является переход $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$.

Время жизни для дипольных переходов составляло

$$\tau_{ж|E1} \sim 10^{-9} \text{ с} \quad (27.27)$$

Оператор квадрупольного взаимодействия в α раз меньше, чем для дипольного взаимодействия, соответственно, вероятность будет в α^2 раз меньше, примерно на четыре порядка, следовательно, время жизни будет на четыре порядка больше:

$$\tau_{ж|E2} \sim 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ с} \quad (27.28)$$

Магнито-дипольные переходы

Оператор магнито-дипольного взаимодействия в приближении $\mathcal{L} - S$ связи пропорционален

$$\widehat{W}_{M1} \sim -(\vec{\mu}\vec{H}) \sim (\hat{\mathcal{L}}_z + 2\hat{S}_z) = (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \quad (27.29)$$

В приближении $\mathcal{L} - S$ связи данный оператор коммутирует и с оператором квадрата орбитального момента и с оператором квадрата спинного момента. Это означает, что основные правила отбора имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{L} &= 0 \\ \Delta S &= 0' \end{aligned} \quad (27.30)$$

что соответствует переходам в пределах одного терма. То есть это переходы между состояниями тонкой структуры и состояниями сверхтонкой структуры. В результате, для магнито-дипольных переходов имеем следующие правила отбора:

$$\begin{array}{|c} \Delta\mathcal{L} = 0 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta M_J = 0, \pm 1 \\ \Delta F = \pm 1 \end{array} \quad (27.31)$$

Надо заметить, что переход $J = 0 \rightarrow J = 0$ запрещен.

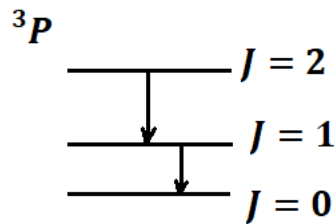


Рис. 27.3. Магнито-дипольные переходы в терме 3P .

С одной стороны, оператор магнито-дипольного взаимодействия в α раз меньше, чем для электрического дипольного взаимодействия. С другой стороны, магнито-дипольные переходы идут между компонентами сверхтонкой структуры, поэтому для вероятности в единицу времени магнито-дипольного перехода можем написать формулу аналогичную той, которую мы использовали для электрических дипольных переходов:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{M}_{if}|^2 \quad (27.32)$$

Фактор ω^3 в (27.32) для магнито-дипольных переходов соответствует очень маленькой энергии. В результате, мы можем получить существенное подавление скорости перехода или вероятности перехода в единицу времени. Таким образом, время жизни для магнито-дипольных переходов существенно больше:

$$\tau_{ж|_{M1}} \sim 10^{-1} \div 10^1 \text{ с} \quad (27.33)$$

Небулярные линии

Запрещенные переходы, прежде всего, наблюдаются в астрофизике, потому что для того, чтобы увидеть такой запрещенный переход возбуждение не должно сняться никаким другим процессом, обычно в нормальных условиях такое возбуждение снимается за счет каких-то столкновительных эффектов.

Рассмотрим ион кислорода $OIII$ или $O^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^2$. В этом случае возможны термы 1D , 1S , 3P . Возникают следующие переходы:

- электрический квадрупольный $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$:

$$\tau_{ж} \sim 10^{-5} \text{ с} \quad (27.34)$$

- магнито-дипольные: $^3P_2 \rightarrow ^3P_1$, $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$:

$$\tau_{ж} \sim 10 \text{ с} \quad (27.35)$$

- интер-комбинационный переход (с изменением спина): $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$:

$$\tau_{ж} \sim 42 \text{ с} \quad (27.36)$$

Переход с изменением спина в реальности возможен, просто волновые функции в $L - S$ приближении оказываются недостаточно точными.

Изначально небулярные линии наблюдали в астрофизике в газовых туманностях и считали, что они связаны с существованием нового элемента небулия, потому что на Земле ничего похожего не наблюдалось. Достаточно разреженная среда позволяет наблюдать такие переходы, так как возбуждение не снимается за счет столкновений.

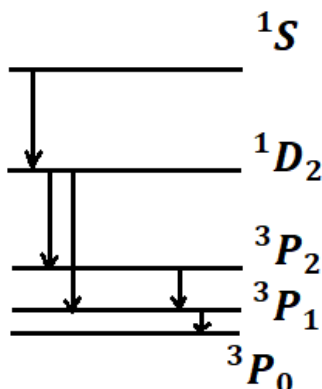


Рис. 27.4. Небулярные линии $OIII$.

Корональные линии

Корональные линии наблюдались в солнечной короне, и так же изначально считалось, что они связаны с новым элементом коронием. Рассмотрим ионы железа:

- $^{26}Fe X$ или $Fe^{9+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, в этом случае возможны состояния $^3P_{1/2,3/2}$

- $^{26}\text{Fe XI}$ или Fe^{10+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ возможны термы 1D , 1S , 3P
- $^{26}\text{Fe XIV}$ или Fe^{13+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ возможны термы 1D , 1S , 3P .

Все перечисленные выше переходы являются магнито-дипольными.

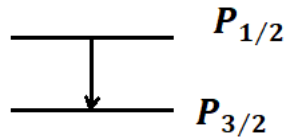


Рис. 27.5. Корональные линии $^{26}\text{Fe X}$.

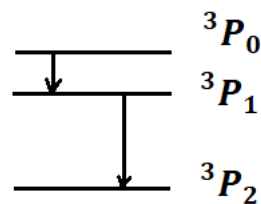


Рис. 27.6. Корональные линии $^{26}\text{Fe XI}$.

Переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода

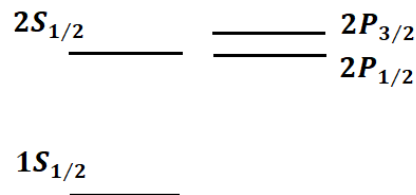


Рис. 27.7. Спектр атома водорода с учетом тонкой структуры.

Переход $2s \rightarrow 1s$ в атоме водорода называют запрещенным во всех порядках мультипольности. Поскольку в результате Лэмбовского сдвига уровень $^2S_{1/2}$ лежит чуть выше, чем $^2P_{1/2}$, можно считать, что такой переход существует, но вероятность его крайне мала.

Мы видели, что в электрически дипольном и квадрупольном приближениях переход $2s \rightarrow 1s$ запрещен. Рассмотрим данный переход в магнито-дипольном приближении:

$$\langle \psi_{1s} | \hat{W}_{M1} | \psi_{2s} \rangle \sim \langle \psi_{1s} | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | \psi_{2s} \rangle \sim \langle R_{1s} | R_{2s} \rangle = 0 \quad (27.37)$$

Таким образом, переход запрещен также в магнито-дипольном приближении. Но нужно отметить, что волновые функции R_{1s} и R_{2s} , которые абсолютно ортогональны друг другу, взяты в нерелятивистском приближении, и, если их уточнить, то вероятность перехода будет ненулевой. Для более точных Дираковских волновых функций характерное время жизни состояния $2s$ оценивается как

$$\tau_{\text{ж}} \sim 2 \text{ дня} \quad (27.38)$$

Но хотя формально с учетом более точных волновых функций данный переход разрешен как магнито-дипольный с очень маленькой вероятностью, с более высокой вероятностью он идет как двухфотонный переход, при этом время жизни составляет

$$\tau_{\text{ж}} \sim \frac{1}{7} \text{ с} \quad (27.39)$$

Возбуждение снимется за счет двухфотонных процессов. При переходе испускается два фотона с энергией

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = (E_{2s} - E_{1s}) \quad (27.40)$$

Энергии фотонов могут быть различны, но, чем больше разница их энергий, тем меньше вероятность перехода. Таким образом, наиболее вероятен процесс испускание двух одинаковых фотонов.

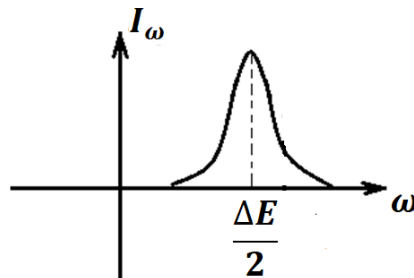


Рис. 27.7. Спектральная интенсивность фотонов.

Переходы между компонентами сверхтонкой структуры в атоме водорода

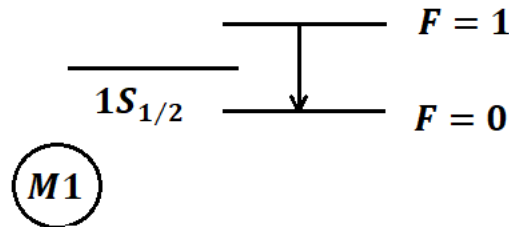


Рис. 27.8. Линия 21,1 см.

Переход между компонентами сверхтонкой структуры атома водорода в астрофизике позволяет определить концентрацию водорода, температуру и многие другие параметры. Данный переход идет как магнито-дипольный. Для оценки вероятности в единицу времени такого перехода используем формулу:

$$A_{F=1,0} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |M_{01}|^2 \sim \frac{4}{3} \left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right)^3 \frac{\mu_0^2}{\hbar c^3} \approx \frac{4}{3} \frac{8\pi^3 10^{-40}}{(2,11)^3 10^3 10^{-27}} \approx 4 \cdot 10^{-15} \frac{1}{\text{с}} \quad (27.41)$$

Длина волны такого перехода составляет

$$\lambda = 21,1 \text{ см} \quad (27.42)$$

Характерное время жизни составляет

$$\tau_{\text{ж}} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ с} \sim 10^7 \text{ лет} \quad (27.43)$$

Атомные часы

Естественная ширина верхнего уровня энергии в случае сильно запрещенного перехода будет очень мала. Такие системы широко используются для создания атомных часов. На сверхтонком переходе атома ^{133}Cs построен современный стандарт времени и частоты:

$$1 \text{ с} = 9192631770 T_{\omega}, \quad (27.44)$$

где T_{ω} – период, соответствующий частоте ω :

$$T_{\omega} = \frac{2\pi}{\omega}, \quad (27.45)$$

$$\Delta E = \hbar\omega = E(F_2) - E(F_1) \quad (27.46)$$

Чтобы стандарт был высокоточным, должно выполняться условие:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \ll 1, \quad (27.47)$$

где $\Delta\omega$ – разброс, обусловленный естественной шириной уровня. Относительный разброс, который вносит ошибку в стандарт времени, сейчас составляет порядка

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \sim 10^{-15} \div 10^{-17} \rightarrow 10^{-18} \quad (27.48)$$

Переходы между высокими Ридберговскими состояниями

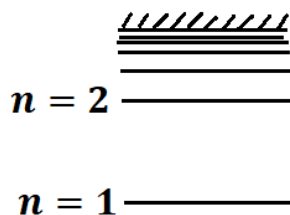


Рис. 27.9. Спектр атома водорода.

Высоковозбужденные состояния с $n \gg 1$ называются Ридберговскими состояниями. В дипольном приближении можем записать формулу для скорости спонтанного перехода:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (27.49)$$

Данный пример демонстрирует, насколько важен фактор ω^3 . Для одноэлектронной системы оценим разность энергий при $n \gg 1$:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= |E_n - E_{n-1}| = Z^2 Ry \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n-1)^2} \right| \\ &= \frac{Z^2 Ry 2n}{n^4} \Big|_{Z=1} \sim \frac{2Ry}{n^3} \Big|_{n \sim 30} \sim Ry \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (27.50)$$

Таким образом, данный переход в дипольном приближении разрешен, но будет иметь очень маленькую вероятность из-за очень маленькой разницы энергий $\hbar\omega$.



Лекция 28. Осцилляции Раби

Приближение двух уровней

Ранее мы работали в рамках нестационарной теории возмущений и золотого правила Ферми. Данная лекция посвящена очень интересной задаче, которая является примером точно решенной задачи о взаимодействии атомной системы с электромагнитным полем за рамками теории возмущений.

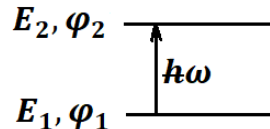


Рис. 28.1. Приближение двух уровней.

Будем рассматривать атом в приближении двух уровней. Конечно, в реальных системах спектр дискретных состояний может быть бесконечным. Но мы будем рассматривать взаимодействие с электромагнитным полем в дипольном приближении, т.е.

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t \quad (28.1)$$

В этом случае, если мы оказываемся в резонансе или очень близки к резонансу, поле может эффективно связывать именно два уровня.

Мы формулируем задачу как решение нестационарного уравнения Шредингера в дипольном приближении в $\vec{d}\vec{\mathcal{E}}$ калибровке:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\hat{H}_0 - \vec{d}\vec{\mathcal{E}}]\psi \\ \psi|_{t=t_{in}} = \varphi_1 \end{cases} \quad (28.2)$$

Будем считать, что в начальный момент времени t_{in} наша система была не возбуждена. Пусть решена задача:

$$\hat{H}_0 \psi_i = E_i \psi_i, \quad (28.3)$$

и нам известны энергии уровней и волновые функции стационарных состояний в отсутствие поля. Будем искать решение (28.2) в виде разложения по стационарным состояниям:

$$\psi(\vec{r}, t) = a(t)\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + b(t)\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \quad (28.4)$$

Подставим (28.4) в (28.2):

$$\begin{aligned} & i\hbar \dot{a}\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + E_1 a\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + i\hbar \dot{b}\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} + E_2 b\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \\ & = E_1 a\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + E_2 b\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - \vec{d}\vec{\mathcal{E}} \left(a\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + b\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \right) \end{aligned} \quad (28.5)$$

Умножим уравнение (28.5) на φ_1^* и проинтегрируем по пространству:

$$i\hbar \dot{a}\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{12} b e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \quad (28.6)$$

Умножим уравнение (28.5) на φ_2^* и проинтегрируем по пространству:

$$i\hbar\dot{\varphi}_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{12} a e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \quad (28.7)$$

Вместо уравнения (28.5) мы получили систему уравнений:

$$\begin{cases} i\hbar\dot{\varphi}_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{12} b e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \\ i\hbar\dot{\varphi}_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}})_{21} a e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \end{cases} \quad (28.8)$$

В данной системе от времени зависят коэффициенты $a(t)$ и $b(t)$, а также поле $\vec{\mathcal{E}}(t)$. Подставим (28.1) в уравнения (28.8), разложив косинус по формуле Эйлера:

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a} = \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2}\right)_{12} b \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2-\hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2+\hbar\omega)t} \right\} \\ i\hbar\dot{b} = \left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0}{2}\right)_{21} a \left\{ e^{\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1-\hbar\omega)t} + e^{\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1+\hbar\omega)t} \right\} \end{cases} \quad (28.9)$$

Напомним, что мы рассматриваем условия, близкие к резонансу, т.е.

$$E_2 - E_1 - \hbar\omega = \Delta E \ll \hbar\omega \quad (28.10)$$

Поэтому усредненный результат для быстро осциллирующей экспоненты даст ноль. Данное приближение называется приближением вращающейся волны (на англ. RWA). Получим:

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a} = V(t) b e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta E t} \\ i\hbar\dot{b} = V(t) a e^{\frac{i}{\hbar}\Delta E t} \end{cases} \quad (28.11)$$

где мы ввели следующее обозначение для матричного элемента:

$$\left(\frac{\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0(t)}{2}\right)_{12} = V(t) \quad (28.12)$$

В общем случае система (28.11) аналитически не решается. Аналитическое решение возможно в двух случаях:

- а) точный резонанс: $\Delta E \equiv 0, V(t)$
- б) нет зависимости от времени: $\Delta E \neq 0, V(t) = const$

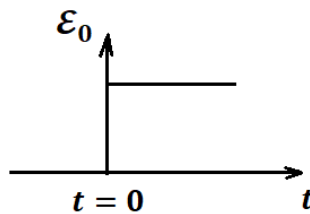


Рис. 28.2. Поле постоянной амплитуды.

Осцилляции Раби

а) Сначала рассмотрим самый простой случай, соответствующий и точному резонансу $\Delta E = 0$ и постоянной амплитуде поля $\vec{\mathcal{E}}_0(t) = const$. Система будет иметь вид:

$$\begin{cases} i\hbar\dot{a} = Vb \\ i\hbar\dot{b} = Va \end{cases} \Rightarrow \quad (28.13)$$

$$i\hbar\ddot{a} = V^2 \frac{a}{i\hbar} \Rightarrow \quad (28.14)$$

$$\ddot{a} + \frac{V^2}{\hbar^2} a = 0 \Rightarrow \quad (28.15)$$

$$a(t) = A \cos \Omega t + B \sin \Omega t, \quad (28.16)$$

где $\Omega = \frac{V}{\hbar}$. Подставив (28.16) в первое уравнение (28.13), получим решение для функции $b(t)$:

$$b(t) = \frac{i\hbar}{V} (-A\Omega \sin \Omega t + B\Omega \cos \Omega t) = -iA \sin \Omega t + iB \cos \Omega t \quad (28.17)$$

Константы A и B найдем из начального условия:

$$\begin{cases} a(t=0) = 1 \\ b(t=0) = 0 \end{cases} \Rightarrow \quad (28.18)$$

$$\begin{cases} A = 1 \\ B = 0 \end{cases} \quad (28.19)$$

Окончательное решение (28.13) имеет вид:

$$\begin{cases} a(t) = \cos \frac{V}{\hbar} t \\ b(t) = -i \sin \frac{V}{\hbar} t \end{cases} \quad (28.20)$$

Следовательно, вероятность нахождения системы на первом уровне равна:

$$W_1(t) = |a(t)|^2 = \cos^2 \left(\left(\frac{\vec{d}_{12} \vec{\mathcal{E}}_0}{2\hbar} \right)_{12} t \right) = \cos^2 \Omega t, \quad (28.21)$$

вероятность нахождения системы на втором уровне:

$$W_2(t) = |b(t)|^2 = \sin^2 \left(\left(\frac{\vec{d}_{12} \vec{\mathcal{E}}_0}{2\hbar} \right)_{12} t \right) = \sin^2 \Omega t, \quad (28.22)$$

где частота, соответствующая осцилляциям населенностей уровней:

$$\Omega = \frac{V}{\hbar} = \frac{\vec{d}_{12} \vec{\mathcal{E}}_0}{2\hbar} \quad (28.23)$$

Удвоенная частота называется частотой Раби:

$$\Omega_R = \frac{\vec{d}_{12} \vec{\mathcal{E}}_0}{\hbar} \quad (28.24)$$

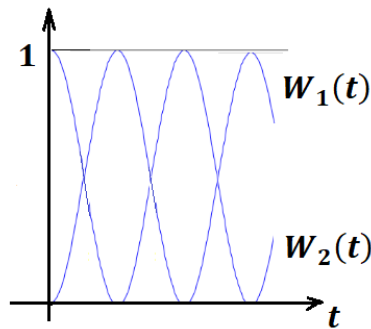


Рис. 28.3. Вероятности заселения уровней в зависимости от времени.

Заметим, что сумма вероятностей $W_1(t)$ и $W_2(t)$ равна единице. Эффект осцилляций населенностей состояний под действием электромагнитной волны называется *осцилляциями Раби*. Это означает, что под действием поля происходят переходы между состояниями φ_1 и φ_2 .

Осцилляции Раби очень важны для понимания такого понятия как квантовый бит. В классическом случае возможны только два варианта реализации: 1 – заселен первый уровень, 0 – заселен второй уровень. В квантовом случае волновая функция является суперпозицией двух состояний с разными амплитудами и фазами, возникает гораздо более богатая структура:

$$\psi(\vec{r}, t) = a(t)\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + b(t)\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \quad (28.25)$$

Квантовый бит дает большие возможности с точки зрения хранения и передачи квантовой информации, построения логических схем и алгоритмов.

б) Рассмотрим второй случай, соответствующий точному резонансу $\Delta E = 0$, при этом амплитуда поля зависит от времени $V(t)$, например:

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0(t) \cos \omega t, \quad (28.26)$$

$$\vec{\mathcal{E}}_0(t) \sim \vec{\mathcal{E}}_{\text{ампл}} e^{-t^2/2\tau^2} \quad (28.27)$$

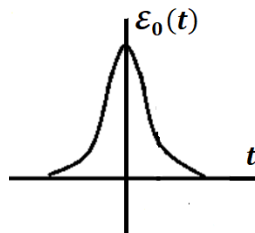


Рис. 28.4. Гауссова амплитуда поля.

Система уравнений в данном случае будет иметь вид:

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a} = V(t)b \\ i\hbar \dot{b} = V(t)a \end{cases} \quad (28.28)$$

Введем новые переменные:

$$\begin{aligned} u &= a + b \\ v &= a - b \end{aligned} \quad (28.29)$$

Сложив уравнения (28.28) и вычтя одно из другого, получим независимые уравнения для u и v :

$$i\hbar\dot{u} = V(t)u, \quad (28.30)$$

$$i\hbar\dot{v} = V(t)v \quad (28.31)$$

Решениями являются функции:

$$u(t) = u_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_{in}}^t V(t')t'}, \quad (28.32)$$

$$v(t) = v_0 e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_{in}}^t V(t')t'} \quad (28.33)$$

Найдем u_0 и v_0 из начального условия:

$$\begin{aligned} a(t_{in}) &= 1 \\ b(t_{in}) &= 0 \end{aligned} \Rightarrow \quad (28.34)$$

$$u(t_{in}) = 1 = u_0 = v_0 \quad (28.35)$$

Введем функцию

$$\theta(t) = \frac{d_{12}}{2\hbar} \int_{t_{in}}^t \mathcal{E}_0(t')t', \quad (28.36)$$

тогда

$$u(t) = e^{-i\theta(t)}, \quad (28.37)$$

$$v(t) = e^{i\theta(t)} \quad (28.38)$$

Получим решения для функций $a(t)$ и $b(t)$:

$$a(t) = \frac{u + v}{2} = \frac{e^{i\theta(t)} + e^{-i\theta(t)}}{2} = \cos(\theta(t)), \quad (28.39)$$

$$b(t) = \frac{u - v}{2} = \frac{e^{-i\theta(t)} - e^{i\theta(t)}}{2} = -i \sin(\theta(t)) \quad (28.40)$$

Вероятности нахождения системы на первом и втором уровне, соответственно, будут равны:

$$W_1(t) = \cos^2(\theta(t)), \quad (28.41)$$

$$W_2(t) = \sin^2(\theta(t)) \quad (28.42)$$

По окончании воздействия поля при $t \rightarrow \infty$ функция θ определяет *площадь под импульсом*:

$$\theta(t \rightarrow \infty) = \frac{d_{12}}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_0(t')t' \quad (28.43)$$

a) $\theta(t \rightarrow \infty) \ll 1$

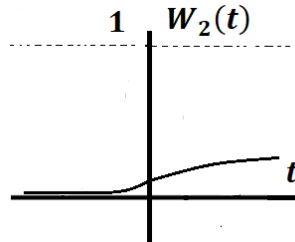


Рис. 28.5. Вероятность заселения второго уровня в случае $\theta(t \rightarrow \infty) \ll 1$.

b) $\theta(t \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2}$. Это, так называемый, $\frac{\pi}{2}$ -импульс, который со стопроцентной вероятностью переводит систему из нижнего состояния в верхнее.

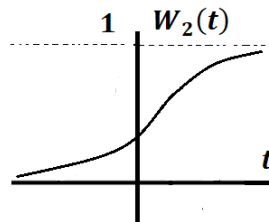


Рис. 28.6. Вероятность заселения второго уровня в случае $\frac{\pi}{2}$ -импульса.

c) $\theta(t \rightarrow \infty) = \pi$. При таком импульсе с точки зрения вероятности ничего не изменится, но волновая функция при $t \rightarrow \infty$ не будет равна начальной:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= a(t)\varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + b(t)\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \\ &= \cos \theta(t) \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + (-i \sin \theta(t))\varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \\ &\rightarrow 0 \cdot \varphi_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} + (-1) \cdot \varphi_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} \end{aligned} \quad (28.44)$$

На самом деле, атомная система не вернулась в исходное состояние. Вернуть систему в исходное состояние может 2π -импульс.

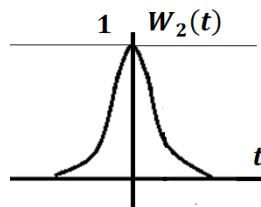


Рис. 28.7. Вероятность заселения второго уровня в случае π -импульса.

- d) $\theta(t \rightarrow \infty) = 2\pi$. Такой импульс воздействует на атомную систему, переводит ее из нижнего состояния в верхнее и обратно, при этом конечное состояние оказывается абсолютно идентично начальному. Фактически, такой импульс по окончании воздействия не возбуждает среду, а, значит, сам не теряет энергию. Возникает эффект самоиндуцированной прозрачности.

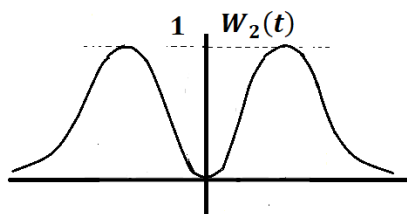


Рис. 28.8. Вероятность заселения второго уровня в случае 2π -импульса.

Проводились эксперименты по распространению импульсов с различной площадью. В частности, импульс является неустойчивым и распадается на несколько импульсов. Импульс произвольной площади стремится структурироваться таким образом, чтобы выделились 2π -импульсы, которые, сохраняя свою энергию, распространяются как в прозрачной среде.

Можно подбирать параметры импульса, чтобы различным образом воздействовать на атомную среду, управлять заселением состояний. Это эффективно используется в задачах квантовой информации, квантовой логики и в разработке квантовых алгоритмов.

- e) $\theta(t \rightarrow \infty) \gg 2\pi$. В этом случае будет происходить большое число осцилляций. Аналогом частоты является величина, которая будет изменяться во времени:

$$\dot{\theta} \sim \mathcal{E}_0(t) \quad (28.45)$$

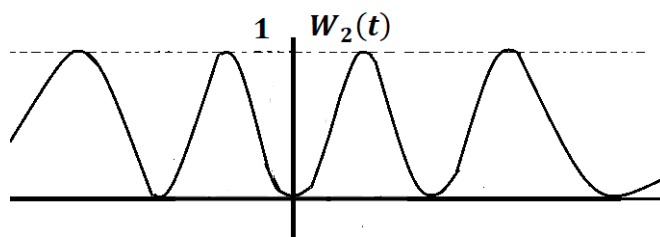


Рис. 28.9. Вероятность заселения второго уровня в случае $\theta(t \rightarrow \infty) \gg 2\pi$.

Лекция 29. Атом в магнитном поле

Гамильтониан атома в магнитном поле

Гамильтониан атомной системы в постоянном магнитном поле имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\left(\hat{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i)\right)^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (29.1)$$

Пусть магнитное поле направлено вдоль оси z:

$$\vec{H} = H_z \vec{e}_z \quad (29.2)$$

В этом случае

$$\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{H} \times \vec{r}] \quad (29.3)$$

Преобразуем первое слагаемое в (29.1):

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{1}{2mc} \sum_i [\vec{H} \times \vec{r}_i] \hat{p}_i + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{2} [\vec{H} \times \vec{r}_i]\right)^2 \\ \Rightarrow & \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{e\vec{H}}{2mc} \sum_i [\vec{r}_i \times \vec{p}_i] + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \left(\frac{1}{2} [\vec{H} \times \vec{r}_i]\right)^2 - \frac{e\vec{H}}{mc} \sum_i \vec{s}_i, \end{aligned} \quad (29.4)$$

где $[\vec{r}_i \times \vec{p}_i] = \vec{l}_i$, мы также учли взаимодействие магнитного поля со спином. Каждому механическому моменту можно поставить в соответствие магнитный момент (гиромагнитное отношение):

$$\vec{\mu}_p = -\frac{e}{2mc} \vec{P} \quad (29.5)$$

Для спина гиромагнитное отношение в два раза больше. С учетом преобразований (29.5) получим гамильтониан:

$$\hat{H} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - (\vec{\mu} \vec{H}) + \sum_i \hat{W}_{l_i s_i}, \quad (29.6)$$

где суммарный магнитный момент

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S, \quad (29.7)$$

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2mc} \vec{L}, \quad (29.8)$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{mc} \vec{S} \quad (29.9)$$

Последнее слагаемое в (29.6) соответствует $\mathcal{L} - S$ взаимодействию. Возникает вопрос об иерархии взаимодействий. Если $\mathcal{L} - S$ взаимодействие много больше, чем взаимодействие с магнитным полем, то имеет место приближение $\mathcal{L} - S$ связи, в котором

$$\sum_i \hat{W}_{l_i s_i} = A \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (29.10)$$

В другом случае взаимодействие с магнитным полем может быть много больше, чем $\mathcal{L} - S$ взаимодействие. Критическое магнитное поле определяется из условия:

$$-(\vec{\mu}\vec{H}) \sim \langle A\vec{\mathcal{L}} \cdot \vec{S} \rangle \Rightarrow \quad (29.11)$$

$$\mu_0 H_{\text{кр}} \sim \alpha^2 R \gamma Z^2 \quad (29.12)$$

Режим слабого магнитного поля

Рассмотрим слабое магнитное поле $H \ll H_{\text{кр}}$, гамильтониан в этом случае принимает вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}}^{(0)} + A\vec{\mathcal{L}} \cdot \vec{S} - (\vec{\mu}\vec{H}), \quad (29.13)$$

$$\hat{H}_{\text{ат}}^{(0)} = \sum_i \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (29.13)$$

Влияние магнитного поля будет учтено для состояний $|\mathcal{L} S J M_J\rangle$. Магнитный момент, участвующий во взаимодействии с магнитным полем:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{\mathcal{L}} + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2mc} (\vec{J} + \vec{S}) \quad (29.14)$$

В приближении $\mathcal{L} - S$ связи суммарный спиновый момент в среднем направлен по \vec{J} . В случае слабого магнитного поля вместо суммарного магнитного момента $\vec{\mu}$ в качестве отклика атома на магнитное поле работает эффективный магнитный момент, который является проекцией $\vec{\mu}$ на направление \vec{J} :

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = \frac{(\vec{\mu}\vec{J})\vec{J}}{|\vec{J}|^2} \quad (29.15)$$

Вычислим (29.15):

$$(\vec{\mu}\vec{J}) = -\frac{e}{2mc} (\vec{J} + \vec{S})\vec{J} = -\frac{e}{2mc} (\vec{J}^2 + \vec{J}\vec{S}) = -\frac{e}{2mc} \left(\vec{J}^2 + \frac{\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2}{2} \right), \quad (29.16)$$

$$\vec{J} - \vec{S} = \vec{L} \Rightarrow$$

$$\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - 2\vec{J}\vec{S} = \vec{L}^2 \Rightarrow$$

$$\vec{J}\vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2), \quad (29.17)$$

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = -\frac{\mu_B \vec{J} |\vec{J}|^2}{\hbar |\vec{J}|^2} \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2J(J+1)} \right) \quad (29.18)$$

Число в скобках в (29.18) называется фактором Ланде:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2J(J+1)} \quad (29.19)$$

В результате, получим следующую формулу эффективного магнитного момента:

$$\vec{\mu}_{\text{eff}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g \vec{J} \quad (29.20)$$

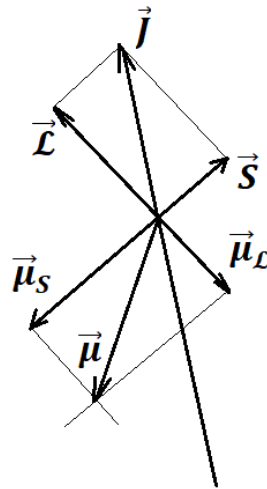


Рис. 29.1. Эффективный магнитный момент.

Расщепление уровней энергии в слабом магнитном поле

Учтем энергию взаимодействия с магнитным полем и посмотрим, какая добавка к энергии атомных состояний возникает в приближении $\mathcal{L} - S$ связи за счет слабого магнитного поля. Оператор взаимодействия имеет вид:

$$\hat{W} = -(\vec{\mu}_{eff} \vec{H}) = \frac{\mu_B}{\hbar} g H_z \hat{J}_z \quad (29.21)$$

В рамках теории возмущений добавка к энергии в слабом магнитном поле составит:

$$\begin{aligned} E_{сл.м.поле} &= \langle \mathcal{L} S J M_J | \frac{\mu_B}{\hbar} g H_z \hat{J}_z | \mathcal{L} S J M_J \rangle = \mu_B g H_z M_J \\ &= \frac{e\hbar}{2mc} H_z g M_J = \hbar \Omega_{цикл} g M_J, \end{aligned} \quad (29.22)$$

где $\Omega_{цикл}$ — циклотронная частота. Раньше при рассмотрении стационарных состояний с учетом тонкой структуры состояния с различными M_J имели одну и ту же энергию. То есть в магнитном поле возникает расщепление по проекции полного момента M_J .

Эффект Зеемана

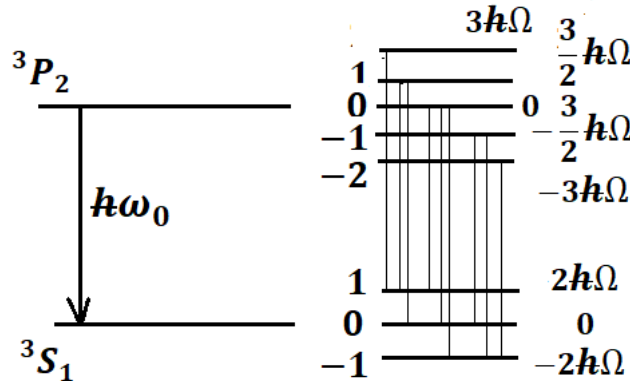


Рис. 29.2. Переход ${}^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$ в слабом магнитном поле.

Расщепление уровней энергии в слабом магнитном поле приводит также и к расщеплению спектральных линий – эффект Зеемана. Рассмотрим дипольно разрешенный переход ${}^3P_2 \rightarrow {}^3S_1$. Пусть данный переход характеризуется спектральной линией с частотой ω_0 . Для состояния 3P_2 квантовое число полного момента $J = 2$, в отсутствие магнитного поля состояния с различными значениями $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$ имеют одинаковую энергию. После включения слабого магнитного поля для каждого M_J возникнет своя добавка к энергии. Фактор Ланде в этом случае будет равен

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \Rightarrow \quad (29.23)$$

$$g({}^3P_2) = \frac{3}{2} \quad (29.24)$$

Возникнет эквидистантное расщепление на пять магнитных или Зеемановских подуровней. Для нижнего состояния 3S_1 квантовое число полного момента $J = 1$, возникнет расщепление на три подуровня $M_J = -1, 0, 1$. Фактор Ланде:

$$g({}^3S_1) = 2 \quad (29.25)$$

Если до того, как мы включили магнитное поле, шел переход с частотой ω_0 , то теперь мы имеем целый набор переходов, при этом правила отбора имеют вид:

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (29.26)$$

Запрещены переходы:

$$J = 0 \rightarrow J = 0; \quad (29.27)$$

$$\Delta J = 0, \Delta M_J = 0 \quad (29.28)$$

Всего возможно 9 переходов. Частота перехода вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_2 - E_1 = E({}^3P_2) + g_2\hbar\Omega M_2 - (E({}^3S_1) + g_1\hbar\Omega M_1) \\ &= \hbar\omega_0 + \hbar\Omega(g_2 M_2 - g_1 M_1) \end{aligned} \quad (29.29)$$

Возможны следующие значения частот переходов:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0, \hbar\omega_0 \pm \frac{\hbar\Omega}{2}, \hbar\omega_0 \pm \hbar\Omega, \hbar\omega_0 \pm \frac{3}{2}\hbar\Omega, \hbar\omega_0 \pm 2\hbar\Omega \quad (29.30)$$

В спектре будут наблюдаться 9 спектральных линий (рис. 29.3).

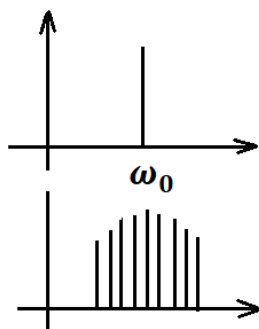


Рис. 29.3. Спектр в слабом магнитном поле.

Таким образом, эффект Зеемана – это расщепление спектральных линий атома в постоянном слабом магнитном поле. Эффект Зеемана бывает нормальный и аномальный. В данном случае мы рассматривали аномальный эффект, поскольку число компонент большое. Нормальный эффект Зеемана соответствует расщеплению на три компоненты: $\omega_0, \omega_0 \pm \Omega$. Он может быть объяснен в рамках классической физики.

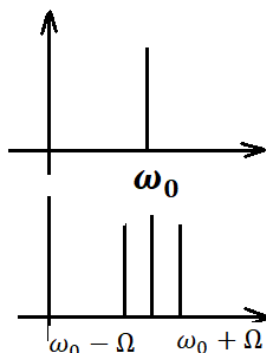


Рис. 29.4. Нормальный эффект Зеемана.

Переходы с $\Delta M_j = 0$ называются π -компонентами. Излучение, которое регистрируется в этом случае, линейно поляризовано по направлению поля. Если детектор стоит по направлению поляризации, то π -компонент вы не увидите. Переходы с $\Delta M_j = \pm 1$ называются σ -компонентами.

Режим сильного магнитного поля

В случае сильного магнитного поля мы не учитываем $\mathcal{L} - S$ взаимодействие, гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}}^{(0)} - (\vec{\mu}\vec{H}), \quad (29.31)$$

Во взаимодействии участвует полный магнитный момент:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\vec{L} - \frac{e}{mc}\vec{S} \quad (29.32)$$

Оператор взаимодействия имеет вид:

$$\widehat{W} = -(\vec{\mu}\vec{H}) = \frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{H} = \frac{\mu_B}{\hbar}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)H \quad (29.33)$$

В рамках стационарной теории возмущений добавка к энергии в сильном магнитном поле составит:

$$E_{\text{сил.м.поле}} = \langle \mathcal{L} S M_L M_S | \widehat{W} | \mathcal{L} S M_L M_S \rangle = \mu_B H (M_L + 2M_S) = \hbar\Omega (M_L + 2M_S) \quad (29.34)$$

(В данном случае правомерно применять теорию возмущений, поскольку магнитное поле является сильным в сравнении с тонким расщеплением, но оно энергия $E_{\text{сил.м.поле}}$ значительно меньше характерных энергий взаимодействия электронов с ядром и друг с другом.) Возникает расщепление уровней в зависимости от величины $(M_L + 2M_S)$.

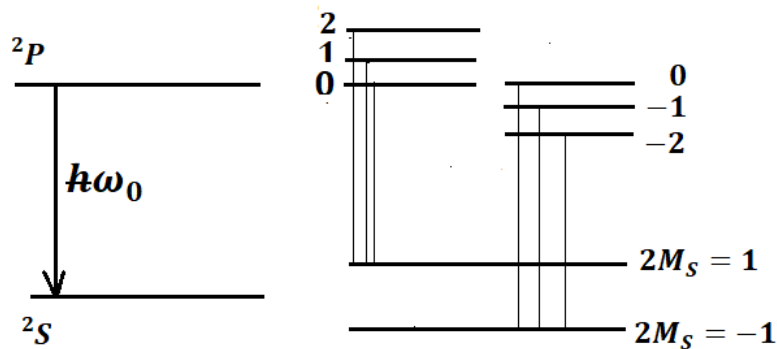


Рис. 29.4. Переход ${}^2P \rightarrow {}^2S$ в сильном магнитном поле.

Эффект Пашена-Бака

Рассмотрим переход ${}^2P \rightarrow {}^2S$. Для терма 2P имеем квантовые числа: $L = 1$, $M_L = 0, \pm 1$, $S = \frac{1}{2}$ и $2M_S = \pm 1$. Интересующая нас сумма принимает значения:

$$M_L + 2M_S = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & -2 \end{matrix} \quad (29.35)$$

Пусть до того, как мы включили магнитное поле, переход шел с частотой ω_0 . После включения сильного магнитного поля, верхний уровень 2P расщепляется на 6 подуровней, 2 из которых вырождены по энергии и соответствуют $M_L + 2M_S = 0$. Для терма 2S имеем квантовые числа: $L = 0$, $M_L = 0$, $S = \frac{1}{2}$ и $2M_S = \pm 1$, следовательно:

$$M_L + 2M_S = \pm 1 \quad (29.36)$$

Возможны переходы, которые удовлетворяют правила отбора:

$$\begin{aligned} \Delta M_S &= 0 \\ \Delta M_L &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (29.37)$$

Частота переходов вычисляется по формуле:

$$\hbar\omega = E({}^2P) + \hbar\Omega(M_{L_2} + 2M_{S_2}) - (E({}^2S) + \hbar\Omega(M_{L_1} + 2M_{S_1}))$$

$$= \hbar\omega_0 + \hbar\Omega\Delta M_L + \hbar\Omega\Delta M_S = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega\Delta M_L \quad (29.38)$$

Таким образом, возможны следующие значения частот переходов:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0, \hbar\omega_0 \pm \hbar\Omega \quad (29.39)$$

Вне зависимости от того, насколько сложная структура подуровней возникла в сильном магнитном поле, с точки зрения спектральных линий мы увидим расщепление на три компоненты – нормальный Лоренцев триплет. Расщепление спектральных линий в сильном магнитном поле называется *эффектом Пашена-Бака*.

Опыт Штерна-Герлаха

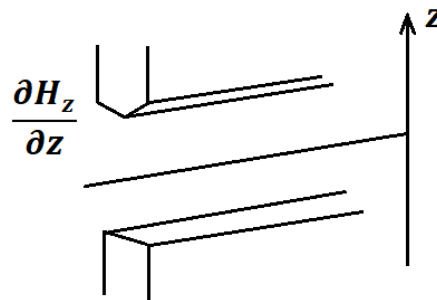


Рис. 29.5. Опыт Штерна-Герлаха.

Результатом опыта Штерна-Герлаха является пространственное расщепление пучка атомов при пролете через неоднородное магнитное поле. Эксперимент впервые был проведен в 1922 году, атомы серебра пропускали через структуру магнитов, которая создавала сильный градиент магнитного поля по направлению z . В результате было обнаружено расщепление пучков на экране. Изначально ожидалось, что расщепление возможно только на нечетное число пучков, но было обнаружено расщепление на два пучка, это привело к пониманию, что у электрона есть спин.

Зная оператор взаимодействия магнитного момента атома с магнитным полем:

$$\hat{W} = -(\vec{\mu}\vec{H}), \quad (29.40)$$

можем найти силу взаимодействия:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}W = (\vec{\mu}\vec{\nabla})\vec{H} \Rightarrow \quad (29.41)$$

$$F_z = (\vec{\mu}\vec{\nabla})H_z = \mu_x \frac{\partial H_z}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H_z}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \approx \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (29.42)$$

Снова получаем два разных случая для слабого и сильного поля.

1) Слабое магнитное поле

В качестве магнитного момента выступает эффективный магнитный момент:

$$\vec{\mu}_{eff} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g\vec{J} \quad (29.43)$$

Сила взаимодействия со слабым магнитным полем:

$$F_z \sim (\mu_{eff})_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \sim -\frac{\mu_B}{\hbar} g\hat{J}_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (29.44)$$

Среднее значение силы:

$$\langle \mathcal{F}_z \rangle = \langle \mathcal{L} S J M_J | \mathcal{F}_z | \mathcal{L} S J M_J \rangle = -\mu_B g M_J \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (29.45)$$

В случае слабого поля сила, которая действует на пучок атомов в направлении z , пропорциональна квантовому числу z -проекции полного момента M_J . Это означает, что пучок расщепляется в пространстве на столько компонент, сколько разных значений M_J возможно, т.е. $2J + 1$, при условии, что $g \neq 0$.

2) Сильное магнитное поле

В качестве магнитного момента выступает полный магнитный момент:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (29.46)$$

Сила взаимодействия с сильным магнитным полем:

$$\mathcal{F}_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\partial H_z}{\partial z} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \quad (29.47)$$

Среднее значение силы:

$$\langle \mathcal{F}_z \rangle = \langle \mathcal{L} S M_L M_S | \mathcal{F}_z | \mathcal{L} S M_L M_S \rangle = -\mu_B \frac{\partial H_z}{\partial z} (M_L + 2M_S) \quad (29.48)$$

В простом случае, когда $\mathcal{L} \neq 0$ и $S \neq 0$, сумма в (29.48) принимает значения через единицу в пределах:

$$M_L + 2M_S = -(M_L^{max} + 2M_S^{max}), \dots, (M_L^{max} + 2M_S^{max}) \quad (29.49)$$

Число пучков в этом случае составит $2(\mathcal{L} + 2S) + 1$.

Пример опыта с кислородом

Рассмотрим опыт Штерна-Герлаха для пучка атомов кислорода в основном состоянии. Конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^4$, термы: $^3P, ^1S, ^1D$. Основным является состояние 3P_2 .

В случае слабого поля сила пропорциональна M_J :

$$\mathcal{F}_z \sim -\mu_B g \frac{\partial H_z}{\partial z} M_J \quad (29.50)$$

Фактор Ланде

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} \neq 0, \quad (29.51)$$

значит, расщепление будет. Квантовое число проекции полного момента принимает значения:

$$M_J = -2, -1, 0, 1, 2 \quad (29.52)$$

Наблюдается 5 пучков.

В случае сильного поля сила пропорциональна $M_L + 2M_S$:

$$\mathcal{F}_z \sim -\mu_B \frac{\partial H_z}{\partial z} (M_L + 2M_S) \quad (29.53)$$

Максимальное и минимальное значения интересующей нас суммы будут равны:

$$(M_L + 2M_S)_{max} = \mathcal{L} + 2S = 3, \quad (29.54)$$

$$(M_L + 2M_S)_{min} = -3 \quad (29.55)$$

Наблюдается 7 пучков.

Пример опыта с азотом

Рассмотрим опыт Штерна-Герлаха для пучка атомов азота в основном состоянии. Конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^3$, состояние: $^4S_{3/2}$. Фактор Ланде

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2J(J+1)} = 2 \neq 0 \quad (29.56)$$

В случае слабого поля сила пропорциональна M_J :

$$\mathcal{F}_z \sim -\mu_B g \frac{\partial H_z}{\partial z} M_J \quad (29.57)$$

Поскольку $J = \frac{3}{2}$, квантовое число проекции полного момента принимает 4 возможных значения:

$$M_J = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \quad (29.58)$$

Наблюдается 4 пучка.

В случае сильного поля сила пропорциональна $M_L + 2M_S$:

$$\mathcal{F}_z \sim -\mu_B \frac{\partial H_z}{\partial z} (M_L + 2M_S) \quad (29.59)$$

Поскольку $\mathcal{L} = 0$, нужно явно выписать все возможные значения суммы $M_L + 2M_S$. Квантовое число суммарного спина $S = \frac{3}{2}$, следовательно, $M_S = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$, тогда

$$M_L + 2M_S = 2M_S = \pm 3, \pm 1 \quad (29.60)$$

Наблюдается 4 пучка.

Пример опыта с водородом

Рассмотрим опыт Штерна-Герлаха для пучка атомов водорода в основном состоянии. Конфигурация: $1s$, состояние: $^2S_{1/2}$. Фактор Ланде

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2J(J+1)} = 2 \neq 0 \quad (29.61)$$

В случае слабого поля сила пропорциональна:

$$\mathcal{F}_z \sim -\mu_B g \frac{\partial H_z}{\partial z} M_J = -2\mu_B \frac{\partial H_z}{\partial z} m_s = -\frac{e\hbar}{mc} \frac{\partial H_z}{\partial z} m_s \quad (29.62)$$

У атома водорода в основном состоянии нет орбитального момента, фактически, расщепление пучков по значениям M_J является расщеплением пучков по проекции спина $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Наблюдается 2 пучка. Предположим, мы выделили пучок с $m_s = \frac{1}{2}$, при этом $S_z = \frac{\hbar}{2}$, т.е.

$$\left| s_z = \frac{\hbar}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (29.63)$$

А теперь направим этот выделенный пучок в еще один прибор для опыта Штерна-Герлаха, в котором создан градиент магнитного поля в направлении оси x . В этом случае сила пропорциональна:

$$\mathcal{F}_x \sim \mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} = -\frac{e}{mc} s_x \frac{\partial H_x}{\partial x} \quad (29.64)$$

Среднее значение силы:

$$\langle \mathcal{F}_x \rangle = -\mu_B m_s \frac{\partial H_x}{\partial x} m_{s_x}, \quad (29.65)$$

где m_{s_x} – квантовое число проекции спина на ось x . То есть теперь сила определяется возможными значениями проекция спина на направление x , а у нас задано состояние спина с конкретным значением проекции спина на направление z . Мы знаем, что оператор x -проекции спина имеет вид:

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (29.66)$$

физическая величина x -проекции спина принимает значения:

$$s_x = \pm \frac{\hbar}{2}, \quad (29.66)$$

собственные состояния оператора \hat{s}_x :

$$\begin{aligned} |\chi_+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ |\chi_-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (29.67)$$

Представим исходное состояние (29.63) в базисе (29.67):

$$\left| s_z = \frac{\hbar}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\chi_-\rangle \quad (29.68)$$

Как видно, возможны два значения x -проекции спина, поэтому будем снова наблюдать расщепление на два пучка.

Электронный парамагнитный резонанс

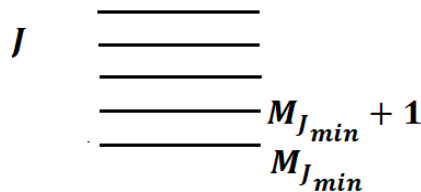


Рис. 29.6. Электронный парамагнитный резонанс.

Явление электронного парамагнитного резонанса было открыто Е.Завойским в 1944 году. Пусть у нас есть слабое магнитное поле, и происходит расщепление некоторого состояния с конкретным значением J на Зеемановские подуровни. Добавка к энергии в слабом магнитном поле составляет:

$$E_{\text{сл.м.поле}} = \mu_B g H M_J = \hbar \Omega g M_J \quad (29.69)$$

Характерное расстояние по энергии между Зеемановскими подуровнями составляет:

$$\Delta E_{\text{расщ}} = \hbar \Omega g \quad (29.70)$$

Интересно было бы вызвать переходы между Зеемановскими подуровнями. С точки зрения спонтанных переходов, мы понимаем, что они являются сильно запрещенными. Поэтому для того, чтобы такие переходы возникли, нужно приложить внешнее СВЧ поле (вынужденные переходы). СВЧ излучение должно иметь частоту, соответствующую резонансу:

$$\hbar \omega_{\text{СВЧ}} = \hbar \Omega g \Rightarrow \quad (29.71)$$

Условие резонанса:

$$\omega_{\text{СВЧ}} = \Omega g \quad (29.72)$$

По динамике поглощения СВЧ излучения можно получить информацию о среде.

Лекция 30. Эффект Штарка в атоме водорода

Система водородоподобного иона во внешнем электрическом поле

Эффект Штарка – это расщепление спектральных линий в постоянном электрическом поле. Данный эффект был открыт Штарком в 1913 году на атоме водорода.

Рассмотрим водородоподобный ион во внешнем постоянном электрическом поле, гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0), \quad (30.1)$$

где дипольный момент

$$\vec{d} = e\vec{r} \quad (30.2)$$

Будем рассматривать постоянное электрическое поле, направленное вдоль оси z:

$$\vec{\mathcal{E}}_0 = \mathcal{E}_{0z}\vec{e}_z \quad (30.3)$$

Оператор взаимодействия в сферической системе координат имеет вид:

$$\hat{W} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0) = -d_z\mathcal{E}_0 = -e\mathcal{E}_0r \cos \theta \quad (30.4)$$

Мы можем попробовать учесть данное взаимодействие в рамках теории возмущений. Но попытка оценить поправку к энергии в первом порядке теории возмущений приводит к тривиальному результату:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_{nlm} | -e\mathcal{E}_0r \cos \theta | \psi_{nlm} \rangle = \langle R_n^l | -e\mathcal{E}_0r | R_n^l \rangle \langle Y_l^m | \cos \theta | Y_l^m \rangle = 0 \quad (30.5)$$

Это справедливо для произвольного сферически симметричного потенциала, за исключением атома водорода. Во втором порядке теории возмущений поправку к энергии составит:

$$\Delta E_{nlm}^{(2)} = \sum_{\tilde{n}\tilde{l}\tilde{m}} \frac{|W_{nlm}^{\tilde{n}\tilde{l}\tilde{m}}|^2}{E_{nlm}^{(0)} - E_{\tilde{n}\tilde{l}\tilde{m}}^{(0)}} \quad (30.6)$$

Матричный элемент

$$\langle Y_l^m | \cos \theta | Y_{l'}^{m'} \rangle \neq 0 \quad (30.7)$$

при $m = m'$ и $l = l' \pm 1$. Таким образом, в (30.6) снимается суммирование по \tilde{m} и ведется суммирование по $\tilde{l} = l \pm 1$:

$$\Delta E_{nlm}^{(2)} = \sum_{\tilde{n}, \tilde{l}=l\pm 1} \frac{|W_{nlm}^{\tilde{n}\tilde{l}m}|^2}{E_{nlm}^{(0)} - E_{\tilde{n}\tilde{l}m}^{(0)}} = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}_0^2, \quad (30.8)$$

где α – поляризуемость. Если мы рассматриваем некоторое стационарное состояние сферически симметричного атома, то дипольный момент равен нулю, и возникает только индуцированный дипольный момент:

$$\vec{P}_{\text{инд}} = \alpha\vec{\mathcal{E}} \quad (30.9)$$

Приведенные выше рассуждения несправедливы для систем с кулоновским взаимодействием, потому что в кулоновском поле есть, так называемое, случайное вырождение, то есть вырождение по энергии состояний с различными значениями l . Теория возмущений для вырожденных состояний модифицируется. Например, состояния $2s$ и $2p$ в атоме водорода являются вырожденными, на самом деле, в данном случае вырождено 4 состояния, так как $2p$ имеет три возможных значения $m = 0, \pm 1$. Любая суперпозиция этих состояний тоже будет являться стационарным состоянием. Однако какая-то из суперпозиций может характеризоваться ненулевым дипольным моментом, то есть у системы в отсутствие поля уже есть дипольный момент. Возникает линейный эффект Штарка.

Случай вырожденных состояний

В рамках стационарной теории возмущений в первом порядке мы получали следующее соотношение на коэффициенты:

$$(E - E_k^{(0)})C_k = \sum_m W_{km}C_m \quad (30.10)$$

Нам нужно найти не только поправки к энергии, но и правильные волновые функции. Введем обозначения для вырожденных состояний в атоме водорода при $n = 2$:

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &= |2s \ m = 0\rangle \\ |\varphi_2\rangle &= |2p \ m = 0\rangle \\ |\varphi_3\rangle &= |2p \ m = 1\rangle \\ |\varphi_4\rangle &= |2p \ m = -1\rangle \end{aligned} \quad (30.11)$$

Для этих состояний запишем уравнения (30.10) и найдем соответствующие амплитуды вероятностей. Первое уравнение имеет вид:

$$\Delta E C_1 = W_{11}C_1 + W_{12}C_2 + W_{13}C_3 + W_{14}C_4 = W_{12}C_2 \quad (30.12)$$

Мы уже говорили, что матричный элемент $W_{nlm}^{n\tilde{l}\tilde{m}} \neq 0$ при $m = \tilde{m}$ и $l = \tilde{l} \pm 1$. Отсюда следует, что все диагональные элементы равны нулю $W_{11} = W_{22} = W_{33} = W_{44} = 0$. Ненулевыми окажутся только элементы $W_{12} \neq 0$ и $W_{21} = W_{12}^* \neq 0$. Для амплитуд C_2, C_3 и C_4 получим уравнения:

$$\Delta E C_2 = W_{21}C_1, \quad (30.13)$$

$$\Delta E C_3 = 0, \quad (30.14)$$

$$\Delta E C_4 = 0 \quad (30.15)$$

Видно, что состояния $|\varphi_3\rangle$ и $|\varphi_4\rangle$ не связываются данным взаимодействием ни с каким другим состоянием и имеют нулевую добавку к энергии $\Delta E = 0$. Состояния $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$ оказываются связаны:

$$\begin{cases} \Delta E C_1 = W_{12}C_2 \\ \Delta E C_2 = W_{21}C_1 \end{cases} \quad (30.16)$$

Условием совместности системы (30.16) является равенство нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} \Delta E & -W_{12} \\ -W_{21} & \Delta E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \quad (30.17)$$

$$\begin{aligned}\Delta E^2 &= |W_{12}|^2 \Rightarrow \\ \Delta E &= \pm |W_{12}| \end{aligned} \quad (30.18)$$

Видим, что возможно два значения добавки к энергии, положительное и отрицательное, соответственно, существует два состояния ψ_+ и ψ_- . Усредняя по волновым функциям в атоме водорода:

$$\psi_{nlm} = R_n^l Y_l^m, \quad (30.19)$$

где

$$R_{2s} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \quad (30.20)$$

$$R_{2p} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}, \quad (30.21)$$

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (30.22)$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (30.23)$$

вычислим матричный элемент W_{12} :

$$\langle \psi_{2s m=0} | r \cos \theta | \psi_{2p m=0} \rangle = \langle R_{2s} | r | R_{2p} \rangle \langle Y_0^0 | \cos \theta | Y_1^0 \rangle, \quad (30.24)$$

где

$$\begin{aligned}\langle Y_0^0 | \cos \theta | Y_1^0 \rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \{x = \cos \theta\} \\ &= \frac{\sqrt{3}}{4\pi} 2\pi \int_{-1}^1 x^2 dx = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} 2\pi \frac{2}{3} = \frac{1}{\sqrt{3}}, \end{aligned} \quad (30.25)$$

$$\begin{aligned}\langle R_{2s} | r | R_{2p} \rangle &= \left\{ \rho = \frac{r}{a_0} \right\} = a_0 \int_0^\infty \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \rho e^{-r/a_0} \frac{r r^2 dr}{a_0^4} = \frac{a_0}{4\sqrt{3}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \rho^4 e^{-\rho} d\rho \\ &= \frac{a_0}{4\sqrt{3}} \left(\int_0^\infty \rho^4 e^{-\rho} d\rho - \frac{1}{2} \int_0^\infty \rho^5 e^{-\rho} d\rho \right) = \frac{a_0}{4\sqrt{3}} \left(24 - \frac{1}{2} 24 \cdot 5 \right) \\ &= -\frac{a_0 \cdot 36}{4\sqrt{3}} = -\frac{9a_0}{\sqrt{3}} \end{aligned} \quad (30.26)$$

При вычислениях мы использовали следующие утверждения:

$$\int_0^\infty e^{-\xi} \xi^{p-1} d\xi = \Gamma(p), \quad (30.27)$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (30.28)$$

В результате, матричный элемент будет равен

$$W_{21} = W_{12} = \langle \psi_{2s\ m=0} | -e\mathcal{E}_0 r \cos \theta | \psi_{2p\ m=0} \rangle = -e\mathcal{E}_0 \frac{(-9a_0)}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{3}} = 3e\mathcal{E}_0 a_0 \quad (30.29)$$

Осталось найти суперпозицию состояний $|\varphi_1\rangle$ и $|\varphi_2\rangle$. Получим

$$\Delta E = W_{12} \Rightarrow C_1 = C_2, \quad (30.30)$$

$$\Delta E = -W_{12} \Rightarrow C_1 = -C_2 \quad (30.31)$$

Этим двум случаям соответствуют волновые функции:

$$\psi_+ = \frac{\psi_{2s} + \psi_{2p\ m=0}}{\sqrt{2}}, \quad (30.32)$$

$$\psi_- = \frac{\psi_{2s} - \psi_{2p\ m=0}}{\sqrt{2}}, \quad (30.33)$$

и энергии:

$$\psi_+ \rightarrow E = 3e\mathcal{E}_0 a_0 < 0, \quad (30.34)$$

$$\psi_- \rightarrow E = -3e\mathcal{E}_0 a_0 > 0 \quad (30.35)$$

Вычислим дипольные моменты для состояний ψ_+ и ψ_- :

$$\begin{aligned} \langle d_z \rangle |_{\psi_+} &= \langle \psi_+ | d_z | \psi_+ \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_{2s} + \psi_{2p} | r \cos \theta | \psi_{2s} + \psi_{2p} \rangle \\ &= \frac{e}{2} (\langle \psi_{2s} | r \cos \theta | \psi_{2p} \rangle + \langle \psi_{2p} | r \cos \theta | \psi_{2s} \rangle) = -3a_0 e \neq 0 \end{aligned} \quad (30.36)$$

Заметим, что среднее значение дипольного момента в состояниях ψ_{2s} и ψ_{2p} будет равно нулю:

$$\langle \psi_{2s} | d_z | \psi_{2s} \rangle = 0, \quad (30.37)$$

$$\langle \psi_{2p} | d_z | \psi_{2p} \rangle = 0 \quad (30.38)$$

Вследствие того, что $\langle d_z \rangle |_{\psi_+} \neq 0$, возникает линейный эффект Штарка, который приводит к расщеплению уровней на (30.34) и (30.35).

Расщепление энергетических уровней

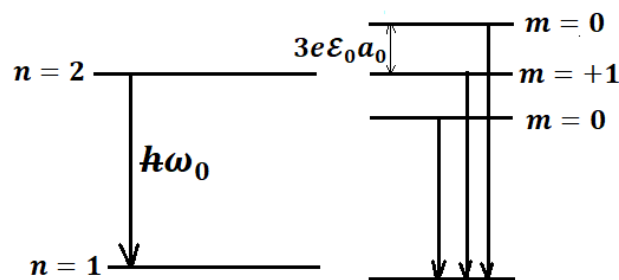


Рис.30.1. Переход между состояниями $n = 2$ и $n = 1$ в атоме водорода в присутствии постоянного электрического поля.

Рассмотрим также невырожденное состояние с $n = 1$. В этом случае в этом же постоянном электрическом поле возникнет квадратичная добавка к энергии:

$$E = -\frac{Z^2 Ry}{n^2} + E_{\text{лин}} - \frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_0^2, \quad (30.39)$$

где слагаемое $E_{\text{лин}}$ соответствует линейному эффекту Штарка, если он есть, а $-\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}_0^2$ соответствует обычному квадратичному эффекту Штарка, связанному с поляризуемостью. Таким образом, возникает незначительное смещение уровня $n = 1$. Если без учета поля переход между состояниями $n = 2$ и $n = 1$ имел частоту ω_0 , то с появлением поля возможны три перехода, удовлетворяющие правилам отбора:

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (30.40)$$

В спектре появятся 3 компоненты.

Стоит заметить, что все рассуждения производились без учета тонкой структуры. Это означает, что взаимодействие с электрическим полем не слишком мало, $\mathcal{L} - S$ взаимодействие оказывается слабее и учитывается следующим:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0) + \hat{W}_{ls} \quad (30.41)$$

В случае слабого электрического поля возникает ситуация $(\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0) \sim \hat{W}_{ls}$ или $\hat{W}_{ls} \gg (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0)$, когда нужно сначала учитывать тонкую структуру. Можно считать, что все наши рассуждения справедливы при поле

$$\mathcal{E}_0 \sim 3 \cdot 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}} \quad (30.42)$$

Критическое поле можно оценить как

$$\mathcal{E}_{0\text{кр}} \sim 3 \cdot 10^3 \frac{\text{В}}{\text{см}} \quad (30.43)$$

При $\mathcal{E}_0 < \mathcal{E}_{0\text{кр}}$ необходимо сначала учитывать тонкую структуру. Оценим величину расщепления в нашем случае:

$$\begin{aligned} \Delta E = 3e\mathcal{E}_0 a_0 \Big|_{\mathcal{E}_0 \sim 3 \cdot 10^4 \frac{\text{В}}{\text{см}}} &= 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^4 \cdot 0,5 \cdot 10^{-8} \approx 1,6 \cdot 0,5 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} \\ &\approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \approx 0,5 \text{ мэВ} \end{aligned} \quad (30.44)$$

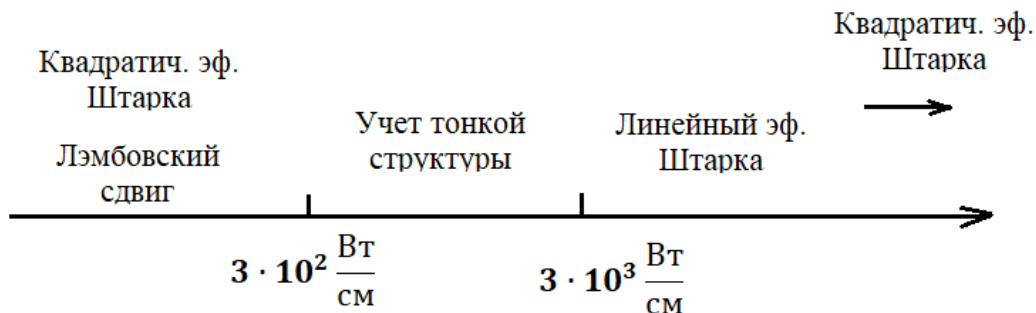


Рис.30.2. Шкала значений поля.

При $\mathcal{E}_0 > \mathcal{E}_{0\text{кр}}$ не учитывается тонкая структура, для некоторых состояний возникает линейный эффект Штарка. При $\mathcal{E}_0 < \mathcal{E}_{0\text{кр}}$ сначала учитывается тонкая структура, затем взаимодействие с электрическим полем. При $\mathcal{E}_0 < 3 \cdot 10^2 \frac{\text{В}}{\text{см}}$ учитывается также Лэмбовский сдвиг, возникает квадратичный эффект Штарка. В пределе очень больших полей $\mathcal{E}_0 \gg \mathcal{E}_{0\text{кр}}$ снова проявляется квадратичный эффект Штарка. Таким образом, надо понимать, что линейный эффект Штарка имеет место для вырожденных состояний с разными квантовыми числами l , фактически, только в водородоподобных системах с кулоновским взаимодействием.



Лекция 31. Квантовое электромагнитное поле

Введение

Мы получили коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\vec{d}_{if}|^2 \quad (31.1)$$

Вообще говоря, величину (31.1) мы получили, не вводя сам механизм спонтанных переходов, оставляя за кадром природу этих эффектов. Мы вывели A_{if} на основании известного нам коэффициента Эйнштейна для вынужденных переходов B_{if} , воспользовавшись распределением Планка. Если мы хотим получить формулу (31.1) из первых принципов, то нам нужно рассмотреть электромагнитное поле как квантовое. Мы увидим, что спонтанные переходы являются следствием взаимодействия атома с квантовым электромагнитным полем, которое находится в основном состоянии, то есть в вакуумном состоянии с $N_\gamma = 0$. Нам удалось получить точную величину A_{if} , не прибегая к квантовому рассмотрению поля, поскольку мы использовали распределение Планка, в котором уже содержатся квантовые свойства излучения.

Классические уравнения Максвелла. Волновое уравнение для бегущих волн

Для свободного электромагнитного поля в вакууме, т.е. без токов зарядов, можно записать уравнения Максвелла в следующем виде:

$$\begin{cases} \text{rot} \vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathcal{E}}}{\partial t} \\ \text{div} \vec{\mathcal{E}} = 0 \\ \text{div} \vec{H} = 0 \end{cases} \quad (31.2)$$

Из уравнений (31.2) получим, так называемое, волновое уравнение. Для этого вспомним, что

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (31.3)$$

С другой стороны, если мы используем кулоновскую калибровку, то

$$\text{div} \vec{A} = 0 \Rightarrow \varphi = 0, \quad (31.4)$$

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (31.5)$$

Подставим (31.3) и (31.5) во второе уравнение (31.2):

$$\text{rot} \text{rot} \vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \Rightarrow \quad (31.6)$$

$$\text{grad div}\vec{A} - \Delta\vec{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \Rightarrow \quad (31.6)$$

$$\Delta\vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (31.7)$$

Мы получили волновое уравнение для векторного потенциала. В случае вакуума в правой части уравнения (31.7) стоит ноль, в общем случае, в среде, справа стоит вторая производная от полной поляризации по времени с точностью до константы. Поскольку мы рассматриваем электромагнитное поле, то решение будем искать в виде волн, то есть векторный потенциал можно представить в виде:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{k,\lambda} \vec{e}_{k\lambda} \left(A_k(t) e^{i\vec{k}\vec{r}} + A_k e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right), \quad (31.8)$$

где $\lambda = 1, 2$ – индекс поляризации. С учетом того, что электромагнитные волны поперечные, для каждого направления \vec{k} возможны два направления поляризации электрического поля (рис. 30.1).

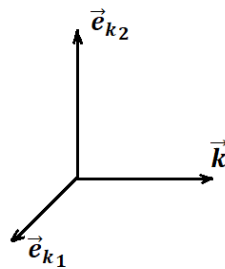


Рис. 31.1. Поляризация.

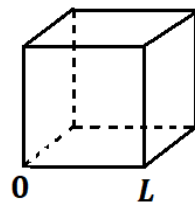


Рис. 31.2. Объем.

Выделим в пространстве некоторый куб с ребром L и будем рассматривать поле в данном объеме. Правильно выбрать куб таким образом, чтобы выполнялось условие периодичности. Подставим решение (31.8) в (31.7) и получим уравнения для амплитуд:

$$-k^2 A_k - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A_k}{\partial t^2} = 0 \Rightarrow \quad (31.9)$$

$$\ddot{A}_k + \omega^2 A_k = 0 \quad (31.10)$$

Таким образом, при разложении по пространственным модам амплитуда каждой моды удовлетворяет уравнению осциллятора. Откуда возникает мысль о переходе к квантовому описанию. При этом векторный потенциал \vec{A} станет оператором, и амплитуды A_k превратятся в некие операторы, характеризующие возбуждение или заселение пространственных мод и, которые, так или иначе, удовлетворяют уравнению, связанному с гармоническим осциллятором, в квантовом случае это будет квантовый осциллятор.

Переход к квантовому описанию

Фактически, мы получили уравнение осциллятора:

$$\ddot{A}_{k\lambda} + \omega_{A_{k\lambda}}^2 A_{k\lambda} = 0 \quad (31.11)$$

Для того, чтобы описывать электромагнитное поле как квантовый объект, нужно получить его гамильтониан. Посмотрим, чему равна энергия электромагнитного поля в классическом случае. Решением (31.11) являются функции:

$$A_{k\lambda}(t) = a_{k\lambda} e^{-i\omega t} \quad (31.12)$$

Представим все наши величины в виде разложения по бегущим волнам:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{k,\lambda} \left(\vec{e}_{k\lambda} a_{k\lambda} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \vec{e}_{k\lambda} a_{k\lambda}^* e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right), \quad (31.13)$$

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = (-i) \sum_{k,\lambda} \frac{\omega}{c} \left(\vec{e}_{k\lambda} a_{k\lambda} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} - \vec{e}_{k\lambda} a_{k\lambda}^* e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right), \quad (31.14)$$

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} = i \sum_{k,\lambda} [\vec{k} \times \vec{e}_{k\lambda}] \left(a_{k\lambda} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} - a_{k\lambda}^* e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right) \quad (31.15)$$

Найдем энергию такого электромагнитного поля:

$$W = \frac{1}{8\pi} \int dV \left(|\vec{\mathcal{E}}|^2 + |\vec{H}|^2 \right) \quad (31.16)$$

При интегрировании по объему в (31.16) учтем, что

$$\int e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} d\vec{r} \rightarrow \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (31.17)$$

Кроме того, мы используем усреднение по высокочастотным пространственным осцилляциям. Наибольший вклад дают слагаемые, которые характеризуются медленной зависимостью по r . Быстро осциллирующие слагаемые вида $e^{2i\vec{k}\vec{r}}$ уходят:

$$\int e^{2i\vec{k}\vec{r}} dV \rightarrow 0 \quad (31.18)$$

Тогда

$$W = \frac{2}{8\pi} L^3 \sum_{k\lambda} \left(\frac{\omega_{k\lambda}^2}{c^2} (a_{k\lambda} a_{k\lambda}^* + a_{k\lambda}^* a_{k\lambda}) \right) \quad (31.19)$$

При переходе к квантовому описанию в качестве оператора энергии будет выступать гамильтониан. Гамильтониан вида (31.19) нам уже встречался – это гамильтониан

гармонического осциллятора, представленный через операторы рождения и уничтожения. Перепишем (31.19) в виде

$$W = \frac{L^3}{4\pi c^2} \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \frac{\omega_{k\lambda}}{\hbar} \left(\frac{a_{k\lambda} a_{k\lambda}^* + a_{k\lambda}^* a_{k\lambda}}{2} \right) \quad (31.20)$$

Обезразмерим полученное выражение так, что

$$\sqrt{\frac{L^3}{4\pi c^2} \frac{\omega_{k\lambda}}{\hbar}} a_{k\lambda} \rightarrow a_{k\lambda}^{\text{безр}} \quad (31.21)$$

Получим

$$W = \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \left(\frac{a_{k\lambda} a_{k\lambda}^* + a_{k\lambda}^* a_{k\lambda}}{2} \right) \quad (31.22)$$

Перейдем к операторам и получим гамильтониан электромагнитного поля:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{эм}} &= \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \left(\frac{\hat{a}_{k\lambda} \hat{a}_{k\lambda}^+ + \hat{a}_{k\lambda}^+ \hat{a}_{k\lambda}}{2} \right) = \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \left(\frac{2\hat{a}_{k\lambda}^+ \hat{a}_{k\lambda} + 1}{2} \right) \\ &= \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \left(\hat{n}_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (31.23)$$

где мы учли, что

$$[\hat{a}_{k\lambda}, \hat{a}_{k\lambda}^+] = 1 \quad (31.24)$$

От операторов рождения и уничтожения мы можем перейти к операторам полевых квадратур. Будем считать, что:

$$\hat{a} = \frac{\hat{Q} + i\hat{p}}{\sqrt{2}}, \quad (31.25)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{\hat{Q} - i\hat{p}}{\sqrt{2}}, \quad (31.26)$$

где \hat{Q}, \hat{p} – координатная и импульсная квадратуры поля. Подставим (31.25) и (31.26) в (31.23):

$$\hat{H}_{\text{эм}} = \sum_{k\lambda} \hbar \omega_{k\lambda} \frac{\hat{Q}_{k\lambda}^2 + \hat{p}_{k\lambda}^2}{2} = \sum_{k\lambda} \frac{\hbar \omega_{k\lambda}}{2} \left(\hat{Q}_{k\lambda}^2 - \frac{\partial^2}{\partial \hat{Q}_{k\lambda}^2} \right), \quad (31.27)$$

где мы также учли, что

$$\hat{p} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \hat{Q}} \quad (31.28)$$

Можем сделать вывод, что, во-первых, квантовое электромагнитное поле представимо в виде суперпозиции мод, каждая мода описывается как квантовый гармонический осциллятор. В квантовом описании векторный потенциал (аналогично, электрическое и магнитное поля) представляет собой разложение по пространственным модам:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{k, \lambda} \vec{e}_{k\lambda} \left(\hat{a}_{k\lambda} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{a}_{k\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right) \quad (31.29)$$

где $\hat{a}_{k\lambda}$ и $\hat{a}_{k\lambda}^+$ – операторы рождения и уничтожения фотонов в данных пространственных модах.

Рассмотрим одну моду. Начнем с классического случая, пусть у нас есть вектора $\vec{\mathcal{E}}, \vec{H}$ и \vec{k} . Мы помним, что

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (31.30)$$

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (31.31)$$

Энергия определяется по формуле

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{8\pi} \int dV \left(|\vec{\mathcal{E}}|^2 + |\vec{H}|^2 \right) = \frac{L^3}{4\pi} \left(\frac{1}{c^2} (\dot{A})^2 + k^2 A^2 \right) \\ &= \frac{L^3}{4\pi c^2} \left((\dot{A})^2 + \omega^2 A^2 \right) \end{aligned} \quad (31.32)$$

Мы снова получили энергию гармонического осциллятора. При переходе к квантовому описанию получим гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{Q}^2 + \hat{p}^2) = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{Q}^2 - \frac{\partial^2}{\partial \hat{Q}^2} \right) \quad (31.33)$$

Сравнивая (31.32) с (31.33), получим

$$\begin{aligned} Q &\rightarrow A \\ p &\rightarrow \dot{A} \end{aligned} \quad (31.34)$$

Однако, обычно в качестве координаты удобно использовать электрическую составляющую поля

$$Q \rightarrow \frac{\vec{\mathcal{E}}}{\sqrt{2}} \quad (31.35)$$

Из (31.25) и (31.26) следует, что

$$\hat{Q} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^+}{\sqrt{2}}, \quad (31.36)$$

$$\hat{p} = \frac{\hat{a} - \hat{a}^+}{\sqrt{2}} \quad (31.37)$$

Квантовое электромагнитное поле в случае одной моды

Гамильтониан квантового поля в случае одной моды принимает вид:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\xi^2 + \hat{p}_\xi^2), \quad (31.35)$$

где ξ – безразмерная полевая координата. Ранее мы видели, что в качестве полевой координаты выступает векторный потенциал, а в качестве оператора импульса – электрическое поле. Но мы знаем, что аналогичное осцилляторное представление возникает и в случае Фурье преобразования, то есть все равно, что выбрать в качестве обобщенной координаты. В ряде случаев в качестве обобщенной координаты нам будет удобно выбрать именно составляющую электрического поля:

$$\xi = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \quad (31.36)$$

Напомним, что подобный вид гамильтониана мы уже получали для обычного механического осциллятора:

$$\hat{H} = \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (31.37)$$

При введении обобщенных координаты и импульса

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega}}, \quad (31.38)$$

$$p_\xi = \frac{p_x}{\sqrt{\hbar m\omega}} \quad (31.39)$$

мы как раз получали гамильтониан вида (31.35).

По аналогии с (31.39) в нашем случае можем ввести обобщенный импульс в виде:

$$p_\xi = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad (31.40)$$

В итоге получим

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \quad (31.41)$$

Теперь можем посмотреть решение стационарного уравнения Шредингера для такого полевого осциллятора:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (31.42)$$

Мы уже знаем решение этой задачи для механического осциллятора:

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi} \sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (31.43)$$

причем энергия имеет следующий эквидистантный спектр:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (31.44)$$

Подставим (31.36) в решение (31.43):

$$\psi_n(\mathcal{E}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}_0} \sqrt{\pi} \sqrt{2^n n!}} H_n \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \right) e^{-\mathcal{E}^2/2\mathcal{E}_0^2} \quad (31.45)$$

Например, при $n = 0$:

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (31.46)$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \sqrt{\pi}}} e^{-\varepsilon^2/2\varepsilon_0^2} \quad (31.47)$$

Видно, что волновая функция $\psi_n(\mathcal{E})$ определяет распределение поля по каким-то своим собственным значениям в данной моде. Плотность вероятности распределения поля при $n = 0$:

$$|\psi_0|^2 = \rho\left(\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon_0}\right) = \frac{1}{\varepsilon_0 \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2/\varepsilon_0^2} \quad (31.48)$$

Таким образом, мы можем понять, какие значения электрической составляющей поля возможны для данной полевой моды при условии, что поле находится в состоянии с конкретным значением энергии.

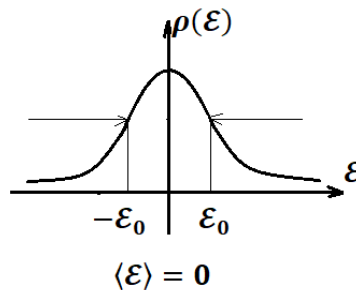


Рис. 31.3. Плотность вероятности распределения поля при $n = 0$.

Состояние при $n = 0$ называется вакуумным, потому что в таком поле нет фотонов. Мы видим, что даже если в поле нет фотонов, значение напряженности не обязательно равно нулю, тем не менее, среднее значение поля, конечно, равно нулю $\langle \mathcal{E} \rangle = 0$. Характерное поле составляет $\mathcal{E}_{\text{хар}} \sim \varepsilon_0$. Для того, чтобы оценить величину ε_0 , вспомним формулу для энергии поля:

$$\frac{L^3}{8\pi} (|\vec{\mathcal{E}}|^2 + |\vec{H}|^2) \rightarrow \frac{L^3}{8\pi} \langle \mathcal{E}^2 \rangle \cdot 2 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (31.49)$$

В вакуумном состоянии дисперсия поля равна

$$D_{\mathcal{E}} = \langle \mathcal{E}^2 \rangle = \frac{\varepsilon_0^2}{2} \quad (31.50)$$

Подставив (31.50) в (31.49), получим

$$\begin{aligned} \frac{L^3}{4\pi} \frac{\varepsilon_0^2}{2} &= \frac{\hbar\omega}{2} \Rightarrow \\ \varepsilon_0 &= \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega}{L^3}} \end{aligned} \quad (31.51)$$

Можем записать, что

$$\mathcal{E} \cong \langle \mathcal{E} \rangle \pm \sqrt{D_{\mathcal{E}}} \Rightarrow \quad (31.52)$$

$$\mathcal{E}_{\text{хар}} \sim \mathcal{E}_0 \quad (31.53)$$

Характерное поле определяется корнем из дисперсии, то есть квантовыми флуктуациями. Заметим также, что величина характерного поля \mathcal{E}_0 определяется величиной рассматриваемого объема.

Рассмотрим состояние с $n = 2$:

$$E_2 = \hbar\omega \frac{5}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} + 2\hbar\omega, \quad (31.54)$$

$$\psi_{n=2} \sim H_2 \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \right) e^{-\mathcal{E}^2/2\mathcal{E}_0^2} \Rightarrow \rho_{n=2}(\mathcal{E}) \quad (31.55)$$

Зачастую нас интересует не распределение поля (31.55), а энергия, тогда состоянию можно поставить в соответствие вектор состояния $|n = 2\rangle$. Такое состояние обычно называют двухфотонным, или говорят, что в поле два фотона, имея в виду, что к энергии вакуумного состояния прибавляется энергия двух фотонов (31.54).

Состояния ψ_n называются Фоковскими. Нужно заметить, что такие состояния достаточно тяжело сгенерировать в эксперименте, особенно состояния с большим номером. На сегодняшний день более-менее успешно получают Фоковские состояния с $n < 10$. Более того, возможна генерация более сложных квантовых состояний поля, например, когерентного состояния.

Когерентное состояние в полевого осцилляторе

Мы уже обсуждали, что такое когерентное состояние, когда исследовали обычный гармонический осциллятор для частицы с массой m . Пусть в начальный момент времени состояние готовится в виде:

$$\psi^{\text{ког}}|_{t=0} \sim \frac{1}{\sqrt{a}\sqrt{\pi}} e^{-(x-x_0)^2/2a^2}, \quad (31.56)$$

где $a = \sqrt{\hbar/m\omega}$.



Рис. 31.4. Вакуумное состояние гармонического осциллятора, сдвинутое на x_0 .

В случае полевого осциллятора по аналогии получим:

$$\psi_{\text{ког}} \sim \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{\mathcal{E}_0}} e^{-(\mathcal{E}-\mathcal{E}_{\text{сдв}})^2/2\mathcal{E}_0^2}, \quad (31.57)$$

где аналогом x_0 является $\mathcal{E}_{\text{сдв}}$. Мы получали в случае гармонического осциллятора, что эволюция среднего значения координаты есть

$$\langle x(t) \rangle = x_0 \cos \omega t \quad (31.58)$$

Аналогично, получим зависимость от времени среднего поля:

$$\langle \mathcal{E}(t) \rangle = \mathcal{E}_{\text{сдв}} \cos \omega t \quad (31.59)$$

Более того, мы знаем, что когерентное состояние характеризуется Пуассоновским распределения по Фоковским состояниям, то есть

$$\psi_{\text{ког}} = \sum C_n \psi_n(\xi), \quad (31.60)$$

$$|C_n|^2 = \frac{\langle N \rangle^n e^{-\langle N \rangle}}{n!} \quad (31.61)$$

В нашем случае

$$\langle N \rangle = \frac{\mathcal{E}_{\text{сдв}}^2}{2\mathcal{E}_0^2} \Rightarrow \quad (31.62)$$

$$\langle \mathcal{E}(t) \rangle = \mathcal{E}_0 \sqrt{2\langle N \rangle} \cos \omega t \quad (31.63)$$

В результате, мы видим, что для полевого осциллятора возможно такое же когерентное состояние, которое мы анализировали для обычного квантового осциллятора. Часто коэффициенты C_n записывают в следующем виде

$$C_n = \frac{\alpha^n e^{-|\alpha|^2}}{\sqrt{n!}}, \quad (31.64)$$

где $\alpha = \sqrt{\langle N \rangle}$.

Действительно, такое поле можно сгенерировать. Достаточно легко его получить в случае $\langle N \rangle \gg 1$, например, $\langle N \rangle \sim 10^8$, используя лазерное излучение. Но если мы хотим получить квантовое состояние, не похожее на классический случай, то нужно многократно ослабить лазерное излучение и через ослабление прийти к ситуации, когда среднее число фотонов достаточно мало $\langle N \rangle \sim 1$. В этом случае мы получаем существенно не классическое состояние, потому что поглощение или испускание одного фотона в таком поле приводит к существенному изменению самого состояния. Так называемая, работа в режиме счета фотонов.

Поле в состоянии сжатого вакуума

Мы уже обсуждали при изучении обычного гармонического осциллятора для частицы с массой m , состояние сжатого вакуума можно задать в виде:

$$\begin{aligned} \psi|_{t=0} &= \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} e^{-x^2/2b^2} = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi} b/a}} e^{-x^2/2a^2(b/a)^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}\eta}} e^{-x^2/2a^2\eta^2}, \end{aligned} \quad (31.65)$$

где $\eta = b/a$ – параметр сжатия. В случае полевого осциллятора по аналогии получим:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}_0\sqrt{\pi}\eta}} e^{-\mathcal{E}^2/2\mathcal{E}_0^2\eta^2} = \sum C_n \psi_n \quad (31.66)$$

Состояние (31.66) представляет собой суперпозицию достаточно большого числа Фоковских состояний, но только четных.

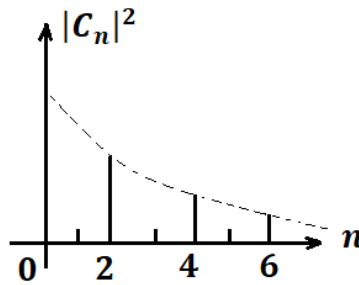


Рис. 31.5. Распределение состояния сжатого вакуума по Фоковским состояниям.

Анализируя динамику такой системы, получим, что дисперсия координатной и импульсной квадратуры характеризуется либо сильным сжатием, либо сильным увеличением. Например, при $\eta \ll 1$

$$D_\xi \Big|_{\eta \ll 1} = \frac{1}{2} \eta^2 \rightarrow \frac{1}{2} \varepsilon_0^2 \eta^2 \Big|_{\eta \ll 1} \ll \varepsilon_0^2 \quad (31.67)$$

Часто в этом случае для коэффициента сжатия используют представление:

$$\eta = e^{-G}, \quad (31.68)$$

где G – коэффициент параметрического усиления.

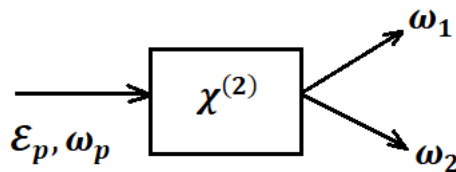


Рис. 31.6. Получение сжатого вакуума.

Наиболее просто получить сжатый вакуум в эксперименте можно в результате спонтанного параметрического рассеяния света. Пусть у нас есть некоторая среда, например, кристалл, которая имеет ненулевую квадратичную нелинейную восприимчивость $\chi^{(2)}$. Тогда если мы подаем на этот кристалл накачку с частотой ω_p , то на выходе из одного фотона накачки генерируются два фотона с частотами ω_1 и ω_2 . При этом выполняются законы сохранения энергии и импульса:

$$\hbar \omega_p = \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2, \quad (31.69)$$

$$\vec{k}_p = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (31.70)$$

Возможен, так называемый, вырожденный режим, при котором

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_0, \quad (31.71)$$

$$\omega_p = 2\omega_0 \quad (31.72)$$

Поскольку из каждого фотона накачки возникает два фотона, заселено только четное число фотонных состояний. Говорят, что возникает четное число фотонов в системе.

Так как для сжатого состояния дисперсия может быть сделана очень маленькой, оно может быть использовано для сверхточных измерений.

Мы получили важный результат о том, что, даже если в поле вообще нет фотонов, то такое состояние характеризуется ненулевым характерным значением напряженности поля, которое будет непосредственно взаимодействовать с атомной системой.

Заметим, что для квантового поля характерно двойственное описание. С одной стороны, пространственное распределение поля определяется пространственными модами, с другой стороны, непосредственно операторы координаты и импульса или квадратуры позволяют получить функцию распределения поля.

Лекция 32. Взаимодействие атома с квантовым полем

Динамика квантовой системы во внешнем поле

Мы хотим посмотреть динамику атома в квантовом поле, взаимодействие между атомом и квантовым полем учтем в дипольном приближении. Будем решать нестационарное уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{поле}} - (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}) \right) \psi \quad (32.1)$$

Гамильтониан поля выражается через координатную и импульсную квадратуры:

$$\hat{H}_{\text{поле}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right), \quad (32.2)$$

где

$$\xi = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \Rightarrow \quad (32.3)$$

$$\vec{d}\vec{\mathcal{E}} = \vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \xi \quad (32.4)$$

С учетом (32.2) и (32.4) наше уравнение принимает вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_{\text{ат}} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) - \vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0 \xi \right) \psi \quad (32.5)$$

В частности мы хотим рассмотреть взаимодействие с квантовым полем случае, когда поле находится в вакуумном состоянии, то есть изначально в поле нет фотонов. Будем считать атомный гамильтониан известным оператором, т.е. мы знаем собственные функции и соответствующие энергии для атомной подсистемы:

$$\hat{H}_{\text{ат}} \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (32.6)$$

В общем случае аналитически решить уравнение (32.5) не удастся. Нужно использовать нестационарную теорию возмущений, которую мы рассматривали, когда анализировали взаимодействие классического электромагнитного поля с атомной системой. В этом случае решение уравнения можно искать в виде разложения по свободным состояниям системы:

$$\psi(\vec{r}, \xi, t) = \sum C_m(t) \psi_m^{(0)}(\vec{r}, \xi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}, \quad (32.7)$$

где $\psi_m^{(0)}$ – состояния системы без учета взаимодействия подсистем друг с другом. Невозмущенные состояния можно найти, решая стационарное уравнение Шредингера:

$$\left(\hat{H}_{\text{ат}} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \right) \psi_m^{(0)} = E_m \psi_m^{(0)} \quad (32.8)$$

Допустима процедура разделения переменных:

$$\psi_m^{(0)} = \varphi_n(\vec{r}) \phi_k(\xi), \quad (32.9)$$

где φ_n – стационарные атомные состояния, ϕ_k – стационарные состояния поля или Фоковские состояния. Энергия состояния $\psi_m^{(0)}$ складывается из атомной и фотонной составляющих:

$$E_m = E_n^{\text{ат}} + E_k^{\phi} \quad (32.10)$$

Подставим (32.9) в (32.7):

$$\psi(\vec{r}, \xi, t) = \sum C_{nk}(t) \varphi_n(\vec{r}) \phi_k(\xi) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n^{\text{ат}} + E_k^{\phi})t} \quad (32.11)$$

Золотое правило Ферми

Проделав выкладки в рамках нестационарной теории возмущений, придем к золотому правилу Ферми. Вероятность в единицу времени перехода системы из начального состояния в конечное в первом порядке теории возмущений:

$$\dot{W}_{if}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (32.12)$$

где V_{if} – матричный элемент оператора возмущения $V = -\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0\xi$. Пусть начальное состояние представляет собой возбужденный атом с нулевым числом фотонов

$$|\psi_i\rangle = |e\rangle|0\rangle \quad (32.13)$$

Атом переходит в основное состояние с рождением одного фотона

$$|\psi_f\rangle = |g\rangle|1\rangle \quad (32.14)$$

Таким образом, мы рассматриваем переход, который соответствует спонтанному распаду.

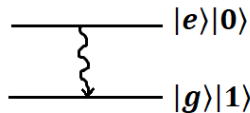


Рис. 32.1. Спонтанный переход.

Взаимодействие с квантовым полем мы можем рассматривать как возмущение, потому что, мы помним, что величина

$$\mathcal{E}_0 = \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega}{L^3}} \quad (32.15)$$

достаточно мала и определяется объемом, который мы можем выбрать достаточно большим.

$$\dot{W}_{if}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| (\vec{d}\vec{e}_{k\lambda})_{eg} \right|^2 |\langle 1|\xi|0\rangle|^2 \mathcal{E}_0^2 \delta(E_g + \hbar\omega - E_e) \quad (32.16)$$

Суммирование по всем модам

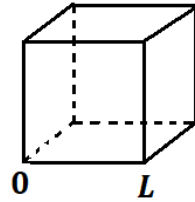


Рис. 32.2. Объем.

Полученное выражение нужно просуммировать по всем модам поля, которые есть в пространстве, в котором мы рассматриваем наш атом. Напомним, что мы рассматриваем поле в некотором кубе (рис. 32.2). Удобно выбрать такой размер куба, чтобы на длине укладывалось целое число длин волн:

$$L = \lambda \cdot n, \quad (32.17)$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow \quad (32.18)$$

Число мод и волновой вектор связаны следующим образом:

$$n = \frac{L}{2\pi} k \quad (32.19)$$

В результате того, что мы ограничили объем, возникает не непрерывный набор значений k и частот ω , а дискретный. Аналогичные (32.19) соотношения можно получить для всех компонент:

$$n_{x,y,z} = \frac{L}{2\pi} k_{x,y,z} \quad (32.20)$$

Пусть у нас есть некий результат для одной моды f_k , просуммируем его по всем модам:

$$\begin{aligned} \sum_k f_k &= \sum_k f_k \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sum_k f_k \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \rightarrow \\ &\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int f_k d^3 k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int f_k k^2 dk d\Omega_k, \end{aligned} \quad (32.21)$$

где Ω_k – телесный угол вектора \vec{k} . Поскольку мы выбрали достаточно большое L , дискретный набор мод переходит в квазиконтинуум, и суммирование заменяется интегрированием. Заметим, что при суммировании (32.21) учитываются все возможные значения k , а также все направления вектора \vec{k} . Мы перешли к интегрированию по k , а следовательно и к интегрированию по ω , которое снимет - функцию в (32.16).

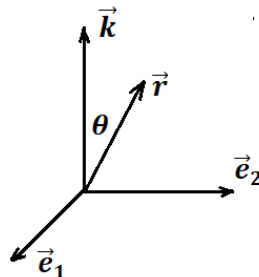


Рис.32.3. Поляризация.

Матричный элемент $|(d\vec{e}_{k\lambda})_{eg}|^2$ в (32.16) определяет возможные значения поляризации. Пусть у нас задана сферическая система координат, в которой ось z соответствует направлению вектора \vec{k} . Для заданного направления \vec{k} есть два направления поляризации \vec{e}_1 и \vec{e}_2 , перпендикулярных \vec{k} . Тогда

$$d\vec{e}_{k\lambda} = d \sin \theta \cos \varphi + d \sin \theta \sin \varphi \Rightarrow \quad (32.22)$$

$$|(d\vec{e}_{k\lambda})_{eg}|^2 = |d_{eg}|^2 \sin^2 \theta_k, \quad (32.23)$$

где угол θ_k определяет ориентацию \vec{k} относительно радиус-вектора \vec{r} . Матричный элемент полевой координаты определяется по формуле

$$\xi_{nk} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{k,n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{k,n-1} \quad (32.24)$$

Просуммируем вероятность по всем модам:

$$\sum_{k,\lambda} \dot{W}_{if}^{(1)} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{2\pi}{\hbar} |d_{eg}|^2 \frac{1}{2} \int \left(\sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega}{L^3}}\right)^2 \frac{\omega^2 d\omega}{c^3} \sin^2 \theta_k d\Omega_k \delta\left(\hbar\left(\omega - \frac{E_e - E_g}{\hbar}\right)\right), \quad (32.25)$$

$$\int \sin^2 \theta_k d\Omega_k = \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \{ \cos \theta = x \}$$

$$= 2\pi \int_{-1}^1 (1-x^2) dx = 2\pi \left(2 - \frac{2}{3}\right) = \frac{8\pi}{3} \Rightarrow \quad (32.26)$$

$$\sum_{k,\lambda} \dot{W}_{if}^{(1)} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |d_{eg}|^2 \frac{2}{2} \Big|_{\omega=\frac{E_e-E_g}{\hbar}} = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 |d_{eg}|^2}{\hbar c^3} = A_{if} = A_{eg} \quad (32.27)$$

Мы получили коэффициент Эйнштейна для спонтанных переходов или вероятность спонтанного перехода между возбужденным и основным состояниями в единицу времени.

Мы рассмотрели переход из возбужденного состояния в основное под действием вакуумного электромагнитного поля, в котором нет фотонов, но характерная напряженность поля не равна нулю, а равна $\mathcal{E}_0 \neq 0$. Возникает вопрос: возможен ли обратный переход? Ответ – нет. На самом деле, фотон распределился по всем возможным модам. Нельзя сказать, что испустился фотон с частотой $\omega = \frac{E_e - E_g}{\hbar}$. Будет наблюдаться некий спектральный профиль, который может быть описан функцией

Лоренца. Поскольку испущенных мод целый квазиконтинуум, то вернуть такой фотон обратно невозможно.

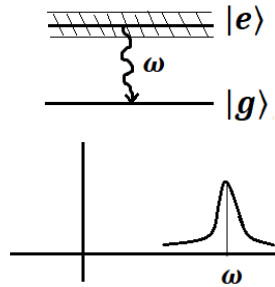


Рис. 32.4. Спектр испускаемого фотона.

Из вероятности спонтанного перехода мы можем получить время жизни такого состояния:

$$A_{eg} \sim 10^9 \frac{1}{\text{с}}, \quad (32.28)$$

$$\tau_{\text{ж}} \sim \frac{1}{A_{eg}} \sim 10^{-9} \text{с} \quad (32.29)$$

Из соотношения неопределенностей

$$\Delta E \tau_{\text{ж}} \geq \hbar \quad (32.30)$$

можем оценить характерный разброс по энергии верхнего состояния

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau_{\text{ж}}} \sim \hbar A_{eg} \sim 10^9 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \approx 10^{-6} \div 10^{-5} \text{ эВ} \quad (32.31)$$

Конечное время жизни верхнего состояния приводит к тому, что его энергия известна неточно, следовательно, и частота испускаемого фотона ω не принимает точного значения, а лежит в некотором спектре.

Вакуумные осцилляции Раби

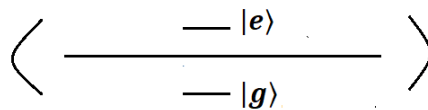


Рис. 32.5. Атом в резонаторе.

Однако есть ситуации, когда для фотона возможен обратный переход. Для этого нужно избежать континуума мод. Рассмотрим полость или резонатор достаточно малого размера, который может быть настроен на несколько или даже на одну частоту. Если поместить атом в такой резонатор, то, действительно, можно увидеть, что при переходе атома из верхнего состояния в нижнее рождается фотон, он удерживается за счет резонатора и может быть поглощен атомом обратно. В частности, можно рассмотреть ситуацию, когда изначально фотонов в полости нет.

Такой эксперимент был реализован, и наблюдались, так называемые, вакуумные осцилляции Раби. В качестве объекта использовались высоко возбужденные атомы рубидия Rb с большим номером $n \gg 1$. За основное $|g\rangle$ было выбрано состояние с номером $n_0 \sim 50$, в таком случае возбужденному состоянию $|e\rangle$ соответствовал номер $n_0 + 1$. Был взят резонатор, настроенный на одну частоту, близкую к резонансу между этими состояниями. И, действительно, наблюдался переход из верхнего состояния в нижнее и обратно. Регистрировалось заселение верхнего уровня, потому что его было удобно отслеживать по сигналу ионизации неким дополнительным внешним полем.

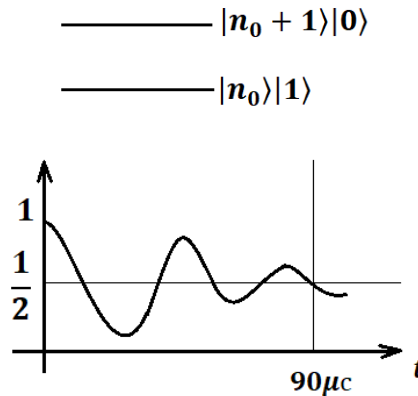


Рис. 32.6. Осцилляции Раби.

Характерное время нахождения атома в резонаторе составляло порядка 90 мкс. Частота осцилляций Раби:

$$\Omega_R = \epsilon_0 d_{eg} \sim \sqrt{\frac{4\pi\hbar\omega}{L^3}} d_{eg} \sim 10^5 \frac{1}{c}, \quad (32.32)$$

$$T_R \sim 10 \mu\text{с} \quad (32.33)$$

За время пролета атома в области резонатора удалось наблюдать несколько периодов осцилляций. Причем атомы влетали в резонатор практически по одному, данный эксперимент является высокоточным, он был проведен под руководством Сержа Ароша, который совместно с Дэвидом Уайнлэндом в 2012 году получил Нобелевскую премию за инновационные методы и эксперименты, позволяющие манипулировать и измерять квантовые системы.

Лэмбовский сдвиг уровней в атоме водорода

Другим важным эффектом, который также проистекает из свойств вакуумного электромагнитного поля и из наличия большого числа мод, является Лэмбовский сдвиг уровней, в частности, в атоме водорода. Мы помним, что, исходя с формулы Дирака с учетом тонкой структуры, уровни $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$ являются вырожденными, т.е.

$$E(2S_{1/2}) = E(2P_{1/2}) \quad (32.34)$$

Но впоследствии в 1947 году в опытах Лэмба-Резерфорда выяснилось, что данные состояния на самом деле немного отличаются по энергии.

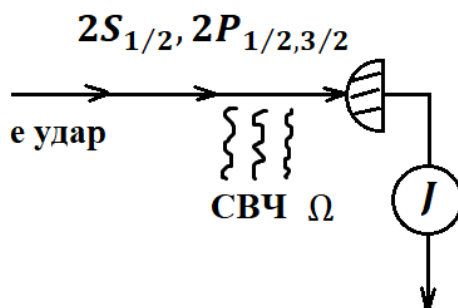


Рис. 32.7. Опыт Лэмба и Резерфорда.

В эксперименте рассматривались атомы водорода, возбуждаемые электронным ударом в состояния $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$. Далее атомы направлялись на детектор, расположенный достаточно далеко, чтобы за время пролета возбуждение состояний $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$ снималось за счет спонтанного распада, и оставались только атомы в состоянии $2S_{1/2}$. Энергия оставшегося возбуждения регистрировалась в виде тока:

$$E^{\text{возб}}(2S_{1/2}) \sim 10 \text{ эВ} \quad (32.35)$$

Возникла мысль померить более точно, насколько состояние $2S_{1/2}$ лежит выше или ниже, чем $2P_{1/2}$. Для этого на атомы воздействовали СВЧ полем, частоту которого можно было изменять. Оказалось, что при определенной частоте этого СВЧ поля ток резко падает, это означает, что при этой частоте возникает переход из состояния $2S_{1/2}$ в какое-то другое состояние, из которого спонтанный распад происходит очень быстро.

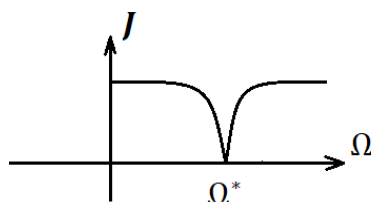


Рис. 32.8. Результат действия СВЧ поля.

Действительно, оказалось, что уровень $2S_{1/2}$ лежит выше, чем $2P_{1/2}$. Частота, соответствующая резонансу, составляет

$$\Omega = 1058 \text{ МГц} \quad (32.36)$$

Для сравнения, частота тонкого расщепления в 10 раз больше:

$$\Omega_{\text{тонк}} \left(2P_{3/2} \right) = 10950 \text{ МГц} \quad (32.37)$$

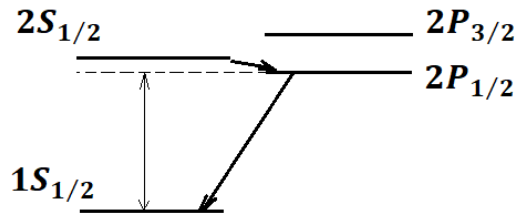


Рис. 32.9. Лэмбовский сдвиг.

Наибольший вклад в эффект Лэмбовского сдвига дает взаимодействие с вакуумным электромагнитным полем. В литературе можно увидеть различные подходы теоретического описания данного эффекта. В частности, метод Вельтена описывает влияние квантового вакуумного поля, которое приводит к дрожанию электрона на орбите. Также в 1947 году Бете практически через несколько месяцев после опыта Лэмба-Резерфорда опубликовал свою статью, где в нерелятивистском подходе получил оценку величины сдвига, которая очень прекрасно согласовывалась с экспериментальными значениями.

Запишем гамильтониан одноэлектронного атома в присутствии квантового электромагнитного поля с учетом взаимодействия:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) - (\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0\xi) \quad (32.38)$$

Поскольку мы не рассматриваем специальный резонатор, а более-менее пустое пространство, то взаимодействие я полем является возмущением

$$\hat{W} = -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0\xi) \quad (32.39)$$

Нас интересует, как данное возмущение влияет на энергию наших состояний. Воспользуемся стационарной теорией возмущений. Поправка к энергии в первом порядке составит

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{W} | \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (32.40)$$

где $\psi_n^{(0)}$ – функции нулевого приближения, которые являются решением стационарного уравнения Шредингера без учета возмущения:

$$\left[\hat{H}_{\text{ат}} + \frac{\hbar\omega}{2} \left(\xi^2 - \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right) \right] \psi_n^{(0)} = E_n \psi_n^{(0)} \Rightarrow \quad (32.41)$$

$$\psi_n^{(0)} \rightarrow \varphi_{\vec{n}}(\vec{r}) \phi_k(\xi), \quad (32.42)$$

где $\varphi_{\vec{n}}$ – стационарные атомные состояния, ϕ_k – Фоковские состояния. Соответствующие энергии нулевого приближения:

$$E_n^{(0)} = E_{\vec{n}}^{\text{ат}} + E_k^{\text{фот}} \quad (32.43)$$

Для примера, в качестве нулевого состояния возьмем основное состояние атома водорода в вакуумном поле, в котором нет фотонов: $\varphi_{1S_{1/2}} |0\rangle$. Посчитаем поправку к энергии для такого состояния:

$$\Delta E^{(1)} = \left\langle \varphi_{1S_{1/2}}, 0 \left| -(\vec{d}\vec{\mathcal{E}}_0\xi) \right| \varphi_{1S_{1/2}}, 0 \right\rangle \equiv 0 \quad (32.44)$$

Используем второй порядок теории возмущений:

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_m \frac{|W_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_m \frac{|W_{1S_{1/2},|0\rangle}^{mp,|1\rangle}|^2}{E_{1S_{1/2}} - (E_{mp} + \hbar\omega)} \quad (32.45)$$

Знаменатель в (32.45) является достаточно большой величиной. Мы получили результат для гамильтониана, в котором учтена только одна полевая мода. Нужно просуммировать (32.45) по всем модам и вычистить эффект от этих мод, который возникает для свободного электрона. Опустим дальнейшие вычисления. Теоретическая оценка величины Лэмбовского сдвига составляет

$$\Delta E_{1S_{1/2}}^{\text{Лэмб}} = \hbar\Omega_{1S_{1/2}}, \quad \Omega_{1S_{1/2}} \approx 8150 \text{ МГц} \quad (32.46)$$

Лэмбовский сдвиг для вырожденных состояний

Теперь давайте вычислим величину Лэмбовского сдвига для состояний $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$. Возникает неприятность, связанная с тем, что уровни вырождены, нам придется решать секулярное уравнение:

$$\left| \sum_m \frac{W_n^m W_m^{n'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \Delta E \delta_{nn'} \right| = 0, \quad (32.47)$$

где n, n' – квантовые числа вырожденных уровней, m – промежуточное состояние. Определитель (32.47) представляет собой матрицу 2×2 :

$$\begin{vmatrix} n \rightarrow 2S_{1/2} & n \rightarrow 2S_{1/2} \\ n' \rightarrow 2S_{1/2} & n' \rightarrow 2P_{1/2} \\ \hline n \rightarrow 2P_{1/2} & n \rightarrow 2P_{1/2} \\ n' \rightarrow 2S_{1/2} & n' \rightarrow 2P_{1/2} \end{vmatrix} = 0, \quad (32.48)$$

Недиагональные элементы будут равны нулю:

$$\sum_m \frac{W_{2S_{1/2},|0\rangle}^{mp,|1\rangle} W_{mp,|1\rangle}^{2P_{1/2},|0\rangle}}{E_{2S_{1/2}} - (E_{mp} + \hbar\omega)} = 0, \quad (32.49)$$

так как

$$W_{mp,|1\rangle}^{2P_{1/2},|0\rangle} = 0 \quad (32.50)$$

С учетом этого матрица будет иметь вид:

$$\begin{vmatrix} \sum_m \frac{|W_{2S_{1/2},|0\rangle}^{mp,|1\rangle}|^2}{E_{2S_{1/2}} - (E_{mp} + \hbar\omega)} - \Delta E & 0 \\ 0 & \sum_m \frac{|W_{2P_{1/2}}^m|^2}{E_{2P_{1/2}} - E_m} - \Delta E \end{vmatrix} = 0 \quad (32.51)$$

Произведение диагональных элементов определителя равно нулю, следовательно, каждый из них по отдельности равен нулю, мы получаем два значения энергии:

$$\Delta E_1 = \sum_m \frac{|W_{2S_{1/2}, |0\rangle}^{mP_{1/2}, |1\rangle}|^2}{E_{2S_{1/2}} - (E_{mP_{1/2}} + \hbar\omega)}, \quad (32.52)$$

$$\Delta E_2 = \sum_m \frac{|W_{2P_{1/2}, |0\rangle}^{mS_{1/2}, |1\rangle}|^2}{E_{2P_{1/2}} - (E_{mS_{1/2}} + \hbar\omega)} + \sum_m \frac{|W_{2P_{1/2}, |0\rangle}^{mD_{3/2}, |1\rangle}|^2}{E_{2P_{1/2}} - (E_{mD_{3/2}} + \hbar\omega)} \rightarrow 0 \quad (32.53)$$

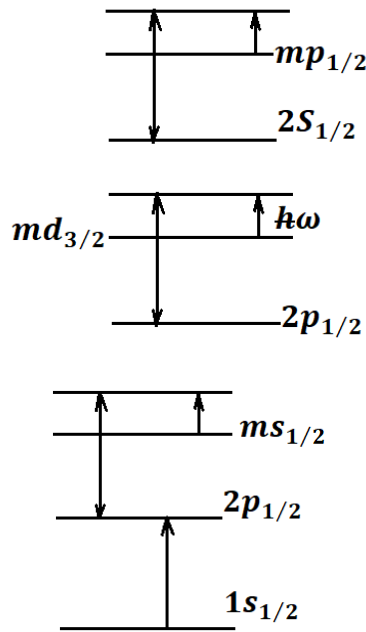


Рис. 32.10. Разность энергий.

При вычислении разности энергий в знаменателе (рис. 32.10) при $m = 1$ возможен резонанс или квазирезонанс, когда знаменатель равен нулю или почти равен нулю. Можно показать, что поправка $\Delta E_2 \rightarrow 0$. В результате, состояние $2P_{1/2}$ не получает сдвига во втором порядке теории возмущений, в высших же порядках это очень малая величина.

Лэмбовский сдвиг для s-состояний

Для s-состояний можем записать следующую формулу:

$$\Delta E_{\text{лэмб}} = \frac{8\pi}{3} \alpha^3 \frac{Z^4 R_y}{n^3} \ln \left(\frac{2n^2}{\alpha^2 Z^2} \right) \quad (32.54)$$

Логарифм возникает в результате интегрирования по всем модам, естественным образом частоту на бесконечности мы должны обрезать, и разумно обрезать ее на энергии покоя электрона:

$$\ln\left(\frac{m_0 c^2}{\langle E_m - E_k \rangle}\right) \quad (32.55)$$

Теоретическая оценка Лэмбовского сдвига состояния $2S_{1/2}$:

$$\Delta E_{2S_{1/2}}^{\text{Лэмб}} = \hbar \Omega_{2S_{1/2}}, \Omega_{\text{теор}} \approx 1040 \text{ МГц} \quad (32.56)$$

Мы помним, что экспериментальная величина сдвига составляет

$$\Omega_{2S_{1/2}}^{\text{эксп}} \approx 1058 \text{ МГц} \quad (32.57)$$

Для состояния $1S_{1/2}$ эксперимент был проведен сильно позже, это связано со структурой уровней:

$$\Omega_{1S_{1/2}}^{\text{эксп}} \sim 8160 \text{ МГц}, \quad (32.58)$$

$$\Omega_{1S_{1/2}}^{\text{теор}} \sim 8150 \text{ МГц} \quad (32.59)$$

Проблема заключалась в том, что достаточно сложно найти нужный репер, относительно которого можно с высокой точностью вычислить сдвиг. Поскольку состояние $1S_{1/2}$ находится сильно ниже, чем $2S_{1/2}$, изначально Лэмбовский сдвиг измерялся по двух фотонному переходу $2S_{1/2} \rightarrow 1S_{1/2}$. При этом для высокой точности также необходимо было убрать доплеровский сдвиг. Для улучшения точности необходимо было сравнить энергию двух фотонного перехода

$$2\hbar\omega_0 = \frac{3}{4} Ry \quad (32.60)$$

с репером, в качестве которого выступала длина волны или энергия перехода -линии серии Бальмера

$$\hbar\omega(H_\beta) = Ry \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4^2} \right) = \frac{3}{16} Ry \quad (32.61)$$

Лекция 33. Разделение электронных и ядерных степеней свободы

Молекула является гораздо более сложной системой, чем атом, прежде всего это связано с тем, что в молекуле есть и электронные и ядерные степени свободы. Желательно разделить эти степени свободы и анализировать их отдельно, для этого используется адиабатическое приближение.

Гамильтониан простейшей молекулярной системы

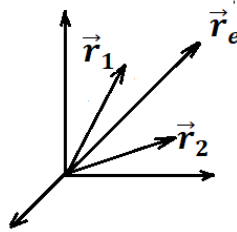


Рис. 33.1. Система координат.

Запишем гамильтониан для простейшей молекулярной системы иона H_2^+ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{\vec{r}_2} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_e} - \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (33.1)$$

где \vec{r}_1, \vec{r}_2 – радиус-векторы ядер, \vec{r}_e – радиус-вектор электрона. Видно, что даже для простейшей молекулярной системы мы имеем довольно сложный гамильтониан, и решение стационарного уравнения Шредингера оказывается достаточно сложным. Разделить переменные для такого гамильтониана не представляется возможным, потому что все переменные перепутаны. Перейдем к новой системе координат:

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \vec{r}_e \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \vec{\chi} \\ \vec{r} \\ \vec{R} \end{pmatrix}, \quad (33.2)$$

где $\vec{\chi}$ – радиус-вектор центра масс, \vec{r} – радиус-вектор электрона относительно положения центра масс, \vec{R} – вектор, характеризующий положение ядер друг относительно друга. Пренебрегая массой электрона, введем координату центра масс:

$$\vec{\chi} = \frac{M_1 \vec{r}_1 + M_2 \vec{r}_2}{(M_1 + M_2)}, \quad (33.3)$$

$$\vec{r} + \vec{\chi} = \vec{r}_e, \quad (33.4)$$

$$\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{R} \quad (33.5)$$

Теперь нам нужно преобразовать операторы кинетической энергии ядер в (33.1) в терминах новых координатах:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{\vec{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{\vec{r}_2} = -\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \Delta_{\vec{\chi}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}}, \quad (33.6)$$

где $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ – приведенная масса ядер. Первое слагаемое соответствует оператору кинетической энергии движения молекулы как целого. Второе слагаемое соответствует оператору кинетической энергии относительного движения ядер. Преобразуем оставшиеся слагаемые в (33.1):

$$\begin{aligned} \vec{r}_e - \vec{r}_1 &= \vec{r} + \vec{\chi} - \vec{r}_1 = \vec{r} + \frac{M_1 \vec{r}_1 + M_2 \vec{r}_2}{(M_1 + M_2)} - \vec{r}_1 = \vec{r} + \frac{M_2(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}{(M_1 + M_2)} \\ &= \vec{r} - \frac{M_2}{(M_1 + M_2)} \vec{R}, \end{aligned} \quad (33.7)$$

$$\vec{r}_e - \vec{r}_2 = \vec{r} + \vec{\chi} - \vec{r}_2 = \vec{r} + \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} \vec{R} \quad (33.8)$$

На самом деле, $M_1 = M_2 = m_p$, поэтому

$$\vec{r}_e - \vec{r}_1 = \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}, \quad (33.9)$$

$$\vec{r}_e - \vec{r}_2 = \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \quad (33.10)$$

В результате получим гамильтониан в новых переменных:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \Delta_{\vec{\chi}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \quad (33.11)$$

Выгода от перехода к новой системе координат заключается в том, что у нас есть только одно слагаемое, которое содержит дифференциальный оператор по переменной центра масс. Таким образом, при решении стационарного уравнения Шредингера для суммарного состояния молекулы

$$\hat{H} \tilde{\psi}(\vec{\chi}, \vec{r}, \vec{R}) = \tilde{E} \tilde{\psi}(\vec{\chi}, \vec{r}, \vec{R}) \quad (33.12)$$

для такого гамильтониана будет допустима процедура разделения переменных:

$$\tilde{\psi}(\vec{\chi}, \vec{r}, \vec{R}) = Z(\vec{\chi}) \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (33.13)$$

Введем обозначение

$$\hat{H}_{\text{отн}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{e^2}{R} \quad (33.14)$$

Получим уравнение вида

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \Delta_{\vec{\chi}} Z + \frac{\hat{H}_{\text{отн}} \psi}{\psi} = \tilde{E} \quad (33.15)$$

Такое равенство возможно, если каждое из слагаемых является константой:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \Delta_{\vec{\chi}} Z = E_{\text{тр}}, \quad (33.16)$$

$$\frac{\hat{H}_{\text{отн}} \psi}{\psi} = E, \quad (33.17)$$

где $E_{\text{тр}}$ – энергия трансляционного движения, т.е. движения системы как целого, E – энергия относительного движения. В результате, мы получим два уравнения на функции Z и ψ . Стационарное уравнение Шредингера, описывающее движение электрона относительно положения центра масс:

$$\hat{H}_{\text{отн}} \psi = E \psi \quad (33.18)$$

Стационарное уравнение Шредингера, описывающее движение свободной частицы массы $M_1 + M_2$:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_1 + M_2)} \Delta_{\vec{\chi}} Z = E_{\text{тр}} Z \quad (33.19)$$

а) В декартовой системе координат решением (33.19) является функция:

$$Z \sim e^{i\vec{k}\vec{\chi}} \quad (33.20)$$

б) В сферической системе координат:

$$Z \sim J_l(k|\vec{\chi}|) Y_l^m(\theta_{\vec{\chi}}, \varphi_{\vec{\chi}}), \quad (33.21)$$

где J_l – функция Бесселя, Y_l^m – сферические функции. Решение (33.20) описывает движение молекулы как целого не только с конкретным значением энергии, но и с конкретным значением импульса $\hbar\vec{k}$. Решение (33.21) является состоянием с конкретным значением момента импульса.

Однако нам интереснее сконцентрироваться на решении уравнения (33.18). Первое слагаемое в (33.14) соответствует кинетической энергии относительного движения ядер; следующие три слагаемых образуют, так называемый электронный гамильтониан:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|}, \quad (33.22)$$

который описывает движение электрона в потенциальной яме, созданной потенциальными центрами ядер $\vec{r} \pm \vec{R}/2$.

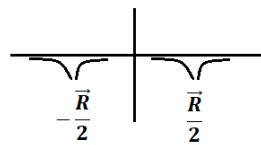


Рис. 33.2. Потенциальная яма для электрона в молекуле H_2^+ .

Таким образом, мы можем решить задачу при каждом фиксированном значении вектора \vec{R} . Стационарное уравнение Шредингера на поиск электронных состояний в потенциальной яме (рис. 33.2):

$$\hat{H}_e \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) = E_n^e(R) \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (33.23)$$

где решение зависит от вектора \vec{R} как от параметра. На самом деле, переменная \vec{R} меняется со временем, вопрос заключается в том, насколько быстро. Поскольку ядра движутся медленно по сравнению с электронами, и оператор кинетической энергии ядер можно считать малым, можно рассматривать \vec{R} как параметр. Фактически, мы

начинаем переходить к некоторым приближениям, которые суммарно представляют собой, так называемое, адиабатическое приближение.

Адиабатическое приближение

Рассмотрим адиабатическое приближение или приближение Бора-Оппенгеймера.

- 1) Во-первых, мы считаем, что можно разделить быстрые и медленные движения, то есть ядра считать медленными, а электроны – быстрыми. В этом случае можно решать задачу для электронов (33.23) с \vec{R} в роли параметра и найти электронные функции и энергии, которые параметрически зависят от \vec{R} .
- 2) Решение стационарного уравнения Шредингера (33.18) с полным гамильтонианом $\hat{H}_{\text{отн}}$ можно представить в виде разложения по базису электронных функций:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (33.24)$$

- 3) Подставим (33.24) в уравнение (33.18) и выкинем все не адиабатические слагаемые:

Данное приближение называется адиабатическим, потому что ядро движется медленно, адиабатически плавно, и электронная функция подстраивается под каждое положение ядер.

Итак, будем решать стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}_{\text{отн}} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi, \quad (33.25)$$

где

$$\hat{H}_{\text{отн}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + \hat{H}_e + \frac{e^2}{R} \quad (33.26)$$

Решение ищем в виде

$$\psi = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (33.27)$$

При подстановке (33.27) в (33.25) получим:

$$\begin{aligned} \Delta_{\vec{R}} \sum_n \phi_n \varphi_n^e &= \nabla_{\vec{R}}^2 \sum_n \phi_n \varphi_n^e = \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} \sum_n \phi_n \varphi_n^e = \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \sum_n \left(\frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} \varphi_n^e + \phi_n \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} \right) \\ &= \sum_n \left(\frac{\partial^2 \phi_n}{\partial \vec{R}^2} \varphi_n^e + 2 \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} + \phi_n \frac{\partial^2 \varphi_n^e}{\partial \vec{R}^2} \right), \end{aligned} \quad (33.28)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_n \left(\frac{\partial^2 \phi_n}{\partial \vec{R}^2} \varphi_n^e + 2 \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} + \phi_n \frac{\partial^2 \varphi_n^e}{\partial \vec{R}^2} \right) + \sum_n \phi_n E_n^e(R) \varphi_n^e \\ + \frac{e^2}{R} \sum_n \phi_n \varphi_n^e = E \sum_n \phi_n \varphi_n^e \end{aligned} \quad (33.29)$$

Умножим уравнение (33.29) на комплексно-сопряженную электронную функцию $\varphi_{\bar{n}}^*$ и проинтегрируем по электронным переменным $\langle \varphi_{\bar{n}}^e |$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \phi_{\bar{n}}}{\partial \vec{R}^2} + \phi_{\bar{n}}(\vec{R}) E_{\bar{n}}^e(R) + \frac{e^2}{R} \phi_{\bar{n}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_n 2 \left\langle \varphi_{\bar{n}}^e | \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} \right\rangle \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_n \phi_n \left\langle \varphi_{\bar{n}}^e | \frac{\partial^2 \varphi_n^e}{\partial \vec{R}^2} \right\rangle = E \phi_{\bar{n}} \quad (33.30)$$

Суммы в (33.30) называются не адиабатическими слагаемыми. Пренебрегая ими, получим уравнение на поиск стационарных состояний ядерной подсистемы:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} \phi_n(\vec{R}) + \left[\frac{e^2}{R} + E_n^e(R) \right] \phi_n = E \phi_n \quad (33.31)$$

Функции $\phi_n(\vec{R})$ характеризуют ядерную подсистему, при этом ядра находятся в потенциальной энергии, которая образована их отталкиванием $\frac{e^2}{R}$, и электронной энергии $E_n^e(R)$.

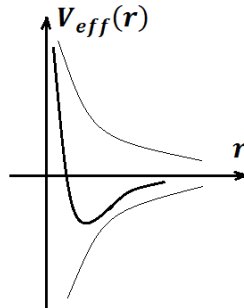


Рис. 33.3. Связанные состояния.

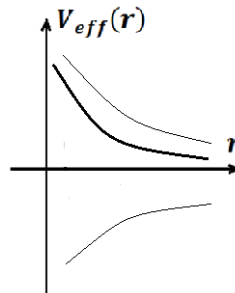


Рис. 33.4. Разлетный терм.

Введем эффективный потенциал

$$V_{eff}(R) = \frac{e^2}{R} + E_n^e(R) \quad (33.32)$$

В случае, когда электронная энергия отрицательная, возможно связанное состояние молекулы (рис. 33.3). Может оказаться, что электронная энергия более пологая, тогда суммарный потенциал соответствует отсутствию связанных состояний, формируется, так называемый, разлетный терм (рис. 33.4). Важно понимать, какой из двух случаев реализуется и в каких ситуациях.

Итак, вследствие адиабатического приближения мы получили уравнение (33.31) для ядерной волновой функции с номером n , и фактически мы ищем стационарные состояния для ядерной подсистемы для фиксированного электронного состояния с энергией $E_n^e(R)$. Если бы мы учли не адиабатические слагаемые, то состояние с номером n было бы взаимосвязано еще с другими номерами за счет суммы, и уравнение не имело бы непосредственный смысл стационарных состояний.

Не адиабатические слагаемые

Оценим по порядку величины не адиабатические слагаемые:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \phi_n \left\langle \varphi_n^e \left| \frac{\partial^2 \varphi_n^e}{\partial \vec{R}^2} \right. \right\rangle \sim \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{a_0^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{m}{\mu} = Ry \frac{m}{\mu}, \quad (33.33)$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} \left\langle \varphi_n^e \left| \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} \right. \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{a_0} \frac{1}{(\delta R)_{\text{хар}}} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{a_0}{(\delta R)_{\text{хар}}} = Ry \frac{m}{\mu} \frac{a_0}{(\delta R)_{\text{хар}}}, \quad (33.34)$$

где $(\delta R)_{\text{хар}}$ – характерный масштаб изменения ядерной функции. В случае связанного состояния (рис. 33.3) равновесное расстояние $R_0 \sim 1A^\circ$, глубина ямы \sim эВ. В качестве грубой оценки, можем записать

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_0) + \left. \frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial (R - R_0)} \right|_0 (R - R_0) + \left. \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial (R - R_0)^2} \right|_0 \frac{(R - R_0)^2}{2!} + \dots \\ \sim V_{\text{eff}}(R_0) + \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}}{\partial R^2} \frac{(\delta R)^2}{2} \quad (33.35)$$

Полная энергия ядер с учетом потенциальной и кинетической энергий может быть записана в виде

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu(\delta R)^2} + \frac{k(\delta R)^2}{2} \rightarrow \min \quad (33.36)$$

Из условия минимума энергии получим характерный масштаб неопределенности положения ядер δR :

$$\frac{\partial E}{\partial (\delta R)} = 0 \Rightarrow \quad (33.37)$$

$$-\frac{\hbar^2}{\mu(\delta R)^3} + k\delta R = 0 \Rightarrow \quad (33.38)$$

$$(\delta R)^4 = \frac{\hbar^2}{\mu k} = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{1}{\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}} \sim \frac{\hbar^2 a_0^2}{\mu Ry} = \frac{\hbar^2 a_0^2 m}{m Ry \mu} = a_0^4 \frac{m}{\mu}, \quad (33.39)$$

где

$$Ry \sim \frac{e^2}{a_0}, \quad (33.40)$$

$$\frac{\hbar^2}{me^2} \sim a_0 \quad (33.41)$$

В результате, характерная область локализации ядерной волновой функции:

$$(\delta R)_{\text{хар}} = a_0 \left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4} \quad (33.42)$$

Для тяжелых ядер это достаточно маленькая область. Мы получили следующие оценки на не адиабатические слагаемые:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \phi_n \left\langle \varphi_{\vec{n}}^e \left| \frac{\partial^2 \varphi_n^e}{\partial \vec{R}^2} \right. \right\rangle \sim Ry \frac{m}{\mu}, \quad (33.43)$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} 2 \frac{\partial \phi_n}{\partial \vec{R}} \left\langle \varphi_{\vec{n}}^e \left| \frac{\partial \varphi_n^e}{\partial \vec{R}} \right. \right\rangle \sim Ry \frac{m}{\mu} \frac{a_0}{(\delta R)_{\text{хар}}} = Ry \left(\frac{m}{\mu}\right)^{3/4} \quad (33.44)$$

Сравним их с кинетической энергией ядер:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_{\theta_{\vec{R}} \varphi_{\vec{R}}} \rightarrow E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (33.45)$$

где $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R\right)$ – кинетическая энергия колебаний, связанная с изменением расстояния между ядрами, $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_{\theta_{\vec{R}} \varphi_{\vec{R}}}\right)$ – кинетическая энергия вращения ядер относительно друг друга. Грубо оценим энергии как

$$E_{\text{вр}} \sim \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} \sim \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} = Ry \frac{m}{\mu}, \quad (33.46)$$

$$E_{\text{кол}} \sim \frac{k(\delta R)^2}{2} = \frac{\partial^2 V_{\text{eff}}(\delta R)^2}{\partial R^2} = \frac{Ry}{a_0^2} a_0^2 \left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/2} = Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}} \quad (33.47)$$

Видно, что по сравнению с колебательной энергией оба не адиабатических слагаемых малы. Таким образом, мы выкинули не адиабатические слагаемые по параметру $\left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4}$, во столько раз второе слагаемое (33.44) меньше, чем $E_{\text{кол}}$. Что касается вращательной энергии, то первое слагаемое имеет тот же порядок, а второе слагаемое даже больше. Тем не менее, вращательные степени свободы описываются корректно, это связано со спецификой матричных элементов.

Можно сделать вывод, что электронная, колебательная и вращательная энергии в молекуле соотносятся следующим образом:

$$E_e : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = Ry : Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}} : Ry \frac{m}{\mu} \quad (33.48)$$

Уравнение для ядерной подсистемы мы будем решать в адиабатическом приближении, где параметром адиабатичности является величина $\left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4}$. Для молекулы H_2^+

$$\left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4} \sim \left(\frac{1}{1836}\right)^{1/4} \sim \frac{1}{7} \quad (33.49)$$

Соотношение энергий (33.48) зачастую обобщают на соотношение времен соответствующих движений

$$\tau_{\text{хар}} \sim \frac{\hbar}{E_{\text{хар}}} \quad (33.50)$$

На самом деле, (33.50) является довольно плохой оценкой, которая работает далеко не всегда. Например, если у нас возбуждены высокие вращательные состояния, характерное время вращений характеризуется уже не энергией вращательного кванта (33.46), а определяется средним вращательным числом и может быть достаточно малым. В частности, колебательный квант для молекулы H_2 достаточно большой порядка 0,5 эВ. Из соотношений выше энергия колебательного кванта составляет порядка 0,1 ÷ 0,01 эВ, вращательного кванта – $10^{-4} \div 10^{-5}$ эВ.

Электронные состояния

Следующей частью нашего анализа будет исследование электронных состояний. Мы видим, что в уравнение для ядерной подсистемы (33.31) входит электронная энергия, которая зависит от расстояния между ядрами. В зависимости от электронной энергии возможны два случая: связующий терм и разлетный терм.

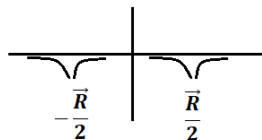


Рис. 33.5. Потенциальные ямы для электрона в молекуле H_2^+ .

Вернемся к стационарному уравнению Шредингера для электронной подсистемы:

$$\hat{H}_e \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}) = E_n^e(R) \varphi_n^e(\vec{r}, \vec{R}), \quad (33.51)$$

где в простейшем случае иона H_2^+ гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} - \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} \quad (33.52)$$

Из общих правил квантовой механики можем утверждать, что электронная волновая функция может быть представлена в виде:

$$\varphi_{\pm}^e(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{\psi(\vec{r} - \vec{R}/2) \pm \psi(\vec{r} + \vec{R}/2)}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm C(R)}}, \quad (33.53)$$

где интеграл перекрытия функций $\psi(\vec{r} \pm \vec{R}/2)$:

$$C(R) = \langle \psi(\vec{r} - \vec{R}/2) | \psi(\vec{r} + \vec{R}/2) \rangle \quad (33.54)$$

Физический смысл волновой функции (33.53) заключается в том, что электрон может находиться и в одной, и в другой потенциальной яме, и если $R \gg 1$, то есть ямы находятся далеко друг от друга, то состояниям φ_{\pm}^e соответствуют одинаковые энергии E^{\pm} . Если мы начнем сближать потенциальные ямы, то энергия E^+ , соответствующая четной волновой функции φ_+^e , будет все более отрицательной, а энергия E^- ,

соответствующая нечетной волновой функции φ_e^- , будет все более положительной. Может так оказаться, что E^- перестанет соответствовать связанному состоянию.

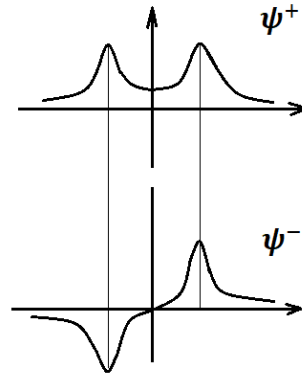


Рис. 33.6. Электронные волновые функции при сближении ядер.

При сближении ям может оказаться, что энергия E^+ изменяется примерно в четыре раза

$$E^+ \rightarrow 4E^+, E^+ < 0 \quad (33.55)$$

Важный вывод заключается в том, что для ядер в молекуле энергетически выгодней находиться ближе друг к другу для состояния, которое соответствует четной волновой функции. Фактически между ядрами возникает связь за счет ненулевой электронной плотности в окрестности нуля (рис. 33.6 - сверху) – механизм создания ковалентной связи. Для антисимметричной функции такой эффект не возникает.

В качестве нулевой функции в первом порядке теории возмущений выберем (33.53). Энергия электрона будет определяться по формуле:

$$E_e = E_e^{(0)} + \Delta E^{(1)} \Big|_{\text{осн. сост.}} = E_{1s} + \frac{I_{\text{кул}}(R) \pm I_{\text{обм}}(R)}{1 \pm C(R)}, \quad (33.56)$$

где

$$I_{\text{кул}}(R) = - \int \frac{|\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2)|^2 e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} d\vec{r} < 0, \quad (33.57)$$

$$I_{\text{обм}}(R) = - \int \frac{\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}/2)\psi_{1s}(\vec{r} + \vec{R}/2)e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} d\vec{r} < 0 \quad (33.58)$$

При знаке "+" в (33.56) энергия электрона окажется ниже энергии нулевого приближения. Физический смысл: некоторая электронная плотность между ядрами как раз приводит к тому, что энергия оказывается ниже, и создается связанное состояние между ядрами в молекуле за счет наличия электрона.

Молекула водорода H_2

Вместо молекулярного иона H_2^+ рассмотрим молекулу водорода H_2 . В этом случае электронный гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\vec{r}_2} - \frac{e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_B - \vec{r}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_B - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (33.59)$$

где $\vec{r}_{1,2}$ – радиус-векторы электронов относительно центра масс молекулы, $\vec{r}_{A,B}$ – радиус-векторы ядер. Волновую функцию нулевого приближения будем рассматривать в виде

$$\psi^{(0)} = \frac{\varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_2)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm C(R)}}, \quad (33.60)$$

где

$$C(R) = \langle \varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_2) | \varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_2)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_1) \rangle = |\langle \varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_2) | \varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_2) \rangle|^2 \quad (33.61)$$

Знак "+" в (33.60) соответствует антисимметричной волновой функции по спину, суммарный спин равен нулю $S = 0$. Знак "-" соответствует симметричной волновой функции по спину, суммарный спин равен единице $S = 1$. По теории возмущений энергия электрона будет определяться по формуле:

$$E_e = E_{1s} + E_{1s} + \frac{I_{\text{кул}}(R) \pm I_{\text{обм}}(R)}{1 \pm C(R)}, \quad (33.62)$$

где $I_{\text{кул}}(R) < 0, I_{\text{обм}}(R) < 0$. При знаке "+" в (33.62) энергия электрона окажется ниже энергии нулевого приближения, при знаке "-" окажется выше. Таким образом, связь возникает в случае волновой функции симметричной по пространству, потому что в этом случае электроны оказываются ближе друг к другу и с большей вероятностью могут находиться между ядрами. При этом суммарный спин равен нулю. Можно сделать вывод, что связанное состояние в молекуле водорода возникает при спаривании электронов, то есть при условии, что у электронов противоположные проекции спина. Данный эффект известен еще из школьной химии.

Лекция 34. Электронные и ядерные состояния в молекуле

Введение

На примере молекулы водорода H_2 и молекулярного иона водорода H_2^+ мы показали, что связь в молекуле возникает в том случае, когда между ядрами имеется достаточная электронная плотность. В частности, для молекул H_2 эта ситуация реализуется в том случае, когда суммарный спин двух электронов равен нулю, то есть при спаривании электронов. В этом случае волновую функцию для основного состояния в простейшем приближении теории Гайтлера-Лондона можно представить в следующем виде:

$$\psi^{(0)} = \frac{\varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_2) \pm \varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_2)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_1)}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm C(R)}}, \quad (34.1)$$

где $\vec{r}_{1,2}$ – радиус-векторы электронов, $\vec{r}_{A,B}$ – радиус-векторы ядер. Соответствующие энергии равны

$$E^\pm = E_{1s} + E_{1s} + \frac{I_{\text{кул}}(R) \pm I_{\text{обм}}(R)}{1 \pm C(R)}, \quad (34.2)$$

где

$$I_{\text{кул}} = - \int |\varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_1)|^2 |\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_2)|^2 U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (34.3)$$

$$I_{\text{обм}} = - \int \varphi_{1s}^*(\vec{r}_A - \vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_B - \vec{r}_1)\varphi_{1s}(\vec{r}_A - \vec{r}_2)\varphi_{1s}^*(\vec{r}_B - \vec{r}_2)U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}, \quad (34.4)$$

$$U = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_A - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_B - \vec{r}_1|} \quad (34.5)$$

Если в (34.2) стоит знак "+", то энергия окажется ниже энергии нулевого приближения, если знак "-", то выше. Более того, при знаке "+" суммарный спин равен нулю $S = 0$, при знаке "-" суммарный спин равен единице $S = 1$. Связь между ядрами за счет такого электронного состояния возникает по обменному механизму. Существует также донорно-акцепторный механизм, который известен из химии и заключается в том, что один атом делится не поделенной парой электронов с другим, если у того есть вакансия на орбитали. Примером проявления донорно-акцепторной связи является ион аммония $[NH_4]^+$.

В более общем случае волновую функцию можно представить в виде:

$$\psi^{(0)} = \alpha\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \beta\psi_A(\vec{r}_2)\psi_A(\vec{r}_1) + \gamma\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \delta\psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1) \quad (34.6)$$

Такая волновая функция может описать смещение заряда к одному или другому ядру. Варьируя амплитуды, можно смоделировать не только ковалентную связь, но и ковалентно-полярную и ионную связи. Валентностью элемента называется количество связей, которые он может иметь в данном соединении. Валентность может быть разной в зависимости от химического соединения. В случае, когда есть только обменный

механизм образования связей, валентность напрямую связана с числом неспаренных электронов и, фактически, с суммарным спином.

Ковалентная связь

Из химии нам известны ковалентная неполярная, ковалентная полярная связи, при последней происходит частичное смещение зарядов к одному из ядер; ионная связь, которая реализуется в кристаллических системах, и металлическая связь, которая реализуется в металлах. Сконцентрируемся прежде всего на более простой ковалентной связи. Пусть возможны s и p состояния для электронов, так называемые, s и p орбитали. В данном случае существует два типа связи: σ -связь и π -связь.

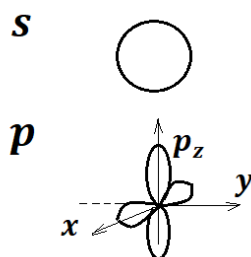
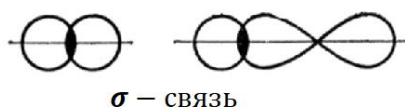
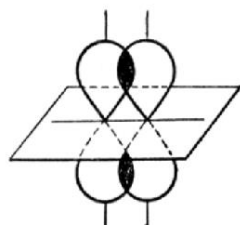


Рис. 34.1. s - и p -орбитали.



σ – СВЯЗЬ



π – СВЯЗЬ

Рис. 34.2. Типы ковалентной связи.

Возникает вопрос, как можно характеризовать электронную подсистему в такой молекуле с точки зрения квантовых чисел, т.е. свойств собственной функции для некоего оператора. В частности, мы помним, что в центрально симметричных потенциалах, в том числе в атоме водорода, состояние являлось собственным для оператора квадрата спина, квадрата момента импульса, проекции спина и момента импульса на ось z .

Электронный терм молекулы

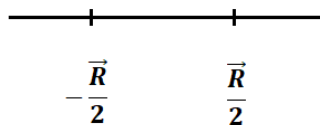


Рис. 34.3. Двухатомная молекула.

Рассмотрим простейший случай двухатомной молекулы (рис. 34.3). Мы понимаем, что сферической симметрии уже нет, и для каждого из электронов электронный гамильтониан не коммутирует с квадратом момента отдельного электрона и, соответственно, не коммутирует с квадратом момента импульса всех электронов:

$$[\hat{H}_e, \vec{l}_i^2] \neq 0, \quad (34.6)$$

$$[\hat{H}_e, \vec{L}^2] \neq 0 \quad (34.7)$$

Зато в такой молекуле есть аксиальная симметрия, следовательно, электронный гамильтониан коммутирует с оператором z -проекции орбитального момента для каждого электрона и оператором z -проекции суммарного орбитального момента:

$$[\hat{H}_e, \vec{l}_z] \neq 0, \quad (34.8)$$

$$[\hat{H}_e, \vec{L}_z] \neq 0 \quad (34.9)$$

Это означает, что z -проекция суммарного момента импульса принимает точные значения:

$$\mathcal{L}_z = M_L \cdot \hbar, \quad (34.10)$$

$$M_L = M_{L_1} + M_{L_2}, \quad (34.11)$$

$$M_L = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (34.11)$$

Вводят число

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2 \dots \quad (34.12)$$

С другой стороны, у электронной подсистемы есть спин S , и систематика электронных состояний в молекуле имеет следующий вид:

$$^{2S+1}\Lambda, \quad (34.13)$$

где $2S + 1$ называют мультиплетностью. По аналогии с многоэлектронными атомами для молекул вводят следующие буквенные обозначения:

$$\begin{array}{c} 0 \ 1 \ 2 \\ \Lambda = \uparrow, \uparrow, \uparrow, \dots \\ \Sigma \ \pi \ \Delta \end{array} \quad (34.14)$$

Электронный терм молекулы является характеристикой всей электронной подсистемы и, фактически, определяет энергию электрона, а значит и эффективный потенциал для ядер (рис.34.4).

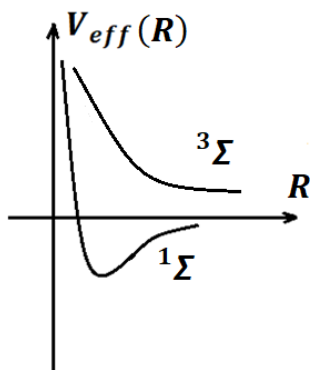


Рис. 34.4. Электронный терм молекулы.

Парадоксальность заключается в том, что мы рассматриваем зависимость потенциальной энергии для ядер, но она создана электронной энергией, и характеристика электронов напрямую влияет на форму кривой V_{eff} , поэтому кривая имеет обозначение суммарного электронного состояния.

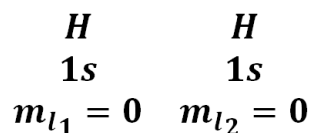


Рис. 34.5. Образование молекулы H_2 в основном состоянии.

В качестве примера рассмотрим молекулу водорода H_2 , которую мы получаем из двух атомов водорода H . Поскольку мы хотим получить основное состояние молекулы, пусть каждый из атомов находится в основном состоянии $1s$. Начнем сближать эти атомы. Это достаточно упрощенное рассмотрение, потому что мы считаем, что при сближении и формировании связи в молекуле проекции m_{l_1} и m_{l_2} не меняются, в нашем случае остаются равными нулю:

$$m_{l_1} = m_{l_2} = 0 \quad (34.15)$$

Поэтому суммарная проекция принимает единственное значение:

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0 \Rightarrow \Lambda = 0 \quad (34.16)$$

Таким образом, возможны следующие электронные термы: синглетный связанный терм $^1\Sigma$ и разлетный триплет $^3\Sigma$.

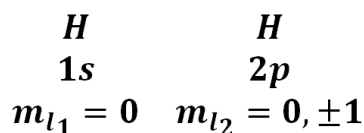


Рис. 34.6. Образование молекулы H_2 в возбужденном состоянии.

Пусть теперь один из атомов водорода находится в возбужденном состоянии $2p$. В этом случае молекула также будет находиться в возбужденном состоянии, и соответствующие термы окажутся выше по энергии. Проекция орбитальных моментов электронов

$$m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 0, \pm 1 \quad (34.17)$$

Суммарная проекция принимает значения

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} = 0, \pm 1 \Rightarrow \quad (34.18)$$

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1 \quad (34.19)$$

Таким образом, возможны следующие электронные термы молекулы: $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$ и $^3\Pi$.

Гибридизация

В общем случае возможна различная геометрия молекулы в пространстве, для анализа которой очень важен эффект гибридизации. Рассмотрим молекулу метана CH_4 . Углерод имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Сначала происходит возбуждение углерода, т.е. он вступает в соединение в возбужденном состоянии $1s^2 2s 2p^3$. Казалось бы, у нас есть 4 неспаренных электрона: 3 на p подоболочке и 1 на s подоболочке, каждый из них может спариться с соответствующим электроном атома водорода и образовать связь. Но в таком случае 3 связи будут одинаковые, а четвертая – другая, это оказывается энергитически невыгодно, поэтому возникает гибридизация орбиталей атома углерода. По сути дела возникает некоторая суперпозиция орбиталей, чтобы все 4 состояния оказались одинаковыми по структуре и по энергии. Возникает волновая функция

$$\psi \sim (\psi_s + \psi_{p_x}) \quad (34.20)$$

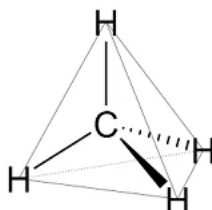


Рис. 34.7. Пространственная структура CH_4 .

Четыре абсолютно одинаковых орбитали дают в этом случае структуру правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 34.7). При этом угол

$$\angle HCH \sim 109^\circ \quad (34.21)$$

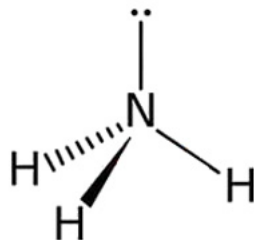


Рис. 34.8. Пространственная структура CH_4 .

Оказывается, что гибридизация имеет место и для других соединений, даже в том случае, когда не возникает какого-то сложного возбуждения. Например,

рассмотрим молекулу аммиака NH_3 , азот имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^3$. Если посмотреть на пространственную структуру такой молекулы, то она как раз повторяет структуру тетраэдра, и угол также составляет

$$\angle HNH \sim 109^\circ \quad (34.22)$$

Это означает, что имеет место гибридизация. Если бы гибридизации не было, то мы бы ожидали, что соответствующие связи на плоскости расположены под углом 120° .

Более аккуратный анализ для молекул проводится на основе метода молекулярных орбиталей, который позволяет учесть взаимодействия различных орбиталей и образование как связующих орбиталей, так и разлетных. В частности для кислорода метод молекулярных орбиталей позволяет увидеть, что основное состояние молекулы кислорода представляет собой не синглетный, а триплетный терм.

Ядерная подсистема

Вернемся к рассмотрению ядерной подсистемы и вспомним уравнение, которое мы получали в адиабатическом приближении:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} \phi_n(\vec{R}) + \left[\frac{e^2}{R} + E_n^e(R) \right] \phi_n = E_n \phi_n(\vec{R}), \quad (34.23)$$

где $\phi_n(\vec{R})$ – ядерная волновая функция, первое слагаемое соответствует кинетической энергии относительного движения ядер, второе слагаемое соответствует потенциальной энергии, состоящей из энергии отталкивания ядер и электронной энергии. Данное уравнение записано для случая ядер с зарядом $Z = 1$, например, H_2^+ и H_2 . Мы вводили также эффективный потенциал

$$V_{eff} = \frac{e^2}{R} + E_n^e(R) \quad (34.24)$$

и видели, что в зависимости от электронной энергии может образовываться связанный терм или разлетный терм (рис. 34.4). Рассмотрим ситуацию, когда связь молекуле возможна, то есть имеет место связанный терм. Эффективный потенциал является сферически симметричным, то есть он зависит только от модуля R . Оператор кинетической энергии можем записать в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_{\theta\varphi} \quad (34.25)$$

Перепишем уравнение (34.23) в виде:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Delta_{\theta\varphi} \right) \phi_n + V_{eff}(R) \phi_n = E_n \phi_n \quad (34.26)$$

Возможно разделение переменных:

$$\phi_n(\vec{R}) = f_l^n(R) Y_l^m(\theta, \varphi) \rightarrow f_j^n(R) Y_j^m(\theta, \varphi), \quad (34.27)$$

где $Y_l^m(\theta, \varphi)$ – сферические функции, n – номер электронного состояния. Мы получили состояние с конкретным значением момента импульса, в молекулах момент

импульса обозначается иначе: буквой J , не путать с полным электронным моментом. Число J называют вращательным квантовым числом, оно принимает значения

$$J = 0, 1, 2 \dots \quad (34.28)$$

Подставим (34.27) в (34.26) и получим уравнение для радиальной части решения:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R f_J^n + \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{eff}(R) \right] f_J^n = E_n f_J^n \quad (34.29)$$

Для каждого значения J находим стационарное состояние в потенциале $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V_{eff}(R)$. По порядку величины добавка к потенциальной энергии достаточно мала и составляет

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \sim \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0^2} \sim 10^{-5} \div 10^{-4} \quad (34.30)$$

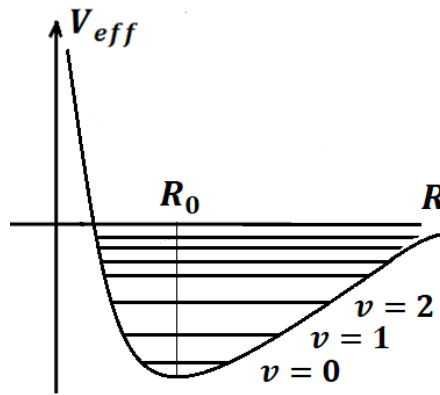


Рис. 34.9. Эффективный потенциал при $J = 0$.

Если $J = 0$, то соответствующая добавка равна нулю, получим некоторый набор состояний (рис. 34.9). В окрестности равновесного расстояния R_0 яму можно аппроксимировать квадратичным потенциалом гармонического осциллятора. Но при увеличении энергии состояний сказывается ангармонизм, и мы получаем некоторое сгущение уровней. Число связанных состояний в яме конечно. Положительной энергии соответствует континуум разлетных состояний, при которых в молекуле нет связи.

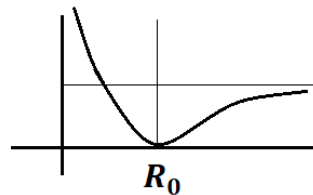


Рис. 34.10. Потенциал Морзе.

Потенциал такого вида может быть аппроксимирован потенциалом Морзе:

$$V_{eff}(R) \rightarrow V_{\text{Морзе}}(R) = D[1 - e^{-\alpha(R-R_0)}]^2, \quad (34.31)$$

$$V_{\text{Морзе}}|_{R=R_0} = 0, \quad (34.32)$$

$$V_{\text{Морзе}}|_{(R-R_0) \rightarrow \infty} \rightarrow D \quad (34.33)$$

Можно показать, что в окрестности R_0 потенциал Морзе, действительно, квадратичный:

$$V_{\text{Морзе}}|_{R \rightarrow R_0} = D\alpha^2(R - R_0)^2 = \frac{\mu\omega^2(R - R_0)^2}{2} \Rightarrow \quad (34.34)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{\mu}} \sim 0,1 \text{ эВ}, \quad (34.35)$$

где D – энергия диссоциации, которая необходима для выхода в диссоционный континуум, составляет порядка нескольких эВ. Атому водорода H_2 соответствует самый большой колебательный квант среди всех молекул $\omega \approx 0,5$ эВ. При аппроксимации потенциалом Морзе задача может быть решена аналитически. Действительно, при малых энергиях в окрестности R_0 состояния очень похожи на колебательные состояния в потенциале гармонического осциллятора.

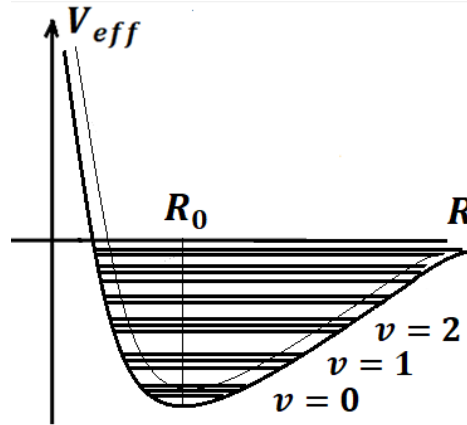


Рис. 34.11. Эффективный потенциал при $J = 1, 2, \dots$

При $J = 1$ к эффективному потенциалу V_{eff} прибавляется величина $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} = \frac{\hbar^2}{\mu R^2}$. В новом потенциале (пунктир на рис. 34.11) мы снова находим колебательные состояния, которые лежат чуть выше. Аналогично, при $J = 2$ и т.д. Фактически, для каждого колебательного квантового числа v возникает целая группа вращательных состояний. Хотя изначально для конкретного значения вращательного числа J мы получаем набор колебательных чисел v , но визуальна структура именно такая, что для каждого колебательного состояния имеется свой набор вращательных. Заметим, что число колебательных состояний конечно. Возникает вопрос, сколько возможно вращательных состояний. По факту у нас нет ограничений на число J . Это означает, что мы можем выбрать достаточно большое J , например, $J = 30$, и если к тому же масса μ не очень большая, то мы можем перейти даже не через один колебательный квант, а через несколько. Продолжая увеличивать J , мы можем перейти в состояния диссоционного континуума. Эта идея оказалась привлекательна для целого ряда ученых, и был даже поставлен эксперимент, который назывался оптическая

центрифуга. С помощью электромагнитного поля в молекуле создавалось относительное вращение ядер, в результате заселялись состояния с достаточно высокими $J \sim 30 \div 50$. В результате при попадании в диссоционный континуум молекула диссоциировала. Мы получали, что электронная, колебательная и вращательная энергии в молекуле соотносятся следующим образом:

$$E_e : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} = Ry : Ry \sqrt{\frac{m}{\mu}} : Ry \frac{m}{\mu} \quad (33.36)$$

На самом деле, вращательную энергию нужно домножить на $J(J+1)$:

$$\langle E_{\text{вр}} \rangle \sim J^2 \cdot B, \quad (33.37)$$

$$B = Ry \frac{m}{\mu} \quad (33.38)$$

Характерное время вращения увеличивается в десятки или сотни раз:

$$\tau_{\text{вр}} \sim \frac{\hbar}{B(J)} \quad (33.39)$$

Таким образом, надо понимать, что если пакет высоко возбужденный, то он не ведет себя в соответствии с иерархией степеней свободы (33.36), которая была получена именно для квантов.

Итак, мы имеем следующую волновую функцию

$$\phi_n(\vec{R}) = f_{nJv}(R) Y_J^M(\theta, \varphi), \quad (34.40)$$

где n – индекс электронного состояния, J – вращательное квантовое число, v – колебательное квантовое число. Для потенциала Морзе уравнение на радиальную часть (34.29) решается аналитически. При решении мы можем использовать все те приемы, которые использовались для решения радиального уравнения в атоме водорода. Мы не будем останавливаться на математических нюансах. Состоянию (34.40) соответствует энергия:

$$E_{nJv} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{\xi} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) + BJ(J+1) - C_1 \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) - C_2 (J(J+1))^2, \quad (34.41)$$

где ξ – постоянная ангармонизма, $\frac{1}{\xi} \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$.

Электромагнитные переходы в молекулах

Рассмотрим переходы в молекулах под воздействием электромагнитного поля в дипольном приближении. Мы помним, что вероятность перехода пропорциональна дипольному матричному элементу по модулю в квадрате:

$$W \sim |\vec{d}_{if}|^2 \quad (34.42)$$

В случае электронной подсистемы \vec{d}_{if} – это электронный дипольный момент, в случае

молекулы это суммарный дипольный момент, то есть сумма ядерного и электронного дипольного момента:

$$\vec{D} = \vec{D}_{\text{яд}} + \vec{d}_e \quad (34.43)$$

Рассмотрим двухатомную молекулу, пусть оба ядра имеют одинаковый заряд, тогда ядерный дипольный момент будет равен

$$\vec{D}_{\text{яд}} = Ze(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \rightarrow 2Ze\vec{\chi} + e\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}\vec{R}Z, \quad (34.44)$$

где \vec{r}_1, \vec{r}_2 – радиус-векторы ядер, $\vec{\chi}$ – радиус-вектор центра масс. Таким образом, ядерный дипольный момент состоит из дипольного момента системы как целого и дипольного момента, который связан с относительным расположением ядер $\vec{D}_{\text{яд}}^{\vec{R}}$. Для гомоядерных молекул относительный дипольный момент $\vec{D}_{\text{яд}}^{\vec{R}} \equiv 0$.

1) Если $\vec{D}_{\text{яд}}^{\vec{R}} \neq 0$, то вероятность перехода и правила отбора определяются матричным элементом

$$\langle \varphi_{n_0}^e f_{J_0 v_0}^{n_0} y_{J_0}^{M_0} | \vec{D}_{\text{яд}}^{\vec{R}} \vec{\epsilon}_0 | \varphi_n^e f_{J v}^n y_J^M \rangle \Rightarrow \quad (34.45)$$

Получаем правило отбора:

$$n = n_0, \quad (34.46)$$

то есть ядерный дипольный момент определяет переходы в пределах одного терма, электронное состояние не меняется. С другой стороны, по аналогии с тем, как мы рассматривали правила отбора для атома водорода:

$$\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (34.47)$$

Также поскольку колебательные части функции имеют структуру, похожую на стационарное состояние гармонического осциллятора, то преимущественно

$$\Delta v = \pm 1 \quad (34.48)$$

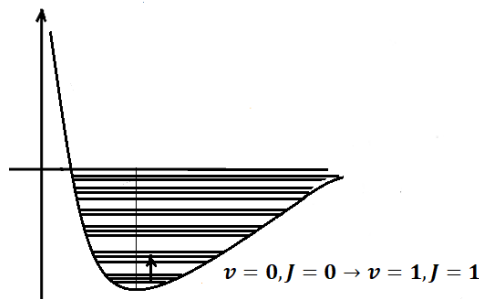


Рис. 34.12. Колебательно-вращательный переход.

Можем сделать вывод, что для гомоядерных молекул переходов в пределах одного терма нет, т.е. нет переходов под действием дипольного ядерного момента.

2) С другой стороны, у нас есть электронный дипольный момент \vec{d}_e . Запишем матричный элемент

$$\langle \varphi_{n_0}^e f_{J_0 v_0}^{n_0} y_{J_0}^{M_0} | \vec{d}_e \vec{\epsilon}_0 | \varphi_n^e f_{J v}^n y_J^M \rangle \quad (34.49)$$

Сразу видно, что в этом случае электронное состояние меняется

$$n \neq n_0 \tag{34.50}$$

Мы помним, что электронное состояние представляет собой терм $|\varphi_n^e\rangle \rightarrow |^{2S+1}\Lambda\rangle$.

Получаем правила отбора:

$$\Delta S = 0, \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \tag{34.51}$$

С точки зрения вращательных частей волновой функции, казалось бы, что оператор $\vec{d}_e \vec{\mathcal{E}}_0$ не зависит от углов, и $\Delta J = 0$. Но, на самом деле, все не так просто, поскольку Λ получены именно в проекции на молекулярную ось, то, конечно, возникает правило отбора:

$$\Delta J = \pm 1, 0, \tag{34.52}$$

$$J = 0 \nrightarrow J = 0 \tag{34.52}$$

С точки зрения колебательных частей волновой функции, матричный элемент (34.49) пропорционален проекции одной колебательной функции на другую:

$$\langle \varphi_{n_0}^e f_{J_0 v_0}^{n_0} y_{J_0}^{M_0} | \vec{d}_e \vec{\mathcal{E}}_0 | \varphi_n^e f_{J v}^n y_J^M \rangle \sim \langle f_{J_0 v_0}^{n_0} | f_{J v}^n \rangle \tag{34.53}$$

То есть помимо правил отбора сама вероятность пропорциональна модулю в квадрате фактора Франка-Кондона (34.53):

$$F_{J_0 v_0 n_0}^{J v n} = \langle f_{J_0 v_0}^{n_0} | f_{J v}^n \rangle, \tag{34.54}$$

$$W_{i \rightarrow f} \sim |F_{J_0 v_0 n_0}^{J v n}|^2 \tag{34.55}$$

Фактор Франка-Кондона определяет, в какие состояния v_1, v_2, v_3, \dots будет осуществляться переход из начального v_0 .

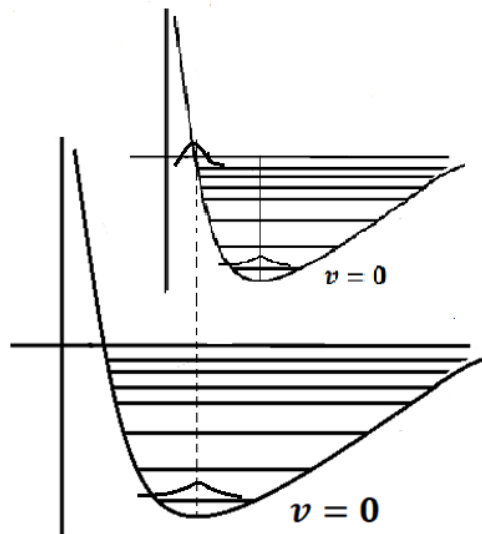


Рис. 34.13. Электронно-колебательно-вращательный переход.

На рис. 34.13 представлен электронный колебательный вращательный переход. Рассмотрим, в какие колебательные состояния возможен переход. Видно, что перекрытие между функциями с $v = 0$ для верхнего и нижнего терма пренебрежимо мало, то есть вероятность перехода $v = 0 \rightarrow v = 0$ будет маленькая. Наилучшее перекрытие возникает, когда максимумы функций находятся в одном интервале

координат. Таким образом, возникает целый набор колебательных состояний ν на верхнем терме, в которые возможен переход с разной вероятностью, которая определяется по формуле (34.55). При этом нельзя говорить, что межъядерное расстояние перехода фиксировано. Тем не менее, часто говорят, что фактор Франка-Кондона определяет вертикальные переходы, но под вертикальностью имеется в виду, что максимальная вероятность возникает в том случае, когда максимум одной функции и максимум второй функции локализованы более-менее в одном и том же интервале расстояний.

3) Рассмотрим еще один тип переходов в молекулах, так называемые, переходы Λ -типа, которые представляют собой двухфотонные переходы между термами. Часто возникают переходы Λ -типа между разными вращательными уровнями одного и того же колебательного состояния. В этом случае $\Delta J = 0, \pm 2, \dots$

Лекция 35. Резонансное туннелирование

Туннельный эффект

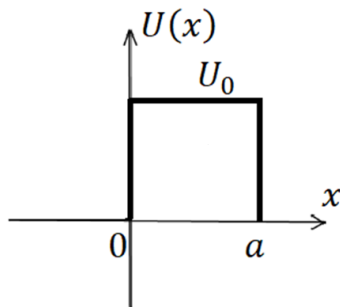


Рис. 35.1. Прямоугольный потенциальный барьер.

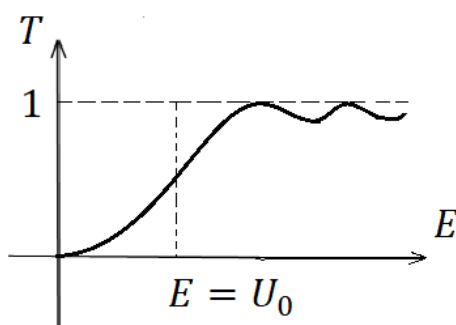


Рис. 35.2. Коэффициент прохождения.

Мы анализировали в простейшем случае прохождение частицы через барьер конечной ширины a и высоты U_0 . Коэффициент прохождения T такого барьера в зависимости от E/U_0 представлен на рис. 35.2. Мы видим, что при энергии $E > U_0$ есть возможность достигнуть коэффициента прохождения, равного единице, это, так называемый, резонанс прозрачности. Рассмотрим эффекты, когда туннелирование возможно со 100% вероятностью при энергии $E \ll U_0$. Это случай нескольких барьеров.

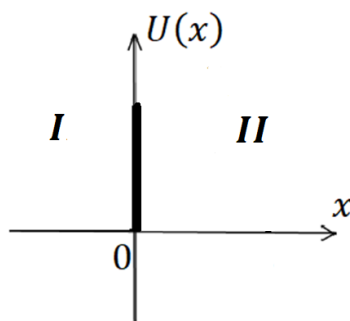


Рис. 35.3. Потенциальный барьер в виде δ -функции.

Для того, чтобы более аккуратно провести аналитическое решение, будем оперировать не прямоугольными барьерами, а барьерами в виде δ -функций. Рассмотрим туннелирование через один такой барьер

$$U(x) = W\delta(x) \quad (35.1)$$

Понятно, что во всех точках, кроме $x = 0$, решение будет представлено в виде плоских волн:

$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (35.2)$$

$$\psi_{II} = Fe^{ikx} \quad (35.3)$$

Решение задачи о прохождении через барьер соответствует решению стационарного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + W\delta(x)\psi = E\psi \quad (35.4)$$

Проинтегрируем (35.4) по x в окрестности точки $x = 0$:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \Big|_{0-\varepsilon}^{0+\varepsilon} + W\psi(0) = 0 \Rightarrow \quad (35.5)$$

$$\frac{\partial \psi_{II}}{\partial x} \Big|_{x=0} - \frac{\partial \psi_I}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{2mW}{\hbar^2} \psi(0) \quad (35.6)$$

Второе граничное условие следует из непрерывности волновой функции:

$$\psi_{II}(0) = \psi_I(0) \quad (35.7)$$

Из этих условий найдем амплитуды падающей, отраженной и прошедшей волн:

$$\begin{cases} Fik - ik(A - B) = \frac{2mW}{\hbar^2} F \Rightarrow \\ F = A + B \end{cases} \quad (35.8)$$

$$\begin{cases} F - A + B = \frac{2mW}{\hbar^2 ik} F \Rightarrow \\ B = F - A \end{cases} \quad (35.9)$$

$$F - A = \frac{mW}{\hbar^2 ik} F \Rightarrow \quad (35.10)$$

$$F \left(1 + i \frac{mW}{\hbar^2 k} \right) = A \quad (35.11)$$

Коэффициент прохождения найдем по формуле

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{\left| 1 + i \frac{mW}{\hbar^2 k} \right|^2} = \frac{1}{\left(1 + i \frac{\beta}{k} \right) \left(1 - i \frac{\beta}{k} \right)} = \frac{1}{1 + \frac{\beta^2}{k^2}}, \quad (35.12)$$

где мы ввели обозначения

$$\frac{mW}{\hbar^2} = \beta, \quad (35.13)$$

безразмерный параметр –

$$\frac{\beta}{k} = \frac{\beta a}{ka} \quad (35.14)$$

Заметим, что при $\beta \gg k$ коэффициент прохождения $T \rightarrow 0$, при $\beta \ll k$ коэффициент прохождения $T \rightarrow 1$. Величина β характеризует проницаемость барьера. То есть мы видим, что даже такой барьер в виде δ -функции может быть пройден с большой вероятностью, если $\beta \ll k$. Тем не менее, $T = 1$ достигается только асимптотически, а

нам бы хотелось наблюдать резонанс прозрачности на интервале значений k и для малых k . Это можно реализовать, если рассмотреть несколько барьеров.

Потенциальный барьер в виде двух δ -функций

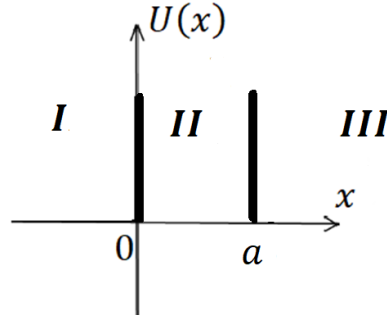


Рис. 35.4. Потенциальный барьер в виде двух δ -функций.

Рассмотрим потенциальный барьер в виде двух δ -функций (рис. 35.4):

$$U(x) = W\delta(x) + W\delta(x - a) \quad (35.15)$$

В данном случае можем выделить три области:

$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad (35.16)$$

$$\psi_{II} = Ce^{ikx} + De^{-ikx}, \quad (35.17)$$

$$\psi_{III} = Ae^{ikx} \quad (35.18)$$

Величина k непосредственно связана с энергией:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E \quad (35.19)$$

Используя (35.6) и (35.7) в точке $x = a$, получим

$$ikFe^{ika} - ik(Ce^{ika} + De^{-ika}) = \frac{2mW}{\hbar^2} Fe^{ika} \Rightarrow \quad (35.20)$$

$$F - C + De^{-2ika} = \frac{2mW}{ik\hbar^2} F, \quad (35.21)$$

$$Fe^{ika} = Ce^{ika} + De^{-ika} \Rightarrow \quad (35.22)$$

$$F - C = De^{-2ika} \quad (35.23)$$

Подставим (35.23) в (35.21):

$$2(F - C) = \frac{2mW}{ik\hbar^2} F \Rightarrow \quad (35.24)$$

$$F \left(1 + i \frac{\beta}{k}\right) = C, \quad (35.25)$$

$$D = e^{2ika} \frac{\beta}{ik} F \quad (35.26)$$

Используя (35.6) и (35.7) в точке $x = 0$, получим

$$\begin{cases} ik(C - D) - ik(A - B) = \frac{2mW}{\hbar^2} (C + D) \Rightarrow \\ C + D = A + B \end{cases} \quad (35.27)$$

$$\begin{cases} C - D - A + B = \frac{2mW}{ik\hbar^2}(C + D) \Rightarrow \\ B = C + D - A \end{cases} \quad (35.28)$$

$$C - D - A + C + D - A = \frac{2mW}{ik\hbar^2}(C + D) \Rightarrow \quad (35.29)$$

$$C - A = \frac{\beta}{ik}(C + D) \quad (35.30)$$

Подставим (35.25) и (35.26) в (35.30):

$$F \left(1 + i \frac{\beta}{k}\right)^2 = \left(\frac{\beta}{ik}\right)^2 e^{2ika} F + A \Rightarrow \quad (35.31)$$

$$F \left(\left(1 + i \frac{\beta}{k}\right)^2 + \frac{\beta^2}{k^2} e^{2ika} \right) = A \quad (35.32)$$

Коэффициент прохождения определяется по формуле:

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{\left| \left(1 + i \frac{\beta}{k}\right)^2 + \frac{\beta^2}{k^2} e^{2ika} \right|^2}, \quad (35.33)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left| \left(1 + i \frac{\beta}{k}\right)^2 + \frac{\beta^2}{k^2} e^{2ika} \right|^2 = \left(\left(1 + i \frac{\beta}{k}\right)^2 + \frac{\beta^2}{k^2} e^{2ika} \right) \left(\left(1 - i \frac{\beta}{k}\right)^2 + \frac{\beta^2}{k^2} e^{-2ika} \right) \\ &= \left(1 + \frac{\beta^2}{k^2}\right)^2 + \frac{\beta^4}{k^4} + 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\beta^2}{k^2} e^{2ika} \left(1 - 2i \frac{\beta}{k} - \frac{\beta^2}{k^2}\right) \right\} \\ &= 1 + \frac{\beta^4}{k^4} + 2 \frac{\beta^2}{k^2} + \frac{\beta^4}{k^4} + 2 \frac{\beta^2}{k^2} \left\{ \left(1 - \frac{\beta^2}{k^2}\right) \cos 2ka - 2i \frac{\beta}{k} i \sin 2ka \right\} \\ &= 1 + 2 \frac{\beta^2}{k^2} \left(1 + \frac{\beta^2}{k^2} + \left(1 - \frac{\beta^2}{k^2}\right) \cos 2ka + 2 \frac{\beta}{k} \sin 2ka\right) \\ &= 1 + 2 \frac{\beta^2}{k^2} \left(2 \cos^2 ka + 2 \frac{\beta^2}{k^2} \sin^2 ka + 2 \cdot 2 \cdot \frac{\beta}{k} \sin ka \cos ka\right) \end{aligned} \quad (35.34)$$

В итоге, получим

$$T = \frac{1}{1 + 4 \frac{\beta^2}{k^2} \left(\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka\right)^2} \quad (35.35)$$

Если $\left(\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka\right) \neq 0$, то при $\beta \gg k$ коэффициент прохождения $T \rightarrow 0$.

Коэффициент прохождения будет равен единице, если

$$\left(\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka\right) = 0 \Rightarrow \quad (35.36)$$

$$\sqrt{1 + \frac{\beta^2}{k^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\beta^2}{k^2}}} \cos ka + \frac{\beta/k}{\sqrt{1 + \frac{\beta^2}{k^2}}} \sin ka \right) = 0, \quad (35.37)$$

где можно ввести угол ϕ :

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\beta^2}{k^2}}} = \sin \phi, \quad (35.38)$$

$$\frac{\beta/k}{\sqrt{1 + \frac{\beta^2}{k^2}}} = \cos \phi, \quad (35.39)$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{k}{\beta}, \quad (35.40)$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{k}{\beta} \quad (35.41)$$

Условие резонанса прозрачности:

$$\sin(ka + \phi) = 0 \Rightarrow \quad (35.42)$$

$$ka + \phi = \pi n \quad (35.43)$$

При условии $\beta \gg k$ или $k/\beta \ll 1$ можем использовать оценку

$$\phi \sim \frac{k}{\beta} \quad (35.44)$$

Тогда

$$ka + \frac{ka}{\beta a} = \pi n \Rightarrow \quad (35.45)$$

$$ka = \frac{\pi n}{1 + \frac{1}{\beta a}} \approx \pi n \left(1 - \frac{1}{\beta a} \right) = \pi n - \frac{\pi n}{\beta a} \quad (35.46)$$

Мы также учли, что $\beta a \gg 1$. Мы получили значения ka , соответствующие резонансу прозрачности. Таким образом, в случае двух -функций коэффициент прохождения может достигать единицы даже при $\beta \gg k$, когда проницаемость одной δ -функции пренебрежимо мала.

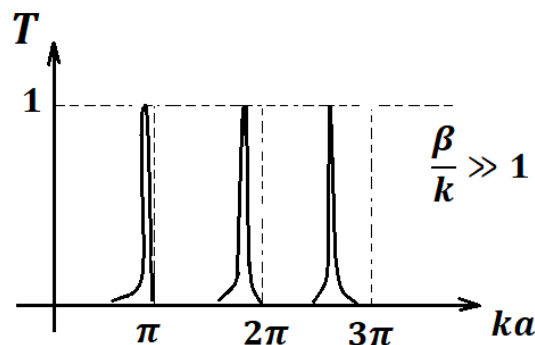


Рис. 35.5. Коэффициент прохождения через барьер из двух δ -функций при $\beta \gg k$.
Рассмотрим другой режим при $\beta \ll k$:

$$\phi = \arctg \frac{k}{\beta} \rightarrow \frac{\pi}{2}, \tag{35.47}$$

$$ka + \phi = \pi n \Rightarrow \tag{35.48}$$

$$ka = \pi n - \frac{\pi}{2} \tag{35.49}$$

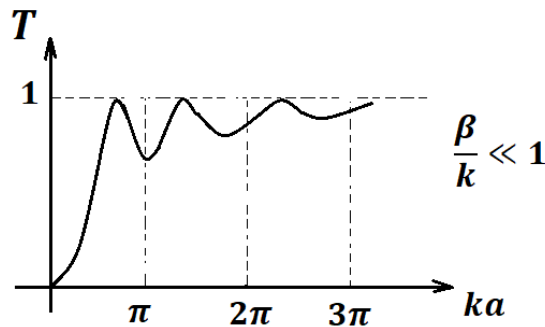


Рис. 35.6. Коэффициент прохождения через барьер из двух δ -функций при $\beta \ll k$.

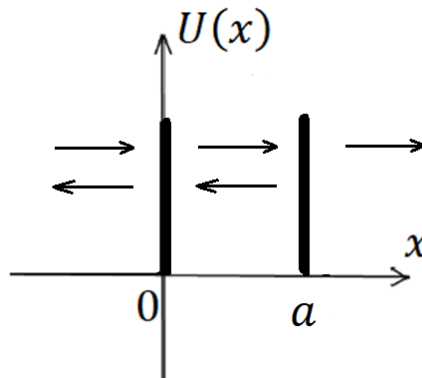


Рис. 35.7. Прохождение барьера в виде двух δ -функций.

Понятно, что за счет появления второй δ -функции возникнет эффект интерференции. То есть $ka \sim \pi n$ означает, что за расстояние a набегают фаза кратная π , и отраженная волна полностью гасится за счет деструктивной интерференции, а прошедшая волна конструктивно усиливается за счет интерференции. Рассмотрим эту ситуацию с точки зрения собственных состояний системы в симметричном потенциале, изображенном на рис. 35.8.

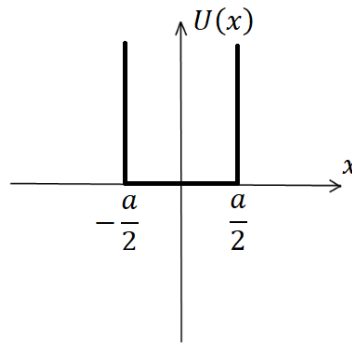


Рис. 35.8. Потенциальная яма.

Собственные функции будут симметричны или антисимметричны относительно замены $x \rightarrow -x$. При решении стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (35.50)$$

внутри ямы получим четную функцию – $C \cos kx$, справа – $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, слева – $Ae^{-ikx} + Be^{ikx}$. Стационарные состояния образуют непрерывный спектр по энергии. Если мы решим задачу и найдем все состояния, то в зависимости от k , амплитуды C и A будут отличаться. То есть для разных k доля плоских волн за пределами ямы будет отличаться. Оказывается, что для $ka \sim \pi n$ амплитуда A очень маленькая, и собственное состояние в таком потенциале преимущественно локализовано внутри ямы. Зададим волновую функцию в начальный момент времени и рассмотрим ее динамику:

$$\psi|_{t=0} = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \frac{\pi n}{a} x \quad (35.51)$$

Для этого нужно разложить (35.51) по собственным функциям данной системы. При этом максимальный вклад будут давать собственные функции с $ka \sim \pi n$, локализованные преимущественно внутри ямы. С течением времени за счет наличия плоских волн справа и слева будет формироваться плотность вероятности вне ямы. Плотность вероятности будет как бы вытекать из ямы, но очень медленно. Состояние (35.51) является квазистационарным. Видно, что значения $ka \sim \pi n$, которые дают такие хорошо локализованные внутри ямы состояния и обеспечивают резонанс прозрачности, очень близки к собственным состояниям в бесконечно глубокой потенциальной яме, для которой уже нет никакого вытекания и характерен дискретный спектр (рис. 35.9).

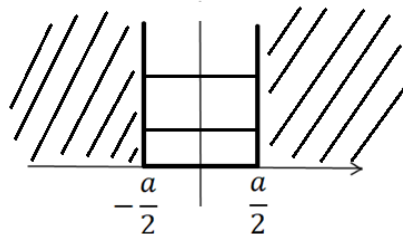


Рис. 35.9. Бесконечно глубокая потенциальная яма.

Вместо того, чтобы точно искать значения ka с учетом поправки (35.46), можно получить грубую оценку, решая задачу в бесконечно глубокой потенциальной яме. Можно сделать вывод, что резонансы прозрачности так или иначе обусловлены тем, что значения k или энергии попадают в резонанс с уровнями энергии подобной структуры в виде бесконечно глубокой ямы (рис. 35.9).

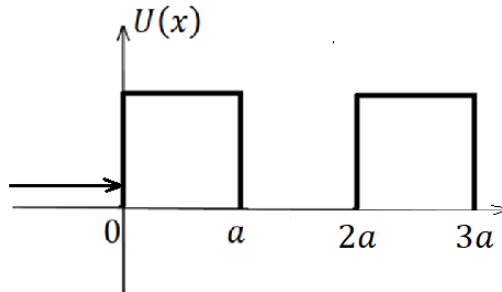


Рис. 35.10. Два прямоугольных барьера.

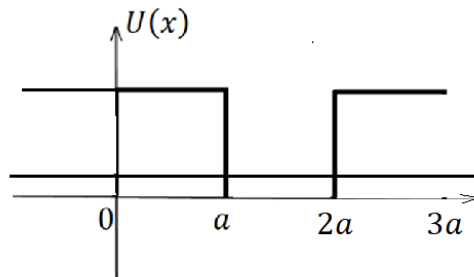


Рис. 35.11. Потенциальная яма.

Рассмотрим два одинаковых прямоугольных потенциальных барьера (рис. 35.10), причем $U_0/E \gg 1$. Если удастся выбрать энергию E таким образом, что наблюдается резонанс с одним из уровней внутри сформированной «ямы» (рис. 35.11), то будет наблюдаться резонанс прозрачности.

***N* барьеров**

Аналогично можно рассмотреть большее число барьеров и также наблюдать резонанс прозрачности. Можно создавать гетероструктуры или сверхрешетки, которые будут характеризоваться туннельным резонансом для определенных значений энергии. Если приложить к такой структуре электрическое поле, то можно управлять эффектом туннельного резонанса.

Рассмотрим N барьеров любой формы. Коэффициент прохождения в этом случае будет равен

$$T = \frac{1}{1 + |T_{12}|^2 \left(\frac{\sin N\gamma}{\sin \gamma}\right)^2}, \quad (35.52)$$

где T_{12} — элемент матрицы переноса, которая описывает, как амплитуды справа от барьеров зависят от амплитуды падающей волны:

$$|T_{12}|^2 = \frac{R}{T} \Big|_{\substack{\text{на один.} \\ \text{барьере}}} \quad (35.53)$$

R, T – коэффициенты отражения и прохождения на одиночном барьере. Для барьеров в виде δ – функции

$$|T_{12}|^2 = \frac{\beta^2}{k^2} \quad (35.54)$$

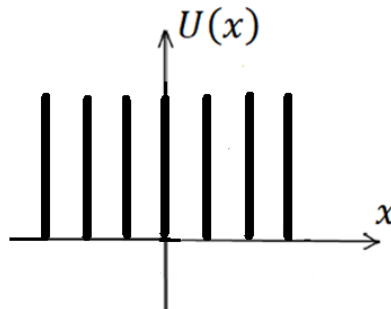
Можно ввести обозначение

$$\xi = \cos \gamma = \cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka \quad (35.55)$$

Такое соотношение не всегда по модулю ограничено единицей. С одной стороны, можно считать (35.55) просто обозначением. Важно, что дробь в знаменателе (35.52) представима в виде полинома, который выражается только через $\cos \gamma$:

$$\frac{\sin N\gamma}{\sin \gamma} = P(\cos \gamma) \quad (35.56)$$

С другой стороны, можно считать, что когда $\left| \cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka \right| \leq 1$, то мы имеем дело с обычными тригонометрическими функциями. Если же $\left| \cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka \right| \geq 1$, то $\cos \gamma$ превращается в гиперболический косинус, и все функции тоже превращаются в гиперболические. Формула (35.52) справедлива для барьеров любой формы.



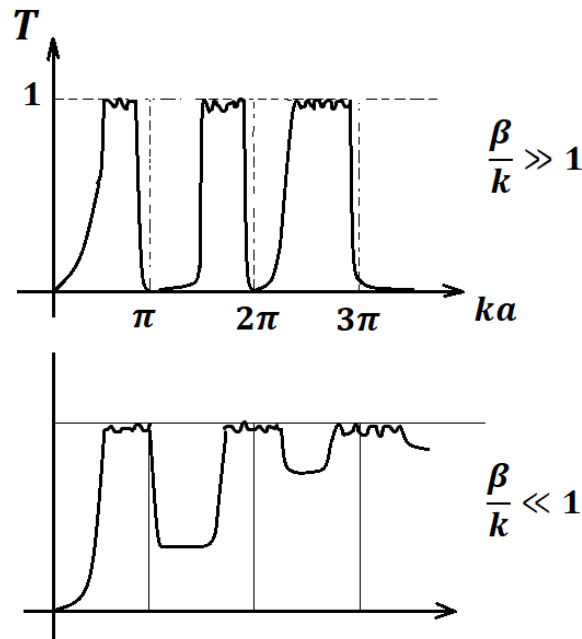


Рис. 35.12. Коэффициент прохождения системы из N -барьеров.

В точках, близких к $ka = \pi n$, возникает изменение режима. Наблюдаются целые области с $T \approx 1$, которые расширяются с увеличением ka , правая их граница расположена вблизи $ka = \pi n$. Вследствие сложения результатов от всех барьеров возникают осцилляции. Зависимость, изображенная на рис. 35.12, напоминает разрешенные и запрещенные зоны, которые существуют в различных твердотельных системах. В случае $\beta/k \ll 1$ коэффициент прохождения постепенно стремится к единице.

Периодический потенциал

Для того, чтобы перейти к разрешенным и запрещенным зонам в твердом теле, рассмотрим бесконечное число барьеров, то есть периодический потенциал:

$$U(x) = U(x + a) \tag{35.57}$$

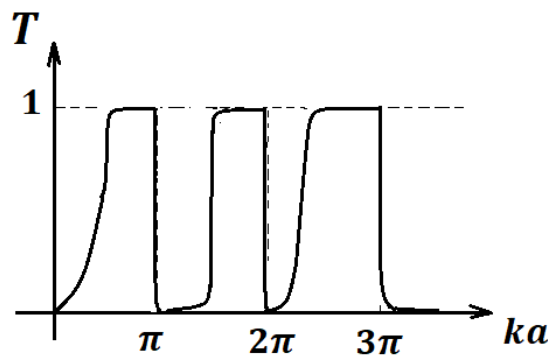


Рис. 35.13. Коэффициент прохождения в случае периодического потенциала.

Решение получим в виде обобщения результата для случая N барьеров. Осцилляции исчезают, и возникают области, в которых коэффициент прохождения в точности равен единице. Запрещенные зоны наблюдаются при $|\cos \gamma| = \left| \cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka \right| \geq 1$, разрешенные зоны наблюдаются при $|\cos \gamma| \leq 1$, т.е. выполняется условие

$$\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka = \cos qa \tag{35.58}$$

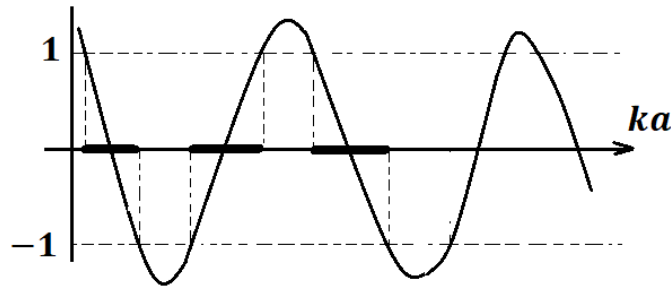


Рис. 35.14. График величины $\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka$.

На рис. 35.14 изображен график выражения $\cos ka + \frac{\beta}{k} \sin ka$. Видно, что разрешенные зоны увеличиваются с ростом ka . Аргумент qa изменяется непрерывно с периодом 2π . Часто графики строят не от аргумента ka , а от аргумента qa . При $ka = \pi n$ из (35.58) получим:

$$\cos ka = \cos qa \Rightarrow qa = \pi n \tag{35.59}$$

Напомним, что энергия определяется параметром k :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = f(qa) \tag{35.60}$$

График $E = f(qa)$ изображен на рис. 35.15. Интервал $[-\pi, \pi]$ называется первой зоной Бриллюэна.

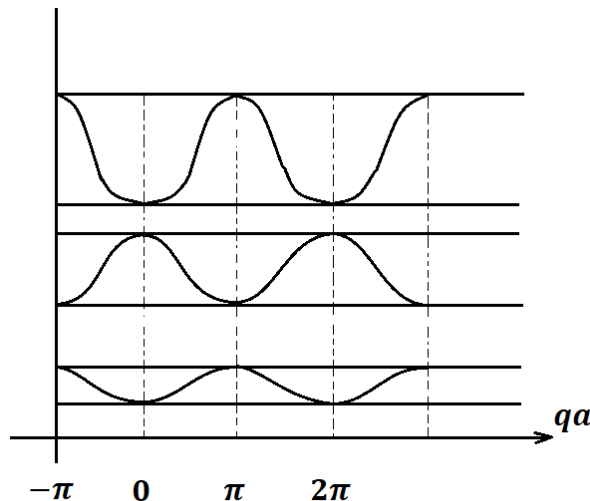


Рис. 35.15. Запрещенные и разрешенные зоны.

Таким образом, от задачи резонансного туннелирования мы перешли к зонной структуре. Остался неясен только физический смысл параметра q . На самом деле, зонную структуру можно анализировать совершенно иным образом. Можно воспользоваться свойствами периодичности потенциала и получить свойства стационарных состояний в таком потенциале, которые описываются теоремой Блоха. Первая формулировка теоремы Блоха гласит: если у нас есть периодический потенциал, то

$$\psi(x + a) = \psi(x)e^{iqa}, \quad (35.61)$$

где qa – постоянная фаза. Таким образом, введенный нами ранее параметр qa определяет фазовый сдвиг. Аналогично, при смещении на n отрезков можем записать

$$\psi(x + na) = \psi(x)e^{iqna} \quad (35.62)$$

Это возможно только, если

$$\psi(x) = e^{iqx}U_q(x), \quad (35.63)$$

где $U_q(x)$ – периодическая функция, т.е.

$$U_q(x) = U_q(x + a) \quad (35.64)$$

Таким образом, мы получили вторую формулировку теоремы Блоха (35.63). Параметр q в данном случае определяет вид стационарных состояний, часто его называют квазимпульсом.



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ