



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ. ЧАСТЬ 2

ЕЛЮТИН  
ПАВЕЛ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

---

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).

## Содержание

<b>1</b>	<b>Лекция 1 Методы приближенного решения в квантовой теории</b>	<b>8</b>
1.1	Методы приближенного решения из прошлого семестра . . . . .	8
1.1.1	Трансцендентные уравнения . . . . .	8
1.1.2	Функция Грина для одномерного уравнения Шредингера . . . . .	9
1.1.3	Метод квазиклассического приближения (метод ВКБ) . . . . .	9
1.2	Прямой вариационный метод . . . . .	9
1.3	Оценка энергии основного состояния гармонического осциллятора с использованием вариационного метода . . . . .	11
1.4	Получение неравенства для оценки энергии первого возбужденного состояния гармонического осциллятора . . . . .	15
1.5	Функция со многими параметрами для решения задачи ионизации атома гелия . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Лекция 2: Стационарная теория возмущений</b>	<b>18</b>
2.1	Анализ прямого вариационного метода . . . . .	18
2.2	Детальное рассмотрение стационарной теории возмущений . . . . .	18
2.3	Классы задач для метода стационарной теории возмущений . . . . .	19
2.3.1	Класс А: Управляемое воздействие на систему . . . . .	19
2.3.2	Класс В: Разделяющийся гамильтониан . . . . .	20
2.4	Получение выражений для поправок первого и второго порядка с использованием стационарной теории возмущений . . . . .	23
2.4.1	Поправка нулевого порядка . . . . .	24
2.4.2	Поправка первого порядка . . . . .	24
2.4.3	Поправка второго порядка . . . . .	26
2.5	Замечания к стационарной теории возмущений . . . . .	26
2.5.1	Замечание первое . . . . .	26
2.5.2	Замечание второе . . . . .	27
2.5.3	Замечание третье . . . . .	28
2.6	Проверка выражений для поправок энергии первых порядков с помощью модели гармонического осциллятора . . . . .	28
2.7	Значения поправок в задаче об атоме с двумя электронами (атоме гелия)	30
<b>3</b>	<b>Лекция 3: Стационарная теория возмущений. Второе приближение</b>	<b>32</b>
3.1	Способы расчетов в рамках стационарной теории возмущений . . . . .	32
3.2	Средняя энергия гамильтониана двухэлектронной системы . . . . .	33
3.3	Второе приближение теории возмущений. Атом гелия . . . . .	35
3.4	Применение полученных выводов к другим двухэлектронным атомам .	37
3.5	Задача с вариативностью возмущения . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Лекция 4. Правила отбора</b>	<b>42</b>
4.1	Итоги прошлой лекции . . . . .	42
4.2	Правило отбора . . . . .	43

4.3	Постановка задачи взаимодействия атомной системы с электромагнитным полем с использованием полученных правил отбора. Написание оценок . . . . .	46
4.4	Обсуждение результатов . . . . .	50
4.5	Теория возмущений Рэля-Шредингера. Метод Дальгарно – Льюиса. Результаты экспериментов . . . . .	50
4.6	Важное замечание к рассматриваемой модели . . . . .	53
4.7	Теория возмущений вырожденного уровня с примером расчета . . . . .	53
4.7.1	Пример . . . . .	54
4.7.2	Важное свойство системы с вырожденными уровнями при наличии внешнего возмущения . . . . .	55
4.8	Возвращение к эффекту Штарка для основных уровней в атоме водорода	55
<b>5</b>	<b>Лекция 5. Атом в магнитном поле</b>	<b>57</b>
5.1	Итоги всех прошлых лекций . . . . .	57
5.2	Рассмотрение систем во внешнем магнитном поле . . . . .	59
5.3	Эффект Зеемана (эффект Папена-Бака) . . . . .	63
5.4	Релятивистские поправки . . . . .	63
5.5	Отличие эффекта Зеемана от эффекта Папена-Бака . . . . .	64
5.6	Необходимость поправки второго порядка . . . . .	65
5.7	Вычисление отклика системы с нулевой поправкой первого порядка на магнитное поле и обсуждение результатов . . . . .	65
5.8	Реакция энергии атома водорода на магнитное поле . . . . .	66
5.9	Возвращение к вариационному методу. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Лекция 6. Приближение сильной связи</b>	<b>74</b>
6.1	Повторение материала прошлых лекций . . . . .	74
6.2	Конкретизация рабочей модели (молекулярный ион водорода), важные экспериментальные значения . . . . .	78
6.3	Адиабатическое приближение (метод Борна - Оппенгеймера) . . . . .	83
6.4	Смысл постановки задачи . . . . .	83
6.5	Эффект электростатического притяжения протона к атому водорода и вычисление соответствующей поправки . . . . .	84
6.6	Результат учета эффекта. Поведение потенциала на больших расстояниях . . . . .	86
6.7	Расчет характеристик новых состояний . . . . .	86
6.8	Задача о движении частицы в периодическом потенциале в приближении сильной связи . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Лекция 7</b>	<b>91</b>
7.1	Модель сильной связи . . . . .	91
7.2	Модель одноуровневой системы. Функция Грина. . . . .	94
7.3	Функция Грина в двумерном или трехмерном случае . . . . .	98
7.4	Двухуровневая система с вырожденными уровнями . . . . .	102

<b>8 Лекция 8</b>	<b>105</b>
8.1 Многочастичные системы. Развитие методов описания многочастичных систем. Функция состояния композитной системы . . . . .	105
8.2 Проблема описания состояний подсистем. Сепарабельные состояния композитной системы . . . . .	108
8.3 Чистые состояния . . . . .	110
8.4 Смешанные состояния . . . . .	116
8.5 Уравнения движения . . . . .	117
8.6 Уравнение фон Неймана . . . . .	117
<b>9 Лекция 9</b>	<b>119</b>
9.1 Постулаты для несепарабельных систем. Описание подсистемы . . . . .	119
9.2 Различение сепарабельных и несепарабельных систем . . . . .	121
9.3 Рассмотрение композитных систем, систем тождественных частиц . . . . .	122
9.4 Общий принцип Паули . . . . .	123
<b>10 Лекция 10</b>	<b>130</b>
10.1 Системы тождественных частиц . . . . .	130
<b>11 Лекция 11 Описание электронного газа</b>	<b>143</b>
11.1 Модель Друде . . . . .	143
11.2 Электронный газ в сверхплотном веществе . . . . .	155
11.3 Ядерная материя . . . . .	157
<b>12 Лекция 12 Ферми-газ</b>	<b>162</b>
12.1 Моделирование отклика на внешнее воздействие . . . . .	162
12.1.1 Числовая оценка . . . . .	163
12.2 Сосуд с ферми-газом в однородном магнитном поле . . . . .	166
12.2.1 Влияние поля на пространственное распределение электронов . . . . .	168
12.2.2 Возбужденное состояние . . . . .	169
<b>13 Лекция 13 Многоэлектронные атомы</b>	<b>171</b>
13.1 Правила построения моделей многоэлектронных атомов . . . . .	171
13.2 Долгоживущие состояния . . . . .	174
13.3 Схема описания многоэлектронных атомов . . . . .	176
13.4 Прямой вариационный метод. Система уравнений Хартри . . . . .	179
<b>14 Лекция 14 Потенциал ионизации</b>	<b>182</b>
14.1 Продолжение предыдущей лекции . . . . .	182
14.2 Потенциал ионизации. Первое приближение . . . . .	186
14.3 Согласование теории и эксперимента. Вырождение. . . . .	188
14.4 Уточнения . . . . .	190
<b>15 Лекция 15 Модель Томаса-Ферми</b>	<b>192</b>
15.1 Модель Томаса-Ферми . . . . .	192
15.2 Распределение взаимно отталкивающихся частиц . . . . .	204
15.3 Квантовые переходы . . . . .	205

<b>16 Лекция 16</b>	<b>Динамическая квантовая теория</b>	<b>207</b>
16.1	Динамическая квантовая теория — экскурс в историю . . . . .	207
16.2	Характеристики переходов. Частота Раби . . . . .	212
16.3	Учёт прочих процессов . . . . .	218
<b>17 Лекция 17</b>	<b>Адиабатическое приближение</b>	<b>220</b>
17.1	Обобщение прошлой лекции. Гамильтониан системы . . . . .	220
17.2	Адиабатическое приближение . . . . .	225
17.3	Расхождение с теорией. Расстройка . . . . .	228
<b>18 Лекция 18</b>		<b>235</b>
18.1	Повторение пройденного материала . . . . .	235
18.2	Время Гейзенберга . . . . .	237
18.3	Распределение вероятностей . . . . .	238
18.4	Численный расчет скорости перехода . . . . .	241
18.5	Поправка на сечение процесса. История решения задачи ионизации . .	244
18.6	Задача о монохроматическом поле . . . . .	246
<b>19 Лекция 19</b>	<b>Приближение вращающегося поля</b>	<b>248</b>
19.1	Задача о переходах в группу близких состояний дискретного спектра под воздействием гармонического поля . . . . .	248
19.2	Задача о переходах между уровнями в гармоническом поле . . . . .	252
19.3	Приближение вращающегося поля . . . . .	254
19.4	Когерентные состояния . . . . .	258
<b>20 Лекция 20</b>	<b>Задача о гармоническом осцилляторе</b>	<b>260</b>
20.1	Когерентные состояния . . . . .	260
20.2	Задача о гармоническом осцилляторе в поле частоты, близкой к частоте резонатора . . . . .	264
20.3	Теория рассеяния . . . . .	266
<b>21 Лекция 21</b>	<b>Теория рассеяния</b>	<b>273</b>
21.1	Рассеяние . . . . .	273
21.2	Быстрые частицы . . . . .	277
21.3	Борновское приближение . . . . .	284
<b>22 Лекция 22</b>	<b>Рассеяние в потенциальном поле</b>	<b>291</b>
22.1	Задача рассеяния в потенциальном поле . . . . .	291
22.2	Рассеяние медленных частиц в случае близости к единице борновского параметра . . . . .	295
22.3	Связь сечения рассеяния с дискретным спектром вблизи максимума . .	301
22.4	Потенциал «Ступенька» . . . . .	305
<b>23 Лекция 23</b>	<b>Решение задачи рассеяния на центральном потенциале</b>	<b>307</b>
23.1	Повторение . . . . .	307
23.2	Оценка фазы $\delta_l$ для заданного потенциала . . . . .	309
23.3	Высокоэнергетичный случай . . . . .	314

---

23.4 Схема описания систем с квантованным полем . . . . .	317
<b>24 Лекция 24 Скорости переходов</b>	<b>323</b>

# Лекция 1 Методы приближенного решения в квантовой теории

## Методы приближенного решения из прошлого семестра

В прошлом курсе мы рассматривали простые модели, анализ которых был для нас математически доступным. Такие задачи лежат в основе более широких исследований, но даже при их описании нам приходилось использовать приближенные методы решения уравнений. Всего из прошлого семестра можно выделить 3 таких метода:

- трансцендентные уравнения
- функция Грина для одномерного уравнения Шредингера
- метод квазиклассического приближения (метод ВКБ)

Так же можно отнести сюда и метод прямого численного решения уравнения Шредингера (метод стрельбы и метод диагонализации).

## Трансцендентные уравнения

*Трансцендентные уравнения* — уравнения, содержащие трансцендентные функции от переменной (от неизвестного). Общего приема решений таких уравнений, кроме приближенного, не существует. Решения простейших задач типа прямоугольной ямы, двойной дельта ямы, Дираковской потенциальной гребенки (последовательность одинаковых дельта ям с одинаковым расстоянием между ними) и др. были получены следующим алгоритмом:

- описывали форму волновой функции в каждом из интервалов (с помощью экспоненциальных или тригонометрических функций);
- требовали выполнения граничных условий в точках, где происходит скачок потенциала;
- получали трансцендентное уравнение для параметров, входящих в волновую функцию;
- решали трансцендентное уравнение различными приближенными методами (выбрасывали лишние члены в асимптотических случаях, строили графики и др.).

## Функция Грина для одномерного уравнения Шредингера

Если частица движется с большой скоростью, энергия велика по сравнению с высотой потенциала, то в нулевом приближении можно сказать, что движение частицы свободно, а в первом приближении можно считать, что потенциал является источником рассеянных волн. Умея решать задачу для свободно движущейся частицы, мы выписывали решение интегрального уравнения Шредингера в виде суммы невозмущенной волновой функции и интегрального члена, который дает поправку. В прошлом семестре мы вычислили этот интеграл и с его помощью определили коэффициент отражения частицы с высокой энергией.

## Метод квазиклассического приближения (метод ВКБ)

В прошлом семестре для одномерного уравнения Шредингера мы научились строить явные выражения для волновых функций вида  $\Psi = \Psi(x, p(x))$ . С помощью таких функций мы нашли правило квантования *Бора-Зоммерфельда*, которое давало нам приближенный энергетический спектр (замкнутая аналитическая формула, которая обслуживала спектр с любым числом уровней). Помимо этого мы нашли выражение для вероятности подбарьерного перехода и надбарьерного отражения.

## Прямой вариационный метод

Проделанные нами вычисления и рассуждения очевидны для одномерных задач. Но если мы рассмотрим, к примеру, произвольный трехмерный потенциал (многомерная задача), то уже там будет все на порядок сложнее. Главная сложность заключается в отсутствии возможности разделить переменные (многомерный гармонический осциллятор является исключением, так как эта задача сводится к нескольким одномерным).

Таким образом, нам нужны методы, которые могут позволить решить задачи без разделения переменных. В идеале это методы, которые позволяют увеличивать точность расчета по мере их реализации ступенчатым образом. К таким методам относят прямой вариационный метод, который мы рассмотрим далее, и стационарную теорию возмущений, которую мы рассмотрим на следующей лекции.

Вариационный метод основан на простом идейном соображении. Пусть у нас есть гамильтониан  $\hat{H}$ , спектр этого гамильтониана  $\{E_n\}^1$  и набор собственных волновых функций  $\{\psi_n\}$ . Тогда рассмотрим какую-либо произвольную нормированную волновую функцию  $\theta$  (т.е. выполняется равенство  $\int_{-\infty}^{+\infty} |\theta|^2 dx = 1$ ) произвольной системы с заданным выше гамильтонианом.

---

<sup>1</sup>Из записи спектра в таких скобках можно сделать вывод, что мы рассматриваем полностью дискретный спектр. Во-первых, такое бывает (гармонический осциллятор), а во-вторых, мы всегда можем искусственно сделать спектр полностью дискретным, поместив потенциал между жесткими стенками (до стенок спектр имел непрерывную часть, а после них он стал полностью дискретным). Таким образом мы говорим о методе без ограничений общности.



Вычислим среднее значение энергии этой системы:

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^* \hat{H} \theta dx$$

Поскольку заданные нами собственные функции  $\{\psi_n\}$  образуют базис, то мы можем разложить нашу произвольную функцию  $\theta$  по базису:

$$\theta = \sum_n a_n \psi_n,$$

причем так как  $\psi_n$  нормированы, то

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

Тогда с учетом ортогональности  $\{\psi_n\}$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_m dx = 0 \text{ и } \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \psi_n dx = 1,$$

получим:

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^* \hat{H} \theta dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_n a_n^* \psi_n^* \sum_m a_m E_m \psi_m dx = \sum_m E_m |a_m|^2$$

Для всех систем, имеющих основной уровень, очевидно, что для  $\forall m E_m \geq E_0$ . Тогда в конечном выражении для средней энергии заменим все  $E_m$  на  $E_0$ , а так же учтем равенство  $\sum |a_m|^2 = 1$ . Тогда получим неравенство следующего вида:

$$\bar{E} \geq E_0 \tag{1.1}$$

Это означает, что какую бы нормированную функцию  $\theta$  мы не взяли, мы можем сказать, что вычислив среднее значение энергии в состоянии этой функции, мы всегда получим значение, которое больше (в идеальном случае равно) энергии основного состояния. Таким образом мы можем рассматривать различные функции  $\theta$ , считать их среднюю энергию, и та функция, что будет иметь энергию наиболее близкую к  $E_0$ , будет лучше всего приближена к волновой функции основного состояния.

## Оценка энергии основного состояния гармонического осциллятора с использованием вариационного метода

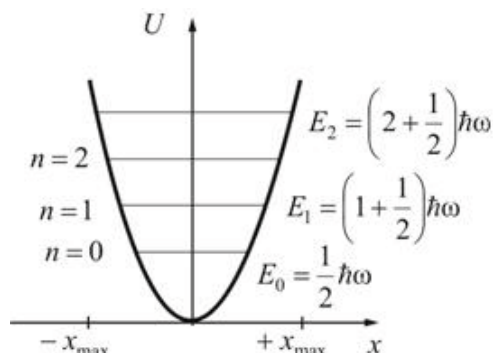


Рис. 1.1. Гармонический осциллятор

Для проверки данного приближенного метода рассмотрим модель с точно известным решением – модель гармонического осциллятора. Для данной модели берем осцилляторную систему единиц:

$$\begin{cases} \text{масса } m & = 1, \\ \text{частота малых колебаний } \omega & = 1, \\ \text{постоянная Планка } \hbar & = 1 \end{cases}$$

Гамильтониан:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2)$$

Энергетический спектр:

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

Отсюда энергия основного состояния в осцилляторных единицах:  $E_0 = 0.500$ . Теперь будем подбирать функцию  $\theta$  руководствуясь следующими суждениями:

- по осцилляционной теореме число нулей равняется номеру функции, значит у нас количество нулей равно нулю (т.к. мы угадываем функцию основного состояния);
- волновая функция является четной если число нулей четно или равно нулю;
- функция должна убывать на больших расстояниях по определению волновой функции, принадлежащей состоянию дискретного спектра.

Мы знаем точный ответ для гармонического осциллятора, но наша цель проверить метод. Поэтому рассмотрим функцию  $\theta$  в виде треугольника, отличающегося от точного решения, но удовлетворяющего всем перечисленным выше условиям:

$$\theta_1 = \begin{cases} 1 - \frac{|x|}{\alpha} & \text{если } |x| < \alpha \\ 0 & \text{если } |x| > \alpha \end{cases} \quad (1.2)$$

Функция  $\theta_1$  не нормирована. Найдем ее нормировку:

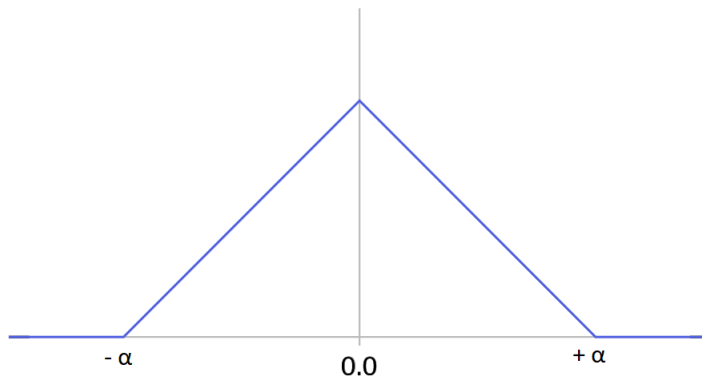


Рис. 1.2. Треугольная функция

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{+\infty} |\theta_1|^2 dx = 2 \int_0^{+\infty} \left(1 - \frac{x}{\alpha}\right)^2 dx = \\ &= \left[ \frac{x}{\alpha} = y \right] = 2\alpha \int_0^1 (1-y)^2 dy = \frac{2}{3}\alpha \end{aligned}$$

Теперь вычисляем среднее количество энергии, которая складывается из кинетической и потенциальной энергий:

$$\begin{aligned} \bar{T} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \theta_1^* \left( \frac{1}{2} \hat{p}^2 \right) \theta_1 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta_1^* \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \right) \theta_1 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta_1^* \left( -\frac{1}{2} \right) \left( \frac{1}{\alpha} \delta(x-\alpha) - \frac{2}{\alpha} \delta(x) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\alpha} \delta(x+\alpha) \right) dx = -\frac{1}{2\alpha} (\theta_1(\alpha) - 2\theta_1(0) + \theta_1(-\alpha)) = \frac{1}{\alpha} \\ \bar{U} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \theta_1^* \left( \frac{1}{2} \hat{x}^2 \right) \theta_1 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( 1 - \frac{|x|}{\alpha} \right) \left( \frac{1}{2} x^2 \right) \left( 1 - \frac{|x|}{\alpha} \right) dx = \frac{1}{30} \alpha^3 \end{aligned}$$

$$\bar{E} = \frac{\bar{T} + \bar{U}}{N} = \frac{3}{2\alpha^2} + \frac{1}{20}\alpha^2$$

Отсюда видно, что если  $\alpha \rightarrow 0$ , то полная средняя энергия неограниченно стремится к бесконечности.

Если  $\alpha \rightarrow \infty$ , то первый член маленький, а второй член главный и ведет себя примерно как  $\alpha^2$ . Значит где-то должна быть точка, в которой энергия достигает минимальное значение. Найдем ее:

$$\text{Пусть } \alpha^2 = \beta, \text{ тогда } \bar{E} = \frac{3}{2\beta} + \frac{1}{20}\beta$$

$$\bar{E}' = -\frac{3}{2\beta^2} + \frac{1}{20} = 0 \rightarrow \beta = \sqrt{30}$$

$$\text{После подстановки получаем конечный ответ: } \bar{E} = \frac{1}{\sqrt{30}} \approx 0.548$$

Получилось, что если в задаче о гармоническом осцилляторе взять семейство пробных функций в виде равнобедренных треугольников с изменяемой шириной, то минимум средней энергии достигается при использовании треугольника с параметром  $\alpha = \sqrt[4]{30}$ . При этом результирующее значение энергии отличается от точного значения на 9.6%. Таким образом, мы получили хорошее приближение, несмотря на то, что наша волновая функция не является гладкой (испытывает скачки производной).

В качестве других (отличных от функции Гаусса) функций можно рассмотреть зависимости от гиперболического косинуса:

$$\theta_2 = \frac{1}{ch(\alpha x)} \rightarrow \bar{E} = 0.524, \text{ что составляет } 4.6\% \text{ от точного результата}$$

$$\theta_3 = \frac{1}{ch^2(\alpha x)} \rightarrow \bar{E} = 0.508, \text{ что составляет } 1.6\% \text{ от точного результата}$$

Таким образом мы можем рассмотреть несколько семейств функций, посчитать их  $\bar{E}$ , но что если нам неизвестен точный вид волновой функции основного состояния и мы не можем сравнить наше  $\bar{E}$  с  $E_0$ ? Можем ли мы узнать в этом случае насколько близко мы подошли к точному значению? Такие задачи мы решить не можем, но можем сделать оценку точного значения снизу. Рассмотрим следующую структуру:

$$\langle \theta | (\hat{H} - \bar{E})^2 | \theta \rangle, \text{ где } \theta = \sum_n a_n \psi_n, \text{ причем так как } \psi_n \text{ базис, то } \sum_n |a_n|^2 = 1.$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \langle \theta | (\hat{H} - \bar{E})^2 | \theta \rangle &= \langle \theta | \hat{H}^2 - 2\hat{H}\bar{E} + \bar{E}^2 | \sum_n a_n \psi_n \rangle = \\ &= \sum_n a_n \left( \langle \theta | E_n | \psi_n \rangle - \langle \theta | 2\bar{E}E_n | \psi_n \rangle + \langle \theta | \bar{E}^2 | \psi_n \rangle \right) = \sum_n |a_n|^2 \left( E_n - 2\bar{E}E_n + \bar{E}^2 \right) = \end{aligned}$$

$$= \sum_n |a_n|^2 (E_n - \bar{E})^2$$

На примерах, которые мы рассматривали выше, мы видели, что довольно часто возникает ситуация, при которой  $\bar{E}$  ближе к значению  $E_0$ , чем к любому другому значению энергии системы.

То есть

$$|\bar{E} - E_n| > \bar{E} - E_0$$

Значит величина в правой части получившегося равенства, при замене  $E_n$  на  $E_0$ , уменьшится. Следовательно, с учетом ортонормированности базиса, мы можем записать следующее неравенство:

$$\langle \theta | (\hat{H} - \bar{E})^2 | \theta \rangle \geq (\bar{E} - E_0)^2$$

С другой стороны:

$$\begin{aligned} \langle \theta | (\hat{H} - \bar{E})^2 | \theta \rangle &= \langle \theta | \hat{H}^2 - 2\hat{H}\bar{E} + \bar{E}^2 | \theta \rangle = \\ &= \bar{E}^2 - 2\bar{E}\bar{E} + \bar{E}^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = D(E) \end{aligned}$$

Отсюда мы можем получить утверждение, что если мы придумали пробную функцию  $\theta$ , то мы всегда получим, что среднее значение будет больше  $E_0$  и очень часто, что  $E_0$  будет больше, чем разность между средним значением и корнем из дисперсии):

$$\begin{aligned} \bar{E}^2 - \bar{E}^2 &\geq (\bar{E} - E_0)^2 \\ \sqrt{\bar{E}^2 - \bar{E}^2} &\geq \bar{E} - E_0 \\ E_0 &\geq \bar{E} - \sqrt{\bar{E}^2 - \bar{E}^2} \end{aligned} \tag{1.3}$$

То есть, по факту, мы получили оценку энергии основного состояния системы и снизу и сверху. Причем точность оценки сверху, гораздо больше точности оценки снизу.

## Получение неравенства для оценки энергии первого возбужденного состояния гармонического осциллятора

Выше было показано, что возможно получить приближение к энергии основного состояния. Исследование основного состояния полезнее исследования возбужденных состояний, так как всякая система, предоставленная сама себе, с течением времени, обмениваясь энергией с окружением, придет в основное состояние. Но по аналогичной схеме возможна и оценка возбужденных состояний. Рассмотрим пример оценки первого возбужденного состояния гармонического осциллятора. Для этого нужно подобрать функцию  $\theta$ , удовлетворяющую общим представлениям о волновой функции состояния гармонического осциллятора:

- по осцилляционной теореме число нулей равняется номеру функции, значит у нас количество нулей равно одному;
- волновая функция является нечетной если число нулей нечетно;

Вычислим среднее значение энергии, соответствующее некоей нечетной волновой функции  $\theta$  с разложением по базису  $\theta = \sum_n a_n \psi_n$ :

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^* \hat{H} \theta dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_1^N a_n^* \psi_n^* \sum_0^N a_m E_m \psi_m dx + \int_{-\infty}^{+\infty} a_0^* \psi_0^* \sum_0^N a_m E_m \psi_m dx, \text{ где}$$

Так как  $\theta$  нечетная, а  $\psi_0$  четная (функция основного состояния)

$$a_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* \theta dx = 0$$

$$\text{Значит } \bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_1^N a_n^* \psi_n^* \sum_1^N a_m E_m \psi_m dx = \sum_1^N E_m |a_m|^2$$

Так как на этот раз диапазон  $m$  лежит от 1 до  $N$ , то мы можем сказать, что (аналогично оценке основного состояния), для  $\forall m$  из заданного диапазона  $E_m \geq E_1$ . Тогда заменим все  $E_m$  на  $E_1$  и получим неравенство следующего вида:

$$\bar{E} \geq E_1 \tag{1.4}$$

Таким образом, вариационный метод годится и для оценок возбужденных состояний, но трудоемкость процедуры возрастает, а точность уменьшается.

## Функция со многими параметрами для решения задачи ионизации атома гелия

В случае недостаточной точности значения энергии какого-либо состояния можно увеличить точность, введя пробную волновую функцию  $\theta$  от нескольких параметров. Историческим примером применения таких функций является решение задачи для ионизации атома гелия.

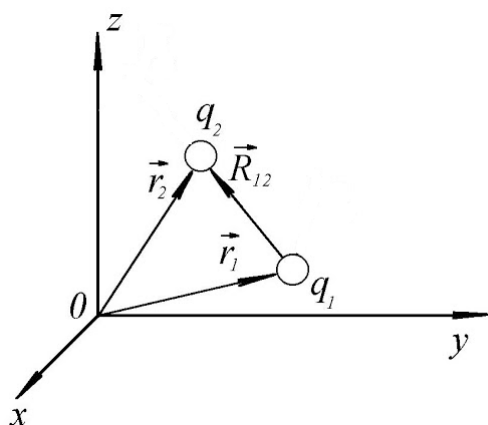


Рис. 1.3. Взаимодействие двух электронов

Для решения вводятся следующие параметры:

$$s = \alpha(r_1 + r_2)$$

$$t = \alpha(r_1 - r_2)$$

$$u = \alpha R_{12}$$

И волновая функция ищется в виде:

$$\psi = \exp(-s/2P(s, t, u)), \text{ где}$$

$$P = \sum C_{n,2l,m} s^n t^{2l} u^m$$

Идея состоит в том, чтобы волновую функцию представить в виде произведения экспоненциально затухающей формы на полином. В виде полинома может возникнуть только один вопрос: почему  $l$  четное? Дело в том, что  $l$  это показатель степени при  $t$ , а в  $t$  стоит разность между радиус векторами первого и второго электрона. Но при перестановке электронов местами у нас волновая функция не должна меняться, значит степень при  $t$  должна быть четная.

Впервые такую пробную функцию установили в 1929 году для 8 параметров. Энергия основного состояния была найдена с относительной погрешностью  $2.2 * 10^{-4}$ . Далее, по мере увеличения вычислительной мощности, эта точность увеличивалась до относительной погрешности порядка  $10^{-7}$ .



## Лекция 2: Стационарная теория возмущений

### Анализ прямого вариационного метода

Как уже было сказано, в этом семестре нами будут детально рассмотрены 2 метода решения стационарного уравнения Шредингера: прямой вариационный метод и стационарная теория возмущений. Вскоре мы выясним, что эти два метода связаны между собой в своих начальных элементах, поэтому логично рассматривать их параллельно. Но вместе с тем между ними есть большие отличия.

После всего сказанного в предыдущей лекции нам следует воспринимать прямой вариационный метод как «шелкунчик», который способен решить любую задачу, при условии наличия достаточных математических ресурсов. Эти задачи могут принадлежать даже тем классам, в которых мы не умеем делать качественное исследование (например, задачи с неразделяющимися переменными).

Но, конечно, есть и минусы. При применении вариационного метода мы вводим некую очень сложную функцию с произвольными коэффициентами в виде разложения по базису, а в конце получаем набор оптимальных значений этих коэффициентов. В результате, мы даже не можем себе представить, как система выглядит в пространстве (мы не можем сказать на каких орбитах расположены, к примеру, электроны в двухэлектронном атоме). Для этого нужны дополнительные исследования. Соответственно, метод полезен и применим на практике только если нас интересует только число.

К примеру, в прошлом семестре, когда мы рассматривали метод квазиклассического приближения (ВКБ), мы коснулись формулы Вейля, которая позволяла подсчитывать число связанных состояний с энергией, не превосходящей данной, в системе любого типа и с любым числом степеней свободы. Эта формула применяется очень давно, хотя строго доказана она лишь для двух предельных случаев: для любого вида потенциала в одномерном случае и для потенциала вида жестких стенок в многомерном случае. Тут на помощь пришел прямой вариационный метод, который очень хорошо подходит для проверки формулы Вейля и показывает, что она может применяться для любой системы.

### Детальное рассмотрение стационарной теории возмущений

Стационарная теория возмущений – метод для решения стационарного уравнения Шредингера для системы, гамильтониан которой может быть представлен в виде суммы некоторой невозмущенной части и малого возмущения:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V} \quad (2.1)$$

В этой формуле ко всему следует относиться скептически, так как формулы теории возмущений подчас имеют характер метафоры. Но по мере того, как мы будем

насыщать эту схему примерами, все будет становиться ясно. Эта схема взялась из аналогии с классической механикой, в которой энергия взаимодействия разных частей механизма складывается. Это традиционный способ изменения гамильтониана, введение к нему дополнительных аддитивных членов.

## Классы задач для метода стационарной теории возмущений

### Класс А: Управляемое воздействие на систему

- 1) Рассмотрим систему с одним атомом водорода, тогда гамильтониан будет включать кинетическую энергию  $T$  и потенциальную энергию взаимодействия электрона и ядра  $U$ . Получили гамильтониан системы  $\hat{H}_0$ . Теперь если мы поместим этот атом в электрическое поле, то у гамильтониана системы появится добавка: энергия, которая включает в себя линейно зависящий от координаты потенциал (однородное поле) и величину амплитуды поля. Мы можем в данном случае менять величину амплитуды поля и сделать тем самым член гамильтониана  $\epsilon \hat{V}$  сколь угодно малым. Если метод сработает и мы получим собственные значения, которые зависят от величины напряженности поля, то мы будем иметь математическое описание эффекта Штарка.

Аналогично мы можем поместить атом водорода в магнитное поле и влиять уже на его величину, сделав тем самым его сколь угодно малым. В таком случае мы получим математическое описание сдвига уровней при наложении однородного магнитного поля – эффекта Зеемана.

- 2) Теперь обратимся к оценке малости параметра  $\epsilon$ . В эксперименте по наблюдению сдвига уровней в однородном электрическом поле Штарк использовал поле  $\mathcal{E}_{st} = 250$  Гс, а характерная величина напряженности поля, которое действует на электрон в атоме составляет

$$\mathcal{E}_a = e/a_0^2 \approx 2 \cdot 10^7 \text{ Гс}$$

Значит малый параметр  $\epsilon$  мы можем интуитивно оценить (другого способа у нас нет, потому что пока мы не решили задачу мы не можем сказать как зависят поправки от величины  $\mathcal{E}$ ) как отношение внешней силы к внутренней силе:

$$\epsilon = \frac{250}{2 \cdot 10^7} \approx 1 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом, характерная величина возмущения к характерной величине невозмущенного состояния имеет порядок  $10^{-5}$ . По описанному выше способу оценки можно ожидать, что  $\Delta\omega/\omega \sim 10^{-5}$ . Традиционно считается, что спектроскопическая точность это  $\sim 10^{-6}$ , значит точность порядка  $\sim 10^{-5}$  дает результат измерения сдвига с погрешностью 10%.

Аналогичную оценку можно проделать и с магнитным полем. В своем эксперименте Зееман использовал магнитное поле с напряженностью  $H_z = 10^4$  Гс. Про магнитное поле самого атома можно сказать, что  $H_a = \mathcal{E}_a = 2 \cdot 10^7$ . Но сам эффект сдвига энергии можно считать меньше, чем в случае электрического поля, потому что в выражение для силы Лоренца входит отношение  $v/c$ , где  $v$  – скорость движения заряда,  $c$  – скорость света, а для атома в основном состоянии скорость  $v$  равна:

$$v = \frac{e^2}{\hbar} = \frac{e^2}{\hbar c} c = \frac{1}{137} c$$

$$\text{Следовательно, } \frac{\Delta\omega}{\omega} \sim \frac{10^4}{2 \cdot 10^7} \frac{1}{137} \approx 10^{-5}$$

Данные системы выделяются в один класс, так как характеризуются тем, что у нас есть управляемое воздействие на них (через величину поля). Таким образом, все задачи, касающиеся вопроса о том, как будет вести себя энергетический спектр под внешним воздействием или как поведут себя уровни энергии как функции величины возмущения, решаются с помощью стационарной теории возмущения.

### Класс В: Разделяющийся гамильтониан

- 1) Когда мы уточняем гамильтониан, к нему мы добавляем определенные слагаемые. Рассмотрим систему атома гелия, которая имеет следующий гамильтониан:

$$\widehat{H}_0 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (2.2)$$

Это задача о двух пролетевших друг в друга атомах водорода и каждый электрон ведет себя так, как если бы он видел только ядро и ничего более. Мы можем взять решение для одноэлектронного атома, подставить туда  $Z = 2$  и получить ответ.

Если учесть, что есть взаимодействие, то мы допишем к гамильтониану следующее выражение:

$$\varepsilon \widehat{V} = + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.3)$$

Как только мы делаем такую добавку к гамильтониану у нас сразу теряется возможность разделения переменных и надо идти на риск, предполагая, что это взаимодействие мало относительно чего-либо. Покажем, что это так, сравнивая следующие части гамильтониана:

$$U_{1+2} = \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} \quad \text{и} \quad U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

Учитывая, что  $Z = 2$  – заряд ядра,  $e = 1$  – характерный единичный заряд (заряд электрона),  $r_1 = r_2 = 1$  – характерное единичное расстояние (расстояние между электроном и ядром), причем  $r_{12} = r_1 + r_2 = 2$  – грубое расстояние между электронами, получаем оценку:

$$\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} = \frac{2 \cdot 1^2}{1} + \frac{2 \cdot 1^2}{1} = 4 - \text{энергия взаимодействия электронов с ядром}$$

$$\frac{e^2}{r_{12}} = \frac{1^2}{2} = \frac{1}{2} - \text{взаимодействие электронов друг с другом}$$

Теперь мы можем сделать вывод, что величина параметра  $\epsilon$  мала и равна:

$$\epsilon = \frac{U_{12}}{U_{1+2}} = \frac{1}{8} \ll 1 \quad (2.4)$$

Для второго блока задач характерно, в меру наших возможностей, разделять гамильтониан на большие и малые члены, сравнивать их между собой, делать оценку отношения  $\epsilon$  между ними и использовать эту оценку как мандат на использование теории возмущений. Управлять же значением  $\epsilon$  мы не можем, так как это характеристика нашей части вселенной, кулоновского взаимодействия и основных законов квантовой механики. Сделали мы эту оценку очень грубо, но приятный сюрприз состоит в том, что если запустить механизм теории возмущений, добавить истинности результатам с помощью вариационного метода и довести точность расчетов до процентной, мы в конце концов узнаем, что отношение  $\epsilon$  на самом деле будет для легких атомов  $\epsilon \approx 1/6$ , а для тяжелых ( $Z \gg 1$ )  $\epsilon \approx 1/7$ . Таким образом, мы получаем очень хорошие результаты даже при таком грубом подходе.

- 2) Покажем коротко и другие возможности применения теории возмущений к задачам с разделяющимся гамильтонианом. Задача с гармоническим осциллятором занимает исключительное место в квантовой теории, так как с нее все начиналось исторически. В начале развивалась теория о колебаниях электромагнитного поля в резонаторе и довольно быстро была продолжена Эйнштейном для построения модели теплоемкости кристаллической решетки, в которой предполагается, что все атомы в решетке колеблются с одной и той же частотой. Это и есть по существу модель гармонического осциллятора. В прошлых курсах мы выводили выражение для ее энергетического спектра:

$$U(x) = m\omega^2 x^2 / 2$$

В классической теории вместо этой модели определяются задачи о малых колебаниях. Мы можем взять реалистический потенциал, аппроксимировать его параболой и решить задачу в области аппроксимации. Спектры с колебательными уровнями могут быть измерены с точностью в 5 или 6 знаков и на них отчетливо видно, что последовательность уровней не является эквидистантной.

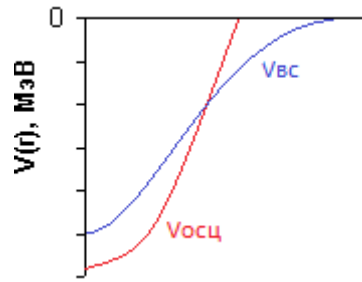


Рис. 2.1. Потенциал Вудса-Стокса (реалистический)

И мы будем правы, если сочтем, что это все связано с приближенной гармоничностью. Мы можем записать потенциал:

$$U_R = U_{HO} + V_{NL}, \text{ где } U_R \text{ — реалистический потенциал}$$

$$U_{HO} \text{ — потенциал гармонического осциллятора}$$

$$V_{NL} \text{ — нелинейная поправка}$$

Написанные потенциалы распишем как:

$$U_R = \frac{M\omega^2}{2}x^2 + \frac{M\omega^2}{2}x^2\left(\frac{x}{a}\right) + \dots, \text{ где } a \text{ — некоторая характерная длина}$$

И тогда отсюда мы можем записать, что  $\epsilon V \sim x^3$ . С помощью числовых оценок можно показать, что такие поправки имеют порядок 2-3 знака и давно доступны наблюдению. Аналогично примеру с атомом гелия мы можем получить малый параметр  $\epsilon \sim 1/20$ , который показывает, как уточнить описание колебательных спектров двухатомных молекул с помощью теории возмущения.

- 3) Один из важнейших блоков состоит в том, что релятивистские эффекты в атоме описываются поправками:

$$\epsilon V \sim rel \sim \left(\frac{v}{c}\right) E_a \sim \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right) E_a \sim \alpha^2 E_a \sim 10^{-4} E_a$$

Оказывается, что на уровне размерных оценок релятивистские эффекты приводят к изменению положения уровней на величину порядка  $10^{-4}$  от атомной энергии. Это явление называется *тонкой структурой*.

- 4) С формальной точки зрения мы будем искать решение уравнения Шредингера для энергии и для волновой функции в виде ряда по степеням параметра  $\epsilon$ . Но как узнать, что полученный ряд действительно является решением уравнения Шредингера? Существуют классы задач, в которых можно построить решение в виде ряда, первые члены которого будут давать хорошие приближения к точному решению, но, начиная с некоторого места, члены ряда теории

возмущений начнут возрастать и сам ряд окажется расходящимся. От нашей функции требуется только обращение в ноль при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Это естественно, ведь если мы выключим возмущение, то и сдвигов уровней не будет. Но далеко не всякая функция обращается в ноль по степенному закону. Примером является функция  $f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$ . Эта функция удовлетворяет нашему требованию, но тем не менее заранее понятно, что если искать решение в виде рядов теории возмущения по степеням  $\varepsilon$ , то мы не получим точное решение, потому что  $f(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$  в ряд по  $\varepsilon$  не раскладывается. Вторым примером, с которым мы будем часто встречаться в реальных физических ситуациях, является функция

$$f(\varepsilon) = \exp(-const/\varepsilon)$$

Получается, что воздействие слабое, значит предпосылки теории возмущений выполнены, однако если мы запустим схему и начнем с ней работать, то окажется, что мы получим результаты не очень привычные. Мы знаем заранее по физическим соображениям, что ряды не могут сходиться и тем не менее наши расчеты будут давать нам первую поправку, которая очень хорошо будет согласовываться с экспериментом.

## Получение выражений для поправок первого и второго порядка с использованием стационарной теории возмущений

Перейдем непосредственно к схеме теории возмущений. Запишем гамильтониан в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V}, \text{ где } \varepsilon - \text{ параметр, который пишется отдельно}$$

И будем искать уровни дискретного спектра в виде суммы ряда:

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k E_n^{(k)}$$

Причем  $E_n^{(k)}$  – поправка к величине  $n$ -ого уровня, имеющая  $k$ -ый порядок по  $\varepsilon$ .

Данное выражение можно переписать также и через вектора состояния:

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k |n^{(k)}\rangle,$$

где вектора  $|n^{(k)}\rangle$  являются поправками  $k$ -ого порядка по  $\varepsilon$  для  $n$ -ого вектора стационарного состояния.

Теперь мы можем описать принципиальные этапы схемы теории возмущений:

- записываем стационарное уравнение Шредингера;

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

- подставляем в него разложения, которые мы ввели выше;

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle$$

- приравниваем коэффициенты при одинаковых степенях  $\varepsilon$ .

### Поправка нулевого порядка

Начинаться все должно с нулевой степени ( $k = 0$ ).

Соответственно, невозмущенная функция:

$$|n\rangle = \varepsilon^{(0)}|n^{(0)}\rangle = |n^{(0)}\rangle$$

Значит в нулевом порядке получается:

$$\hat{H}_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$$

Отсюда мы можем прийти к выводу, что в нулевом порядке теории возмущений  $E_n^{(0)}$  есть среднее значение невозмущенного оператора гамильтона, взятого между невозмущенными функциями  $|n^{(0)}\rangle$ . Но это давно известный факт и таким образом мы убедились, что идем в правильную сторону. Если мы выключим внешнее возмущение, то энергия  $n$ -ого состояния будет совпадать со средним значением гамильтониана в этом состоянии:

$$E_n^{(0)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}_0|n^{(0)}\rangle \quad (2.5)$$

### Поправка первого порядка

Сначала получим результат приравнивания коэффициентов в общем случае для  $s$ -ой степени  $\varepsilon$ :

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V})|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Подставим разложения для энергии и функции состояния  $n$ -ого уровня по степеням  $\varepsilon$ :

$$(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V}) \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k |n^{(k)}\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \varepsilon^r E_n^{(r)} \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m |n^{(m)}\rangle$$

Выделим и приравняем все коэффициенты при  $\epsilon^s$ :

$$\widehat{H}_0 \epsilon^s |n^{(s)}\rangle + \epsilon \widehat{V} \epsilon^{s-1} |n^{(s-1)}\rangle = \epsilon^s E_n^{(s)} |n^{(0)}\rangle + \sum_{r=1}^{s-1} \epsilon^r E_n^{(r)} \epsilon^{s-r} |n^{(s-r)}\rangle + E_n^{(0)} \epsilon^s |n^{(s)}\rangle$$

Первое слагаемое слева очевидно. Второе слагаемое слева получилось с кет-вектором состояния, который является поправкой  $(s-1)$ -ого порядка по  $\epsilon$ , так как оператор возмущения в гамильтониане уже нагружен множителем  $\epsilon$ .

Первое слагаемое справа получилось в случае при  $r = s$  и  $m = 0$ . Третье слагаемое справа получилось в случае при  $r = 0$  и  $m = s$ , а второе слагаемое является суммой и включает в себя все промежуточные значения  $s$  и  $r$ , не вошедшие в первое и третье слагаемое и удовлетворяющие равенству  $s = r + m$ . После группировки получаем следующий результат:

$$(\widehat{H}_0 - E_n^{(0)}) |n^{(s)}\rangle + \widehat{V} |n^{(s-1)}\rangle = E_n^{(s)} |n^{(0)}\rangle + \sum_{r=1}^{s-1} E_n^{(r)} |n^{(s-r)}\rangle \quad (2.6)$$

Теперь умножим это равенство на невозмущенный бра-вектор  $\langle n^{(0)} |$  и получим:

$$0 + \langle n^{(0)} | \widehat{V} |n^{(s-1)}\rangle = E_n^{(s)} \langle n^{(0)} | n^{(0)}\rangle + \sum_{r=1}^{s-1} E_n^{(r)} \langle n^{(0)} | n^{(s-r)}\rangle$$

Первое слагаемое слева равно нулю из-за того, что мы получаем собственное значение оператора гамильтона  $E_n^{(0)}$  при действии им на бра-вектор. Второе слагаемое слева никак не преобразуется. Первое слагаемое в правой части дает нам  $E_n$ , поскольку скалярное произведение нулевого состояния на самого себя дает единицу. Второе слагаемое справа никак не преобразуется. После переноса получим:

$$E_n^{(s)} = \langle n^{(0)} | \widehat{V} |n^{(s-1)}\rangle - \sum_{r=1}^{s-1} E_n^{(r)} \langle n^{(0)} | n^{(s-r)}\rangle \quad (2.7)$$

Теперь получим отсюда поправку первого порядка, подставив  $s = 1$ . Тогда второго слагаемого не будет и мы получим конечную формулу:

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \widehat{V} |n^{(0)}\rangle = V_{nn}, \text{ где } V_{mn} - \text{диагональный матричный элемент} \quad (2.8)$$

Поправка первого порядка к уровню энергии дискретного спектра равна среднему значению оператора возмущения в стационарном состоянии.

Мы нашли поправку к энергии. Теперь найдем поправку к невозмущенной волновой функции интересующего нас состояния. Поправки волновой функции  $|n^{(s)}\rangle$  (так



же как и сама функция) должны представляться в виде разложения по базису. Тогда для поправки волновой функции первого порядка можно записать:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_k a_{kn}^{(1)} |k^{(0)}\rangle, \text{ где } |k^{(0)}\rangle - \text{функции базиса}$$

Подставим это разложение в равенство 2.6 при  $s = 1$  и получим:

$$(\widehat{H}_0 - E_n^{(0)}) \sum_k a_{kn}^{(1)} |k^{(0)}\rangle + \widehat{V} |n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle$$

Домножим это выражение скалярно слева на бра-вектор  $\langle m^{(0)}|$ :

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_{mn}^{(1)} + \langle m^{(0)} | \widehat{V} | n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} E_n^{(1)} = \delta_{mn} V_{nn}$$

Отсюда мы можем выразить коэффициент разложения  $a_{mn}^{(1)}$ :

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

причем  $m \neq n$ , так как в знаменателе в таком случае будет ноль, а на ноль делить нельзя. В конечном итоге для  $|n^{(1)}\rangle$  получаем:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m, m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \quad (2.9)$$

Поправка первого порядка к волновой функции  $n$ -ого стационарного состояния представляет собой разложение по невозмущенному базису системы, коэффициенты которого при функции  $|m^{(0)}\rangle$  равны отношению матричного элемента возмущения между состоянием  $|m^{(0)}\rangle$  и интересующим нас номером состояния  $|n^{(0)}\rangle$  и разности энергий интересующего нас состояния  $|n^{(0)}\rangle$  и текущего состояния  $|m^{(0)}\rangle$ .

### Поправка второго порядка

Обратившись к формуле 2.7 мы можем выяснить как будет выглядеть поправка второго порядка для энергии:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m, m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.10)$$

## Замечания к стационарной теории возмущений

### Замечание первое

Когда мы хотели продвинуться к поправке для  $|n^{(1)}\rangle$  нам пришлось сделать оговорку, которая состоит в том, что мы не можем пользоваться этой формулой, если у

нас энергии двух разных уровней совпадают. Это означает, что теория возмущений в том виде, котором мы ее записали (если нет каких-то особых симметричных везений), просто непригодна для описания систем с вырожденным спектром. Но дело в том, что самые дорогие нашему сердцу атомные системы обязательно имеют вырожденный спектр. Это не случайное явление, а фундаментальное следствие симметрии.

В частности, частица в центральном поле будет иметь уровни энергии, которые не зависят от величины магнитного квантового числа. Магнитное квантовое число меняется в пределе от  $-l$  до  $l$ , где  $l$  – орбитальное квантовое число (абсолютная величина момента), то есть если у нас есть что-то похожее на эллиптическое движение в системе, то с точки зрения математики уровни энергии обязательно вырождены. Это означает, что весь этот вариант теории возмущений приходится отбросить и придумывать какую-то другую схему.

Можно попробовать построить схему, которая будет работать и для вырожденного случая, но важно понять одну простую вещь: если у нас вырожденный случай, то у нас есть уровень энергии, которому соответствует несколько волновых функций. Тут и возникнет проблема. Поправка к энергии есть диагональный матричный элемент с данной функцией, но мы можем из этих функций (которые соответствуют одной энергии) составить суперпозицию с любыми коэффициентами и эта суперпозиция все равно будет собственной функцией гамильтониана  $\widehat{H}_0$ .

Получается, что величина  $E_n^{(1)}$  зависит от нашего выбора. А если физическая величина начинает зависеть от нашего выбора, то это не физическая величина. Таким образом, неприменимость этой схемы к системам с вырождением это объективное выражение простого факта: если уровни вырождены, то какие у них собственные функции надо договариваться отдельно. Возмущенные уровни не должны зависеть от того, как мы будем выбирать волновые функции собственных уровней.

### Замечание второе

В первом порядке теории возмущений для энергии мы получили, что поправка к энергии есть среднее значение возмущения. Мы можем получить это утверждение из когда-то нами доказанной теоремы Гельмана-Фейнмана, которая звучит следующим образом:

- Рассмотрим квантовомеханическую систему с гамильтонианом  $\widehat{H}$ , не зависящим от времени. Предположим, что гамильтониан этой системы  $\widehat{H}(\lambda)$  зависит от параметров  $\lambda$ . Тогда от этих параметров будут зависеть собственные числа  $E_n(\lambda)$  и собственные волновые функции  $\psi_n(\lambda)$  гамильтониана:

$$\widehat{H}(\lambda)\psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\psi_n(\lambda)$$

Тогда справедливо соотношение, показывающее как изменяется собственное число  $E_n(\lambda)$  при изменении параметра  $\lambda$ :

$$\frac{dE_n(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle n \left| \frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda} \right| n \right\rangle$$

Подставим в теорему Гельмана-Фейнмана гамильтониан из формулы 2.1 и получим следующее:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = \hat{V} \quad \longrightarrow \quad E_n \approx E_n^{(0)} + \varepsilon \langle n | \hat{V} | n \rangle$$

Это в точности совпадает с тем, что мы вывели в теории возмущений (формула 2.8).

### Замечание третье

С учетом формулы выше мы можем записать следующее равенство:

$$E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \varepsilon \langle n | \hat{V} | n \rangle + \langle n | \hat{H}_0 | n \rangle = \langle n | \hat{H} | n \rangle.$$

С помощью вариационного метода мы брали какую-либо нормированную собственную функцию, вычисляли среднее значение и варьировали параметр, который входит в эту функцию. Как бы мы не меняли этот параметр, полученное среднее значение было больше чем энергия основного состояния.

А теперь мы видим, что если взять в качестве пробной функции ту, которая является собственной для невозмущенного гамильтониана, то с ее помощью мы можем вычислить среднее значение возмущенного гамильтониана и то будет среднее значение энергии. И теперь, ссылаясь на опыт вариационного метода, мы можем поварьировать параметр в этой функции и в результате получить новые значения, среди которых мы можем выбрать минимальное. И это минимальное значение даст лучшую оценку, чем стартовое.

Таким образом, если мы пользуемся теорией возмущений первого порядка, то мы вычисляем энергию как среднее значение гамильтониана с неварьированной волновой функцией. Теперь если мы поменяем параметр в ней, то мы улучшим результат.

Получается комбинация первого приближения теории возмущений и вариационного метода. На жаргоне такой метод называют «полуторный порядок теории возмущений», так как итоговый результат лучше по точности чем первый порядок, но хуже чем второй порядок теории возмущений.

## Проверка выражений для поправок энергии первых порядков с помощью модели гармонического осциллятора

Рассмотрим гармонический осциллятор в осцилляторных единицах:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{x}^2}{2}$$

Посмотрим, что будет происходить с системой, если мы включим однородное поле:

$$\hat{V} = -Fx$$

Мы знаем, что оператор координаты можно представить как сумму операторов рождения и уничтожения:

$$\hat{x} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}}$$

Следовательно, если мы находимся на  $n$ -ом уровне, то  $V_{nn}$  будет пропорционален матричный элемент оператора  $\hat{x}$ . Но матричный элемент оператора рождения имеет отличное от нуля значение только между  $n$ -ым и  $(n+1)$ -ым уровнем, оператор уничтожения – между  $n$ -ым и  $(n-1)$ -ым уровнем. Основываясь на этом, мы сразу можем утверждать, что гармонический осциллятор обладает поправкой первого порядка к  $n$ -ому уровню, которая равна нулю:

$$E_n^{(1)} = 0$$

Теперь найдем поправку второго порядка. Если мы находимся на уровне  $n$ , то у нас есть только два отличных от нуля матричных элемента. Следовательно, в бесконечном ряду 2.10 останется только два слагаемых. Матричные элементы координаты для перехода вверх и вниз равны соответственно:

$$x_{n,n+1} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad x_{n,n-1} = \sqrt{\frac{n}{2}}$$

Подставляем все в формулу 2.10 и получаем ответ:

$$E_n^{(2)} = F^2 \left( \frac{x_{n,n+1}^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{x_{n,n-1}^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}} \right) = F^2 \left( \frac{\frac{n+1}{2}}{-1} + \frac{\frac{n}{2}}{1} \right) = F^2 \left( -\frac{n+1}{2} + \frac{n}{2} \right) = -\frac{1}{2}F^2$$

Получается, что каким бы ни было однородное поле, которое прикладывается к гармоническому осциллятору, уровень энергии понизится на одну и ту же величину, не зависящую от направления электрического поля. Но что будет происходить, если мы продолжим рассматривать ряды теории возмущений? Выписывать формулы для поправок высших порядков мы не будем, их можно найти в книжках. К счастью, они нам не понадобятся, ведь мы можем решить задачу точно. Для этого запишем потенциальную энергию системы и выделим из нее квадратичный член:

$$U = \frac{x^2}{2} - Fx = \frac{1}{2}(x - F)^2 - \frac{1}{2}F^2$$

Видим, что наложение однородного линейного гармонического поля на гармонический осциллятор эквивалентно смещению минимума потенциала на  $F$  вправо и понижению всей потенциальной ямы на  $F^2/2$ .

Можно заметить, что в разложении в ряд теории возмущений видно, что все члены, степень которых по  $F$  выше второй, полностью отсутствуют. Оказывается, не

только сумма по  $m$  редуцировалась к конечному числу слагаемых, но и бесконечный ряд по степеням  $\epsilon$  редуцировался, от него осталось только одно ненулевое слагаемое.

Так же мы побочно получили один интересный вывод. Посмотрим на формулу 2.10 для произвольной системы, находящейся в основном состоянии. Это означает, что величина  $E_n$  ( $n = 0$ ) меньше любой другой энергии  $E_m$ . Но если это так, то в знаменателе каждого слагаемого стоит отрицательная величина, а в числителе – положительная. Значит поправка второго порядка к энергии основного состояния любой системы отрицательна.

Чисто математически мы получили, что энергия понизилась, но почему это происходит с физической точки зрения? Если мы включаем однородное электрическое поле, то добавка к гамильтониану запишется как  $\hat{V} = -qEx$ , где  $q$  – заряд частицы,  $E$  – напряженность поля,  $x$  – координата.

Энергия системы во внешнем электрическом поле изменяется вследствие поляризуемости, ведь если на систему наложено поле, то у нее происходит смещение среднего значения координаты, появляется ненулевой дипольный момент, направленный вдоль электрического поля. Энергия диполя равна

$$E_d = -(\vec{d} \vec{E})$$

В таком случае общая энергия системы понижается.

Таким образом, мы показали, что поляризуемость любой системы в основном состоянии есть величина положительная. Но что если система находится не в основном состоянии? В этом случае может произойти все что угодно: можно сконструировать модель с положительной поляризуемостью, а можно и с отрицательной.

Единственное, что мы можем сказать точно, это что у гармонического осциллятора поляризуемость положительна, а значит и у любой системы, которая похожа на гармонический осциллятор, поляризуемость в любом состоянии положительна.

## Значения поправок в задаче об атоме с двумя электронами (атоме гелия)

Гелию соответствует  $Z = 2$ , но мы можем туда поставить и более тяжелые ядра. Формально это меняет только числа в ответе. Атому гелия соответствует следующий гамильтониан:

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Волновая функция для атома водорода это экспонента в состоянии  $1s$ , но если заряд ядра  $Z$ , то:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-zR}$$

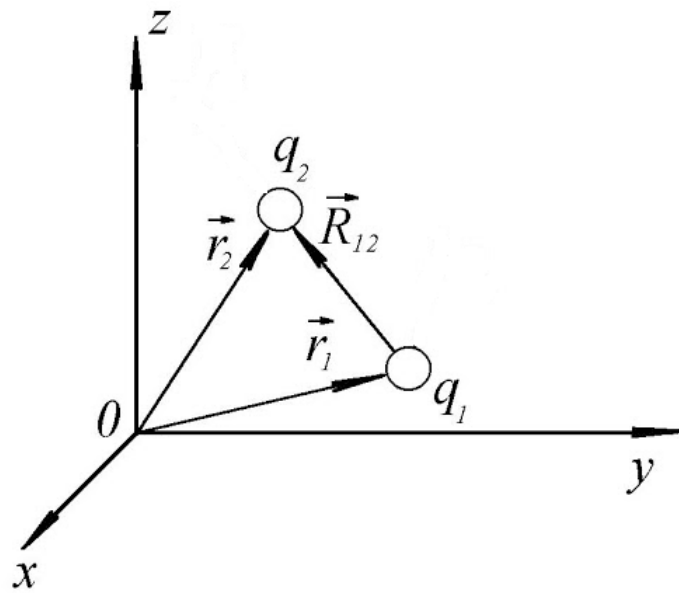


Рис. 2.2. Взаимодействие двух электронов

Нам нужна поправка первого порядка, то есть диагональный матричный элемент, который будет определяться следующим образом:

$$V_{00} = Z \cdot J, \text{ где } J = \frac{1}{\pi^2} \int e^{-2(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)} \frac{1}{x_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

Нам нужно вычислить всего один интеграл, но он шестикратный по бесконечному пространству (можно свести его к повторному). А как это сделать мы узнаем на следующей лекции.

## Лекция 3: Стационарная теория возмущений. Второе приближение

### Способы расчетов в рамках стационарной теории возмущений

В прошлый раз мы начали разговор о способах расчетов в рамках стационарной теории возмущений, которая основана на предположении возможности представить гамильтониан системы в виде суммы двух операторов, один из которых достаточно изучен (для него известен весь спектр дискретных состояний  $\{E_n\}$  и весь набор соответствующих собственных функций  $\{\psi_n\}$ , образующих базис).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{V} \quad (3.1)$$

Когда мы двигались в первый раз через эти понятия, мы не остановились на том, что вообще говоря далеко не у всякого оператора существует полная система функций дискретного спектра. Примером, когда это так, является гармонический осциллятор, примером, когда это не так, является атом водорода или частица в потенциальной яме конечной глубины, у которой есть дискретный и непрерывный спектр.

Это отдельная история, для построения которой нужно использовать разложение не только по дискретному, но и по непрерывному спектру. Мы эти вопросы обсуждали, там есть некая математическая специфика, но впредь, чтобы не утруждать себя излишне длинными записями, мы будем вести расчеты так, как мы это делали на прошлой лекции, считая что кроме дискретного спектра никакого другого нет.

В качестве оправдания наших действий, мы можем привести рассуждение об атоме водорода в ящике с непроницаемыми стенками. У такой системы любая волновая функция будет сосредоточена в конечной области пространства, значит будет описывать финитное движение и принадлежать состоянию дискретного спектра. Таким образом, у нас есть «полулегальный» способ оправдать такой подход.

Мы выяснили, что если энергетические состояния не вырождены, то мы можем начать строить выражение для возмущенной энергии и возмущенных волновых векторов в виде ряда по степеням  $\varepsilon$ :

$$E_n(\varepsilon) = \sum_k \varepsilon^k E_k$$

$$|n(\varepsilon)\rangle = \sum_k \varepsilon^k |n^{(k)}\rangle$$

На прошлой лекции мы нашли формулы для первых поправок:

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle = V_{nn} - \text{поправка первого порядка к энергии} \quad (3.2)$$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m, m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |m^{(0)}\rangle - \text{поправка первого порядка к состоянию} \quad (3.3)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m, m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \text{поправка второго порядка к энергии} \quad (3.4)$$

Из этих формул следует, что  $E_n \neq E_m$ . А это очень сильное ограничительное условие, потому что в хорошо нам известных моделях, например в моделях атомов, обязательно присутствует вырождение. Следовательно, мы должны быть готовыми к тому, что нам нужно будет делать какие-то трюки с уже полученными выражениями или придется менять технику. Но мы еще не получили ничего существенного, кроме разграничения всех задач на два класса: управляемое возмущение (*эффект Штарка, эффект Зеемана*) и неуправляемое возмущение (разделение гамильтониана).

## Средняя энергия гамильтониана двухэлектронной системы

В качестве первого объекта из второго класса мы наметили двухэлектронный атом. Для простоты мы будем называть его атомом гелия, но всегда надо помнить, что мы можем изменить заряд ядра и перед нами будет задача о двухэлектронном ионе другого элемента. Все формулы по идее останутся теми же самыми, но произойдет изменение параметров, которые войдут в окончательную формулу. Задача проста, если ограничиться вопросом о значении энергии основного состояния. В первую очередь, потому, что основное состояние не вырождено, а во-вторых, мы предсказываем, что нам будет достаточно первого порядка:

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

где в атомной системе единиц  $\hbar = m = e = 1$

Из формулы 3.2 видно, что поправка к энергии равняется:

$$E^{(1)} = V_{mn} = \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{1s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Волновую функцию основного состояния мы знаем, это  $e^{-r}$ . Для того чтобы учесть тот факт, что у нас  $Z$  отлично от единицы, нужно изменить масштаб длины. Для этого введем функцию  $x = Z \cdot r$  и вспомним, что

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-zR} \quad (\text{нормированная функция})$$

Теперь перепишем интеграл для поправки первого порядка в следующем виде:

$$E^{(1)} = V_{mn} = Z \cdot J, \quad \text{где } J = \frac{1}{\pi^2} \int e^{-2(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)} \frac{1}{x_{12}} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$



Отсюда делаем утверждение: средняя энергия гамильтониана, учитывающего электростатическое взаимодействие двух электронов, содержит сумму энергии системы невзаимодействующих электронов и добавку, которая пропорциональна произведению заряда ядра  $Z$  и числового параметра  $J$ , который не зависит от  $Z$  и требует вычисления один единственный раз.

Вычислять такую структуру, учитывая, что здесь шестикратный интеграл, не просто. Есть взгляд современный, основанный на вычислительной технике, а есть взгляд традиционный, связанный с тем, что у этой структуры есть некая очень глубокая симметрия, используя которую можно очень сильно все упростить. В вычислительной технике для таких случаев применяют интегрирование методом *Монте-Карло*.

Идея состоит в том, чтобы не раскладывать точки по решетке и учитывать все узлы, а просто бросать точки случайно и смотреть как ведет себя сумма. Плюс состоит в том, что погрешность вычисления убывает с числом точек по закону  $\frac{1}{\sqrt{n}}$  и, проводя расчеты сериями и сравнивая результаты между собой, можно видеть, чему равняется предельное значение. В последствии с помощью экстраполяции можно оценить точность полученного результата.

Оказывается, что если наш интеграл  $J$  поместить в куб, у которого сторона будет 10 единиц, то на краю куба подынтегральная функция будет порядка  $\sim e^{-20} \sim 10^{-7}$ . Нам нужна точность порядка одного процента, значит размер подобран удовлетворительно. При числе точек  $10^6$  погрешность получается приблизительно 3% и время расчета занимает 1 час, а если увеличить число точек на 2 порядка, то погрешность уменьшится всего в 3 раза, зато время выполнения программы увеличится до 15 месяцев. Метод хорош, когда нет альтернатив, и он ясно показывает какие у него возможности, либо мы вписываемся с его помощью в имеющийся у нас ресурс времени, либо нет. В нашей задаче он подводит хорошо.

Замечание: мы вычисляем энергию основного состояния системы, отсчитанную от уровня, в котором оба электрона удалены на бесконечность. Для того чтобы экспериментально ее измерить, на атом гелия бросаются фотоны, которые должны переводить электроны в состояние непрерывного спектра, причем оба и одновременно. Это очень сложный эксперимент. Гораздо проще задаться вопросом: при какой энергии фотона хотя бы один электрон оторвется, уйдет достаточно далеко и зафиксируется нашим детектором? Такая величина называется *энергией ионизации* и представляет собой разность энергии основного состояния системы с двумя электронами и энергии основного состояния системы с одним электроном. А эксперимент облегчается тем, что нам не нужно создавать условие одновременного выхода электронов. Традиционно все сводится к вычислению величины  $I$  – *потенциала ионизации*.

Существует возможность вычислить наш интеграл и аналитически. Есть формула, которая играет важнейшее место в теории сферических функций. Если  $r_1$  и  $r_2$  это две точки, то обратное расстояние между ними может быть записано в виде разложения:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_>} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \varphi_2),$$

где  $r_<$  – расстояние до близкой точки,  $r_>$  – расстояние до дальней точки.

Мы работаем с основным состоянием, значит волновая функция у нас сферически симметрична

$$\psi_{1s}(\vec{r}) \sim Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

где  $Y_{00}$  – сферическая гармоника, соответствующая квантовым числам  $l = 0$ ,  $m = 0$ .

Тогда мы видим, что при подстановке разложения  $\frac{1}{r_{12}}$  в интеграл  $J$ , из всех возможных комбинаций вклад дает только одно единственное слагаемое при  $l = 0$ ,  $m = 0$ .

Отсюда получаем конечный ответ:

$$J = \frac{5}{8} = 0.625$$

Теперь вернемся к начальной задаче для атома гелия и получим вследствие теории возмущений первого приближения, что при  $Z = 2$ :

$$I = \frac{1}{2}Z^2 - \frac{5}{8}Z = 0.75 \text{a.e.} = 20.41 \text{эВ}$$

Экспериментальные данные для такой задачи выглядят следующим образом:

$$I = 0.9035 \text{a.e.} = 24.59 \text{эВ}$$

Дельта между теоретическими и экспериментальными данными равняется:

$$\Delta_{\text{ТВ1}}^{\text{эксп}} = \frac{24.59 - 20.41}{24.59} \cdot 100\% \approx 17\%$$

## Второе приближение теории возмущений. Атом гелия

Кратко подведем итоги. В начале мы сделали прикидку того, как можно оценить малый параметр этой задачи. Сделали грубую оценку для энергии взаимодействия двух электронов по отношению к суммарной энергии взаимодействия этих электронов с ядром и получили число  $1/8$ . При этом было сказано, что по правилу тыка (в отсутствии другой информации) мы всегда начинаем с гипотезы что погрешность нашего измерения примерно равна малому параметру построенной модели. Хоть во многих случаях это и не так, но иногда это действительно дает приличную оценку. Но далее мы получили точность в 17%, а это гораздо хуже той точности с которой мы привыкли работать.

Но нас есть в запасе один ход. Мы не можем сейчас пуститься в расчеты второго порядка теории возмущений, потому что нам придется считать бесконечно много

громоздких интегралов. Ясно, что мы движемся там, где результаты своей точностью компенсируют затраченные нами небольшие вычислительные усилия.

На прошлой лекции мы говорили, что между первым порядком теории возмущений, в котором среднее значение гамильтониана вычисляется между обкладками невозмущенных функций

$$\langle n^{(0)} | (H_0 + \varepsilon V) | n^{(0)} \rangle,$$

и вторым порядком теории возмущений, где поправка вычисляется в общем случае в виде бесконечной суммы, есть промежуточное звено, которое мы назвали *теорией возмущения «полуторного» порядка*. Идея состояла в том, чтобы взять волновую функцию  $|n\rangle$ , заменить ее на функцию с подгоночным параметром  $|n(\alpha)\rangle$ , вычислить среднее значение  $\langle H(\alpha) \rangle$  и найти ее минимум.

Сейчас мы прошли этот путь со стороны теории возмущений, но мы можем сделать тоже самое и со стороны вариационного метода и сказать, что хорошим подходом для вычисления энергии основного состояния является использование пробной функции, которая по форме совпадает с волновой функцией невозмущенной задачи, а параметр, который приходится варьировать, позволяет уточнить решение, которое заведомо будет давать энергию основного состояния меньше, чем первый порядок теории возмущений.

Отметим, что в прошлый раз мы установили факт, что поправка второго порядка теории возмущений к основному состоянию всегда отрицательна. Это приятно гармонирует с тем фактом, что мы установили сейчас: вариационный метод показывает, что результат будет улучшаться, энергия при этом будет уменьшаться, а теория возмущений говорит, что так и должно быть. Если бы у нас хватило сил вычислить поправку второго порядка, то она бы всегда была отрицательной.

Приступим к вычислению. В качестве функции, задающей форму основному состоянию у нас была простая экспонента  $e^{-r}$ . Теперь заменим ее на функцию с подгоночным параметром  $\beta$ :

$$\theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \beta^3 e^{-\beta(r_1+r_2)}$$

Вычислим среднее значение гамильтониана как сумму кинетической и потенциальной энергии:

$$\langle T \rangle = \langle \theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{p^2}{2} | \theta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \beta^2$$

Чем больше  $\beta$ , тем быстрее убывает волновая функция, тем меньше область пространственной локализации, тем больше импульс, тем больше кинетическая энергия. С физической точки зрения получили все верно.

Теперь посчитаем среднюю энергию взаимодействия электронов с ядром:

$$\langle U \rangle = -2Z\beta$$

И, наконец, среднее значение энергии взаимодействия двух электронов:

$$\langle V \rangle = \frac{5}{8}\beta$$

Получили гамильтониан, зависящий от  $\beta$ :

$$H(\beta) = \beta^2 - 2Z\beta + \frac{5}{8}\beta$$

Теперь ищем значение параметра  $\beta$ , при котором среднее значение гамильтониана минимальна:

$$\frac{\partial H}{\partial \beta} = 2\beta - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$
$$\beta = Z - \frac{5}{16}$$

Расчет говорит, что мы можем рассматривать двухэлектронный атом так, как если бы это была система двух невзаимодействующих между собой электронов, но взаимодействующих с ядром и с добавленным взаимодействием, которое соответствует заряду ядра, уменьшенному на  $5/16$ . Это не противоречит физическим рассуждениям. Ведь если мы удаляем один электрон на очень большое расстояние, то он видит кулоновскую систему с зарядом ядра  $Z = -1$ .

А если мы приближаем этот электрон к центру системы, то он видит, что в центре находится положительный заряд равный  $Z = 2$ . В среднем получается  $Z = -1/2$ . В нашем случае получилось число  $5/16 \approx 1/3$ , а не  $1/2$ , но оценка все равно хорошая.

Теперь если посчитать с помощью найденного  $\beta$  по «полуторному» приближению теории возмущений потенциал ионизации, то окажется, что  $I = 0.8476$  а.е., а этот результат уже имеет точность  $\Delta_{\text{ТВ}3/2}^{\text{экср}} = 6\%$ .

Мы понимаем, что настоящее устройство волновой функции двух электронов в поле неподвижного ядра это очень сложная задача. Между положениями электронов есть совершенно непонятная корреляция, рассчитать которую мы не можем, но если мы пускаем в ход факт, что варьирование параметров пробной функции может только уменьшить ее энергию, то мы выигрываем. Точность  $17\%$  в результате сокращается в 3 раза.

## Применение полученных выводов к другим двухэлектронным атомам

Про атом гелия на этом этапе мы узнали максимум того, что можно сделать с помощью единственного интеграла. Преимущества аналитических расчетов перед численными состоит в том, что если уж мы получили формулу, то в нее можно подставить разное значение параметров и посмотреть что получится не тратя никаких усилий на арифметику. Сейчас мы обсудили случай при  $Z = 2$ . Но что даст

наша теория для атома водорода с двумя электронами (корректнее здесь говорить об отрицательном ионе водорода)? Если мы возьмем формулу, которая была для вариационной энергии, то при  $Z = 1$  мы найдем значение минимальной энергии для системы с двумя электронами и ядром  $\min E_0 = -0.4726$  а.е., а для системы с одним электроном в основном состоянии и ядром  $E = -0.5$  а.е.

Наши расчеты говорят, что связанного состояния протона и двух электронов быть не может, поскольку энергия связи такой системы меньше, чем энергия связи системы из одного протона и электрона и еще одного электрона, убежавшего на бесконечность. Следовательно, отрицательный ион водорода будет со временем распадаться на обычный атом водорода и ненужный электрон. Особенностью этого утверждения является его ложность. Фактически, отрицательный ион водорода существует и экспериментально наблюдался, он обладает энергией связи  $E_{св} = 0.754$  эВ. Это число объясняет почему мы пришли к ложному утверждению. Мы исходили из предположения, что оба электрона локализованы сравнительно одинаково и писали для них одинаковую волновую функцию  $e^{-\beta(r_1+r_2)}$ .

Так вот оказывается, что энергия связи одного из электронов очень мала  $\sim 1/40$  а.е. и верно следующее: один из электронов связан так, как будто в атоме возникает объект, который с одной стороны своим ядром притягивает, а с другой отталкивает своей электронной оболочкой внешний электрон. Получается, что баланс этих двух взаимодействий еле-еле достаточен, для того чтобы удержать второй электрон на очень большом расстоянии. Теоретическая модель отрицательного иона водорода с волновыми функциями, составленными из двух экспонент (одна убывает быстро, а другая очень медленно) была предложена в 1943 году Чандрасекаром. Она компактно считается и дает качественно верный результат.

Полученную разность в результатах можно объяснить и различным количеством параметров в пробной функции. В нашем рассмотрении было две одинаковых электронные функции и один вариационный параметр, а в модели Чандрасекара две разные электронные функции, то есть получалась двухпараметрическая пробная функция. А мы знаем, что чем больше параметров в пробной функции, тем больше точность расчетов. Оказывается, мы все время правильно представляем какое физическое описание стоит за полученной нами математической структурой и насколько далеко мы еще можем продвинуться к идеалу.

Теперь если рассмотреть  $Z = 3$  – атом лития (три электрона) и ничего не менять в наших рассуждениях, то получим следующую зависимость энергии от параметра  $\beta$ :

$$E(\beta) = \frac{3}{2}\beta^2 - 3Z\beta + \frac{5}{4}\beta$$

Минимум энергии системы атома лития при соответствующем параметре равен  $E_{min} = -10.01$  а.е., а потенциал ионизации  $I_{ТВ3/2} = 2.788$  а.е. = 75.8 эВ. Экспериментальный потенциал ионизации при этом равен  $I_{ЭКСП} = 5.39$  эВ.

Получилось безобразие. Мы взяли решение, которое апробировали на атоме гелия, получили 6%-ое согласие, обсудили за счет каких предположений достигается сравнительно высокая точность, ввели физическую картину экранировки заряда ядра электронами, и теперь, когда мы делаем следующий шаг, мы ожидаем только увеличение точности. Ведь  $Z$  возрастает, следовательно, эффекты экранировки уменьшаются и отталкивание становится менее существенным. Но, как мы видим, она стала на порядок хуже.

Что мы сделали не так? Дело в том, что существует набор требований, которым должна удовлетворять система тождественных частиц (наши три электрона) вне зависимости от того, существует ли между ними взаимодействие типа потенциального, которое с точки зрения решения уравнений движения эквивалентно появлению дополнительного взаимодействия тождественных частиц по силе сравнимого с кулоновским взаимодействием (в случае электронов). То есть мы ошиблись в том, что выкинули или недоучли еще одно взаимодействие, которое в случае двух частиц не играет никакой роли, а в случае трех начинает играть. Значит нам надо строить всю систему уравнений по-другому.

### Задача с вариативностью возмущения

Мы разобрали задачу, в которой варьировать силу возмущения было нельзя, теперь рассмотрим задачу, где это возможно. В качестве простейшего объекта рассмотрим атом водорода в однородном электрическом поле  $\vec{\epsilon}$ . В этом случае оператор возмущения мы можем записать в виде:

$$\hat{V} = -e \cdot \vec{r} \cdot \vec{\epsilon} = \vec{d} \cdot \vec{\epsilon}, \text{ где } \vec{d} - \text{дипольный момент}$$

Получим ненулевые поправки к энергии хотя бы основного состояния. Волновая функция сферически симметрична, повернем систему координат так, чтобы ось Oz была направлена вдоль напряженности э/м поля, тогда

$$\hat{V} = -e r \cos(\theta) \cdot \vec{\epsilon} = -e z \cdot \vec{\epsilon}$$

Теперь для определения поправки первого порядка к энергии основного состояния вычислим интеграл:

$$E^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{1s}(-e z \cdot \vec{\epsilon}) \psi_{1s} d\vec{r},$$

где волновая функция  $\psi_{1s}$  – четная, а функция  $(-e z \cdot \vec{\epsilon})$  – нечетная. Значит суммарно подынтегральная функция получается нечетная в симметричных пределах, следовательно, сам интеграл равен нулю:

$$E^{(1)} = 0$$

Для атома водорода в основном состоянии в первом порядке по напряженности поля энергетический сдвиг уровней не содержит слагаемого пропорционального  $\epsilon$ .

Никакого изменения не происходит. Но созданию современной теории атомов предшествовало экспериментальное открытие двух эффектов, зависимости частот излучения атомов при переходе в дискретном спектре от величины наложенного однородного постоянного магнитного или электрического поля. Поэтому нам надо продолжать искать изменения, чтобы получить картину зависимости изменения энергетических уровней от величины возмущения.

Обратимся к второму порядку теории возмущений, тогда:

$$E^{(2)} = \sum_{m, m \neq n}^{\infty} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m}$$

Поскольку мы имеем дело с атомом водорода, а атом описывается как система со сферически симметричным потенциалом (имеет дополнительные два интеграла движения: квадрат углового момента и проекция момента на направление z, которое мы отображали квантовыми числами l и m), то оказывается, что для описания состояния нужно указать три квантовых числа n, l и m и вести суммирование по  $l \in (0, \infty)$ , по  $m \in (-l, l)$ , да еще по номерам уровней, у которых эти квантовые числа совпадают. Для каждой из возможных троек квантовых чисел, которые занумеровали состояния, мы должны вычислить матричный элемент

$$\int \psi_{nlm}(-ez \cdot \vec{\epsilon}) \psi_{n'l'm'}^* \vec{r}$$

и произвести суммирование бесконечно большого числа уровней. Так же у атома водорода кроме дискретного спектра есть еще и непрерывный, значит нужно еще иметь ввиду, что в эту сумму входит интеграл по всем состояниям непрерывного спектра:

$$E^{(2)} = \sum_{m, m \neq n}^{\infty} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m} + \int \frac{|V_{nv}|^2}{E_n - E_v} dv$$

Задача сложная, а процедура решения этой задачи должна быть такая, чтобы продолжительность расчетов была оправдана точностью результатов.

Физическая задача теперь ясна: нас интересует поправка второго порядка, которая пропорциональна квадрату напряженности поля. Если под воздействием однородного электрического поля у системы возник дипольный момент  $\vec{d} = \chi \vec{E}$ , то, увеличивая электрическое поле до величины  $\epsilon$ , полный сдвиг энергии системы может быть выражен в следующем виде:

$$\Delta E = - \int_0^{\epsilon} \vec{d}(E) \cdot \vec{E} dE, \text{ где } \vec{d}(E) = \chi \cdot \vec{E} \quad \longrightarrow \quad \Delta E = -\frac{\chi}{2} \epsilon^2$$

Коэффициент пропорциональности между поправкой энергии второго порядка и величиной квадрата поля называется *поляризуемостью квантовой системы*. Теперь



ответим на вопрос: как обрабатывать неоднородно бесконечную сумму по набору квантовых чисел следующего вида:

$$E^{(2)} = \varepsilon^2 \sum_{n>2,l,m} \frac{\langle 1,0,0|z|n,l,m\rangle\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle}{E_{1,n} - E_{n,l,m}}$$

Задача почти безнадежная, однако, оказывается, что если мы рассматриваем сферически симметричные системы, то существует набор формул, которые приводят к следующему результату: почти все матричные элементы равны нулю (почти все означает, что если мы выберем какой-то конечный объем в пространстве  $n,l,m$  и начнем смотреть какие из матричных элементов отличны от нуля, то нулевых всегда будет гораздо больше, чем ненулевых). Существуют правила, которые указывают какие из матричных элементов такого типа могут быть отличны от нуля. Эти правила называются *правилами отбора*. Их выводом мы и займемся на следующей лекции.



## Лекция 4. Правила отбора

### Итоги прошлой лекции

В прошлый раз остановились на том, что попытались с помощью основных формул стационарных теорий возмущений, которые дают нам выражение для поправки энергии первого порядка, поправки к волновым функциям первого порядка и поправки к энергии второго порядка, решить практически важные задачи об изменении уровня энергии простейшего, но доступного в описании, атома водорода, под воздействием внешних полей, величину которых можем варьировать экспериментальными средствами. основные формулы стационарных теорий возмущений

$$E_n^{(1)} = V_{nm}$$

$$E = |n^{(1)}\rangle = \sum' \frac{V_{nm}}{E_{(n_2)} - E_m} |m(0)\rangle \quad (4.1)$$

$$E^{(2)} = \sum'_m \frac{V_{nm}^2}{E_n - E_m}$$

Первым примером была взята задача о влиянии на спектр основных состояний атома однородного постоянного электрического поля. Быстро выяснили, что поправка первого порядка в этом случае равна 0 — это вопрос симметрии

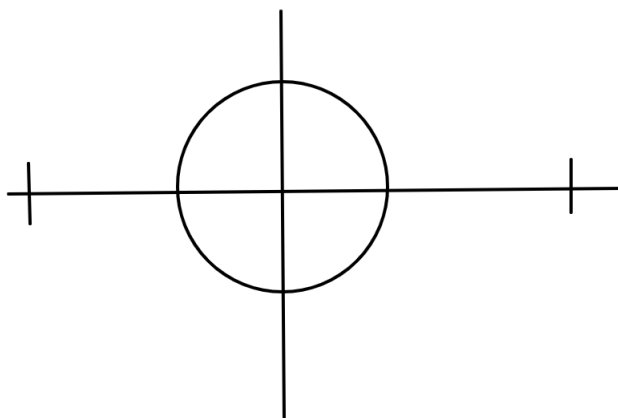


Рис. 4.1. Волновая функция электрона в атоме водорода сферически симметрична

(волновая функция электрона в атоме водорода сферически симметрична; при расчете интеграла от произведения сферически симметричной функции на линейную функцию  $z$ , которая изображает потенциал поля в симметричных пределах получается 0.) Поправка первого порядка равна 0. Переходя к поправке второго порядка, мы выяснили, что речь пойдет об очень неуклюжем выражении, которое не просто содержит бесконечное число слагаемых, но содержит еще и набор из трех квантовых

чисел. То, что у нас обозначается как  $n$ , в теории атома будет обозначаться тройкой чисел  $n, l, m$  имея в виду, что здесь что-то похоже на радиальное квантовое число, орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число.

$$\mathbf{n} \sim n(n_r), l, m$$

Иными словами, даже на первых шагах суммирования нам придется рассматривать трехмерное множество индексов, и для каждого из них должен быть вычислен интеграл, который представляет собой матричный элемент  $V_{nm}$ , и потом с этими интегралами должна вычисляться сумма. Было сказано, что такая программа является в общем мало вдохновляющей, но реально продвижение в ней удастся за счет того, что, когда мы рассматриваем оператор возмущения ( $V$ )

$$V \sim -\vec{d} \rightarrow -e\vec{r} \leftarrow \text{вектор}$$

пропорциональный оператору возмущения содержащий дипольный момент - вектор, то матричные элементы

$$\langle n, l, m | \vec{r} | n', l', m' \rangle$$

почти все равны 0. Отсюда вывод, в сумме по-прежнему бесконечное число слагаемых, но, если мы работаем в таких базисах, то приходится в каждом порядке брать гораздо меньше слагаемых, чем видно на первый взгляд, а за этим должно тянуться быстрое вычисление, в смысле быстрой сходимости результат.

## Правило отбора

Это обстоятельство является не случайностью, установление правила о том, какие матричные элементы равны, а какие не равны 0, определяется «правилом отбора». Это всего-навсего строгая теорема из теорий сферических функций.

$$Z_1 Z_n \sim \alpha Z_{n-1} + \beta Z_{n+1}$$

Если взять функцию  $n$ -ого состояния и помножить на функцию 1-ого состояния, то что получится может быть представлено, как комбинация функций  $(n-1)$ -ого  $(n+1)$ -ого). Если частица между двумя жесткими стенками, в граничных условиях волновая функции обращается в ноль на стенках, и движение свободное, значит решение имеет вид  $\sin$  и  $\cos$  с множителем  $n$  и такими фазами, чтобы на стенках волновые функции обращались в 0 (1,2,3). Если  $n$ -ая функция это  $\sin$  или  $\cos n\omega x$ , умножу ее на функцию 1-ую  $\sin \omega x$ , заменяя  $\sin$  на экспоненты здесь

$$e^{in\omega x} e^{-in\omega x} \times e^{i\omega x} = (n+1) + (n-1)$$

Получаем одно слагаемое с  $n+1$  и другое с  $n-1$ . Практически все задачи, в которых мы можем построить полную систему собственных функций, порождены дифференциальными уравнениями, которые для своих функций обеспечивают выполнение такого условия.

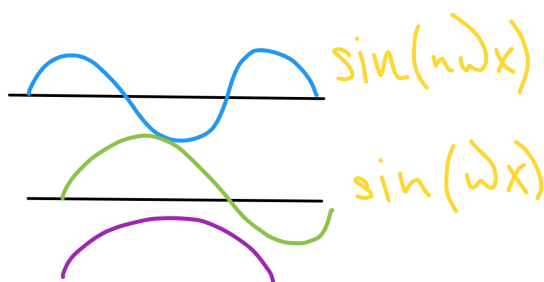


Рис. 4.2. Волновые функции

## Вид для сферических гармоник

Волновая функция может быть представлена в виде сферической функции от двух квантовых чисел  $\theta$  и  $\phi$  и радиальной функции, которая зависит от двух квантовых чисел  $n$  и  $l$  и от одной переменной  $r$ :

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta\phi)$$

Когда придется вычислять интеграл

$$\langle n, l, m | \vec{r} | n', l', m' \rangle$$

– (почти все равны 0), если предположить, что будут стоять операторы, которые можно представить, как произведение от операторов, действующих на радиус и на угловые координаты. Это действительно всегда так? Ибо можно использовать сферическую систему координат и тогда величина

$$z = r \cos \theta$$

Если взять  $x, y$ , то их можно записать в похожем виде, но лучше записать в комплексной комбинации

$$\begin{aligned} x + iy &= r \sin \theta e^{i\phi}, \\ x - iy &= r \sin \theta e^{-i\phi}. \end{aligned}$$

Ответ: данная функция представляет собой сферическую гармонику  $Y_{1,0}(\theta, \phi)$  просто на нее навешан множитель  $r$  и числовой коэффициент  $a$  :

$$\frac{a}{\sqrt{2}} r Y_{1,0}(\theta, \phi),$$

где  $a$  — это просто для экономии места

$$a = \left( \frac{8\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Величина  $x + iy$  будет прописана, как

$$ar Y_{1,1}(\theta\phi),$$

$$x - iy = arY_{-1,1}(\theta\phi)$$

— первая ступень готова. Нужно вычислять для второго порядка теории возмущений матричные элементы. Операторы координаты по проекциям раскладываются так, что их можно представить, как 3 сферических гармоники

$$(Y_{1,0}(\theta, \phi); Y_{1,1}; Y_{-1,1})$$

с первым индексом 1 и вторым индексом, который принимает все три возможные значения  $(-1, 0 + 1)$ . Произведение двух функций у которой один из индексов единица, а другой произвольный  $yl, m$  - произведение таких двух функций дает сумму функций с другими индексами.

$\sin \theta e^{\pm i\phi}$  — это функция, входящая в

$$Y_1 Y_{-1,1} \times Y_{l,m} = \pm A_{l+1,m+1} Y_{l+1,m\pm 1} \mp A_{l,\mp m} Y_{l-1,m\pm 1} \quad (4.2)$$

Произведение двух сферических функций, в одной из которых индексы произвольные, а у другой первый индекс равен 1, второй  $\pm 1$  представляет собой сумму двух слагаемых, в каждое из которых входит сферическая функция, в одном случае с индексом  $l + 1$ , а в другом  $l - 1$ , ну а коэффициент

$$A_{l,m} = \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)}}$$

Это 2/3 всего, теперь рассмотрим случай  $Y_{1,0}$ , то есть

$$\cos \theta Y_{l,m} = B_{l+1,m} Y_{l+1,m} + B_{l,m} Y_{l-1,m} \quad (4.3)$$

для полноты, следует отметить замкнутую систему

$$B_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}$$

Если нужно выделить ненулевые матричные элементы из тройной конструкции, где стоит одна сферическая функция, затем компонент вектора координаты и вторая сферическая функция, следует вспомнить, что сферическая функция, как и любой элемент базиса, в первую очередь, ценна тем, что она обладает свойством ортогональности ко всем остальным функциям базиса.

Это значит, что после того, как произведение координаты на сферическую функцию переделать с помощью 4.2, 4.3, следует вычислить интеграл от произведения двух сферических функций, а здесь главное условие следующее:

*если индексы этих функций совпадают, то интеграл отличен от 0. Если индексы этих функций различны — интеграл обращается в 0.*

Значит, если вычислить интеграл от производной  $l, m$  функции, отличными от 0 будут только матричные элементы переходов состояния, в которых  $l$  или на единицу больше, или на единицу меньше.

При этом значения  $m$  магнитного квантового числа могут оказаться на единицу больше, такими же или на единицу меньше, чем те, что были.

Переходы

$$\langle n, l, m | \vec{r} | n', l', m' \rangle \neq 0, \quad (4.4)$$

если

$$\begin{aligned} l' &= l \pm 1 \\ m' &= m, m + 1, m - 1 \end{aligned} \quad (4.5)$$

## Постановка задачи взаимодействия атомной системы с электромагнитным полем с использованием полученных правил отбора. Написание оценок

Формулу (4.5) следует держать в памяти, так как простой векторный оператор координаты будет встречаться часто при постановке реальных физических задач. Вот одна из них: Если описать взаимодействие атомной системы с электрическим полем, то оператор возмущения имеет вид

$$-d\vec{E} = -er\vec{E}$$

Что произойдет, если на атом будет действовать электромагнитное поле, как обычно, световое, которое сводится к модели плоской линейно поляризованной монохроматической волны

$$E_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$$

Исходя из того факта, что длина волны, то есть пространственный интервал, на котором амплитуда в данный момент времени заметно меняется

$$\lambda \sim 10^{-4} \text{ см} \sim 10^4 a_0,$$

можно считать, что поле является однородным и можно записать в виде

$$\simeq E_0 \cos \omega t$$

Такая конструкция

$$V_{(\vec{r}t)} = e\vec{r}\vec{E}_0 \cos \omega t$$

– это дипольное приближение, которое очень широко используется в теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Придется использовать те же матричные элементы координаты, которые были выделены для задачи в расчете статической поляризуемости. Для этого оператора будут работать правила отбора: *отлично от 0 могут быть матричные элементы перехода между состояниями, для которых значение орбитального момента отличаются именно на единицу, а значение магнитного квантового числа или равны, или отличаются на единицу.*

$$E^{(2)} = \xi^2 \sum_{n \geq 2} \frac{\langle 1, 0, 0 | z | n, l, m \rangle \langle n, l, m | z | 1, 0, 0 \rangle}{E_{1,0,0} - E_{nlm}} \quad (4.6)$$

Теперь, вспоминая правило отбора - никакого произвольного  $l$  здесь быть не может, переходить можно только в состоянии у которого  $l$  на единицу больше, то есть вместо 0 станет 1, и то же самое с  $l - 1$ .

$$E^{(2)} = \xi^2 \sum_{n \geq 2} \frac{\langle 1, 0, 0 | z | n, 1, m \rangle \langle n, 1, m | z | 1, 0, 0 \rangle}{E_{1,0,0} - E_{n,l,m}}$$

$m, 1$  - поскольку работаем с состоянием у которого магнитное квантовое число 0, то и здесь оно должно быть равно 0, потому что иначе матричный элемент обратиться в ноль

$$E^{(2)} = \xi^2 \sum_{n \geq 2} \frac{\langle 1, 0, 0 | z | n, 1, 0 \rangle \langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle}{E_{1,0,0} - E_{n,l,m}}$$

Суммирование идет по функциям  $n, l = 1$  и  $m = 0$ .

$$E^{(2)} = \xi^2 \sum_{n \geq 2} \frac{\langle 1, 0, 0 | z | n, 1, 0 \rangle \langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle}{E_{1,0,0} - E_{n,1,0}} \quad (4.7)$$

Теперь суммирование идет не по трем квантовым числам, а по одному единственному - мы меняем значение  $l$ , для него определяем матричные элементы, а значение  $n$  и  $m$  автоматически фиксируются.

Следует вычислить сумму, где все слагаемые одного знака, доказательство: числитель — это квадрат матричного элемента, знаменатель — это разность между величиной энергии 1-ого и величиной энергии  $n$ -ого состояния (второе слагаемое всегда больше первого по модулю), следовательно, числитель положителен, знаменатель отрицателен, все слагаемые отрицательные.

Если из всех отрицательных слагаемых взять одно первое, то получим величину меньше, чем сумма бесконечного числа отрицательных слагаемых, следовательно, будет оценка снизу, если вычислить только одно первое слагаемое, то можно утверждать, что нашлась оценка для которой  $\xi >$  оценка снизу = одно слагаемое.

Радиальная волновая функция для состояния

$$R_{1,0} = 2e^{-r}$$

По общим правилам: волновая функция должна иметь асимптотику пропорциональную  $R^l$ . Раз  $l = 1$ , то она должна начинаться с линейного роста, на больших расстояниях должна убывать по экспоненте, но энергия связи здесь меньше, поэтому она убывает проще, то есть пропорциональна  $R_{2,1}$ , то есть  $re^{-\frac{r}{2}}$  нормировочный коэффициент здесь  $\frac{1}{2\sqrt{6}}$ .

$$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} re^{-\frac{r}{2}}$$

(где  $2 = n, l = 1$ ). Интеграл

$$V = \int R_{1,0} R_{2,1} r dr = \sqrt{6} \frac{2^7}{3^5} \quad (4.8)$$

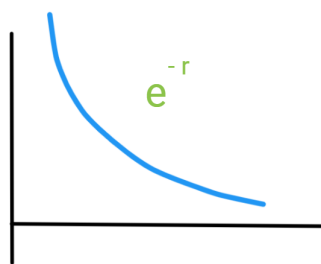


Рис. 4.3. Экспонента  $e^{-r}$

Соответственно оценка снизу получается  $\frac{2^{19}}{3\pi} = 2.96$

Вывод: работая с конкретными атомами, используется атомная система единиц. Заряд электрона, масса электрона и постоянная планка равны единице. Единицей скорости является

$$\frac{e^2}{H} = \frac{1}{137}$$

скорости света, единицей скорости является борковский радиус

$$a_0 = \frac{H^2}{me^2} = 5 \times 10^{-9} \text{ см}$$

Размерность поляризуемости определяется тем фактом, что дипольный момент, то есть заряд умноженный на длину, пропорционален величине напряженности поля, заряду деленному на квадрат длины, коэффициент пропорциональности и есть  $\xi$ . Заряд электрона слева и справа сокращается и оказывается, что размерность  $\xi$  есть  $l^3$ . То есть, масштабом длины является  $a_0$ , получаем оценку  $\xi \sim \dots \times a_0^3$ . Все расчеты направлены для лучшего оценивания числового множителя. Итог, оценка снизу сделана. Ответ: первое слагаемое может быть досчитано до конца. Все дела это один интеграл, зависящий, имеющий подынтегральное выражение, представляющее собой экспонент помноженный на степень.

Второй подход.

- 1) снизу  $\xi \leq 2,96$
- 2) сверху  $\xi \leq \frac{2^4}{3} = 5,33$
- 3) Точное решение  $\xi = 4,500$

Одно из важнейших соотношений, которое используем нерегулярно, но часто - это утверждение о том, что, если разложить какой-то вектор состояния по функциям базиса, а потом получившиеся коэффициенты умножить на функции базиса, то должно получиться исходное выражение, или сумма операторов проекционных на все состояния должна быть равна единичному оператору. Формула (4.7)

$$1, 0, 0|z|n, 1, 0 \times n, 1, 0|z|1, 0, 0$$

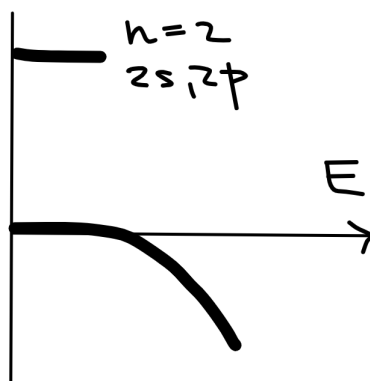


Рис. 4.4. Энергии

– здесь стоит конструкция, которая очень похожа на сумму проекционных операторов. Проблема в том, что ее каждый раз нужно делить на свой знаменатель. Можно предположить, что все эти знаменатели равны друг другу. (так ли это? — нет.)

Получается, что величины, стоящие здесь (рис. 4.4), не сильно различаются друг от друга, следовательно, можно взять минимальную энергию, какая только есть, поставить ее в (4.7) —  $E_{n,1,0}$  и соответствующее выражение с одной стороны можно будет вытащить за знак суммы, а с другой стороны, оно даст оценку сверху для полученного выражения, поскольку была заменена структура минимальным ее возможным значением. Неясно, как ведут себя числители, и как ведут себя знаменатели, вглядываясь в знаменатель можно увидеть, что возможно оценить все знаменатели, заменив в каждой формуле  $E_{n,1,0}$  ее минимальным значением. Тогда выходит один числовой множитель, который выходит наружу, с остальным разобраться проще, так из выражения (4.7):

$$E^{(2)} = \xi^2 \sum_{n \geq 2} \frac{\langle 1,0,0|z|n,1,0\rangle \langle n,1,0|z|1,0,0\rangle}{E_{1,0,0} - E_{n,1,0}} \leq \xi^2 \frac{8}{3} \sum \langle 1,0,0|z|n,1,0\rangle \langle n,1,0|z|1,0,0\rangle, \quad (4.9)$$

где  $\xi = 2 \frac{8}{3} \langle 1,0,0|z^2|1,0,0\rangle$ . Это есть оценка сверху для нашей поляризуемости.

Во первых, функция волнового состояния этого коэффициента  $2e^{-r}$ , во вторых, волновая функция сферически симметрична и вместо того, чтобы интегрировать по  $r$  и по  $\theta$ , следует записать, что

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Теперь видно, что  $z, y, x$  одинаковы по своим распределениям, следовательно,

$$\langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$$

Следовательно, нужно вычислить один единственный интеграл, в котором будет стоять множитель  $r^2 2e^{-r}$  это будет  $\frac{4}{8=3}$  в итоге, мы придем к выводу, что

$$\xi \leq \frac{2^4}{3} = 5.33 \text{ (оценка сверху)}$$



Еще до начала всех расчетов, мы знали, что поляризуемость атома водорода — это величина, имеющая смысл объема атома, и потому выражается через куб боровского радиуса с числовым коэффициентом, который, как подсказывает опыт, порядка единицы.

## Обсуждение результатов

Наши расчеты показали, что мы можем строго утверждать, что коэффициент пропорциональности будет больше, чем 2,96 и меньше, чем 5,33. Допустим ли такой результат? Возьмем среднюю оценку (между 3 и 5 это 4), мы ошибаемся в этих оценках на 1/3. С одной стороны, у нас принципиально хороший результат - мы загнали константу в рамки, но с количественной точки зрения - результат не устраивает. Чтобы устранить неполадки, следует взять не только первое слагаемое как было, но и второе/третье и так далее. Недостаток: пока не увидим, что погрешность не перестала меняться - мы не сможем успокоиться.

## Теория возмущений Рэля-Шредингера. Метод Дальгарно – Льюиса. Результаты экспериментов

Теория возмущений содержит в себе еще один механизм расчетов, который конкретную нашу задачу позволяет решить точно. Поправка теории возмущений второго порядка (4.1). Когда строили разложение теории возмущений, приравнивали коэффициенты при одинаковых степенях малого параметра  $\epsilon$  в разложении для энергии и в разложении для волновой функции. В результате получились (4.1) и легко видеть, что вторая и третья строки очень напоминают друг друга. Оказывается, что тот закон, по которому поправка второго порядка  $\hat{K}$  функции построена из волновых функций, матричный элемент делить на разность энергии (во второй строке) очень похож на стоящий коэффициент (в третьей строке) - квадрат матричного элемента делить на разность энергии. Можно преобразовать это выражение следующим образом

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(1)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle \quad (4.10)$$

Сразу видно, что при подстановке верно (4.1) .

Не обязательно представлять  $n^{(1)}$  в виде разложений. Этот прием был первым в построении теорий возмущений и был применен Шредингером, затем оказалось, что ранее его использовал Рэлей, и в итоге получило название: теория возмущений Рэля - Шредингера.

Это один из многих подходов, которые начинаются с операционного правила: разложите энергию в ряд по  $\epsilon$  и разложите волновые функции в ряд по  $\epsilon$ . Но, если получить такое разложение, то затем можно попробовать для функции  $n^{(1)}$  получить уравнение, которое вытекает из основного уравнения Шредингера в форме подстановке и имеет вид

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)}) | n^{(1)} \rangle = (E_n^{(0)} - \hat{V}) | n^{(0)} \rangle \quad (4.11)$$

Оператор Гамильтона, невозмущенной системы за вычетом нулевого порядка энергии основного состояния, действуя на поправку первого порядка, дает выражение равное воздействию энергии невозмущенного состояния на начальную энергию в нулевом приближении, за вычетом оператора возмущения.

$\hat{H}_0$  - это оператор:

$$\hat{H}_0 = \hat{I} + \hat{U} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r},$$

значит, теперь можно записать дифференциальное уравнение следующего вида

$$\hat{H}_0 = \hat{I} + \hat{U} = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}\right)\psi^{(1)} = \left(-\frac{1}{2} + \xi r \cos \theta\right) \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.12)$$

данное дифференциальное уравнение можно преобразовать к виду

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r} + \frac{1}{2}\right)\psi^{(1)} = \xi z \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.13)$$

Волновую функцию, которая осуществляет решение неоднородного уравнения, можно искать в виде произведения радиальной волной функции на  $\cos \theta$  поскольку он входит и в правую часть.

В результате

$$\psi^{(1)} = \xi z \left(1 + \frac{r}{2}\right) + \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.14)$$

Отказавшись от работы с Гамильтонианом, как с матрицей, а представив его, как дифференциальный оператор, получили для волновой функции поправки дифференциальное уравнение, которое в данном случае удалось решить точно.

Раз известно точно  $\psi^{(1)}$ , то есть поправку первого порядка, с помощью (4.10) в результате однократного интегрирования получаем означение поляризуемости

$$E^{(2)} = -\frac{9}{4}\xi^2$$

или по общим правилам  $\xi = \frac{9}{2}$

Этот прием называется *метод Дальгарно-Льюиса*. Некоторые считают это разновидностью *метода Рэлея-Шредингера*, другие считают, что это особый равноправный подход к теории возмущений - использовать его следует тогда, когда действительно есть реальная потребность в высокоточном определении поправок второго порядка теории возмущений.

Вернемся к экспериментальной ситуации: Исторически выделенные значения напряженности электрического поля, которое использовалось Штарком - это  $74000 \frac{\text{В}}{\text{см}} = 246 \text{ Гс}$ . Или, используя атомные единицы, это можно записать, как  $1,43 \times 10^{-3} \xi_a$ . Атомная напряженность поля - это заряд электрона делить на квадрат боровского радиуса (заряд  $5 \times 10^{(-10)}$ , боровский радиус  $5 \times 10^{(-9)}$ )

$$\frac{e}{a_0} = \frac{1}{10} = \frac{\frac{1}{10}}{5 \times 10^{(-9)}} = \frac{10^9}{5} = 2 \times 10^8 \times 0,1 = 2 \times 10^7$$

Атомный масштаб напряженности поля. Воздействие на систему всегда должно профильтровываться через понимание того, сильным является внешнее воздействие или нет. В данном случае выясняется слабое внешнее воздействие на 3 порядка воздействие меньше, чем напряженность электрического поля. Тут же возникают проблемы, которые заключаются в том, что эффект Штарка, заключается в сдвиге частот излучений при наложении электрического поля. Для того, чтобы определить сдвиг частоты излучения при данном переходе, нужно вычислить сдвиг энергии для начального и конечного уровней. Мы работали с основным состоянием, которое рассматривается, как возможный вариант конечного состояния. А начальное состояние? Начальное состояние, возможно, имело главное квантовое число 2, а у нас 1. С ростом  $\xi$  ничего не получим, так как наша теория была заточена исключительно под не вырожденный случай. Если уровни энергии вырождены, то наша формула говорит нам, что поправки волной функции первого порядка являются бесконечно большими. Поправки к энергии второго порядка следует делить на ноль и они являются бесконечными.

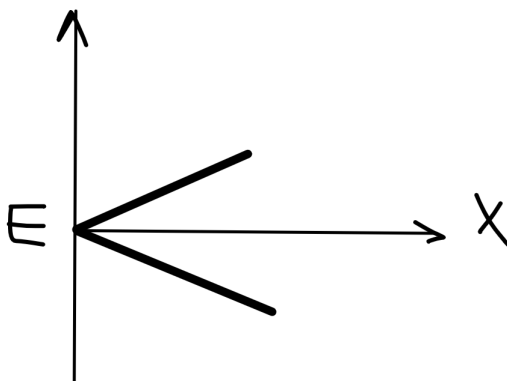


Рис. 4.5. Двукратновырожденный уровень системы - расщепление уровней

Основное состояние идет вниз по квадратичному закону. Состояние  $n = 2$  — это четырехкратно вырожденное состояние  $2s\ 2p$ . Имеется одно состояние с нулевым моментом и состояние с единичным моментом, у которого магнитные квантовые числа  $(+1, 0, -1)$  всего 4 состояния.

В классической электродинамике в модели Лоренца-Лоренца, где электрическая проницаемость разреженных газов устанавливается формулой

$$\epsilon = 1 + 4\pi n\chi \quad (4.15)$$

Для воздуха возьмем

$$n = n_L = 2,68 \times 10^{19} \text{ см}^{-3},$$

если взять для

$$\chi = \frac{9}{2} a_0^3 = 6,66 \times 10^{-25} \text{ см}^3,$$

получится

$$\epsilon_t = 1,00022, \epsilon_{exp} = 1,00026$$

## Важное замечание к рассматриваемой модели

Если сравнивать приращение, то есть  $4\pi n\chi$  окажется, что точность будет порядка 15%. Практика показывает, что если получаем количественные расчеты, то на 5% можно остановиться, а если ошибка больше, следует объяснить почему она такая большая.

- 1) Дальгарно–Льюис показали, как точно вычислить поляризуемость, то есть здесь никакой ошибки нет.
- 2) Если начать ревизовать модели, то выяснится, что разговор может идти о поправках в 5/6 знаках.

## Теория возмущений вырожденного уровня с примером расчета

Наличие не нулевого матричного элемента между состояниями с одинаковыми значениями энергии. Можно управлять этими матричными элементами, так как, если уровень двукратно вырожден и решая уравнение найдены 2 функции  $\psi_1 \psi_2$ , которые обладают одинаковой энергией, тогда можно построить семейство нормированных функций  $\phi$ , которое тоже является собственной для этого уровня.

$$\hat{H}\psi_1 = E\psi_1$$

$$\hat{H}\psi_2 = E\psi_2$$

$$\phi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2,$$

где  $\alpha = \cos\theta$ ,  $\beta = \sin\theta e^{i\phi}$ .

Когда строится базис, имеются 2 функции при двукратно вырожденном уровне. Из этих двух функций можно построить бесконечное число комбинаций, которые будут отвечать тому же самому уровню.

Раз имеется возможность выбирать функции базиса, значит есть возможность подобрать коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  таким образом, чтобы матричный элемент  $V_{1,2}$  стал равен 0.

Для использования теории возмущений в вырожденном случае, начинают с выполнения первого шага, выбирают комбинации функции вырожденного уровня такими, чтобы матричные элементы оператора возмущения между этими функциями обращались в 0.

Векторы состояния, обладающие тем свойством, что матричный элемент оператора возмущения между двумя такими функциями обращается в ноль, назывались бы «правильными векторами для теории возмущений».

Если уровней не 2, а больше, то следует взять в систему уравнений

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

предположить что  $\psi$  будет даваться линейной комбинацией функции базиса

$$|\psi\rangle = \sum a_m |m^{(n)}\rangle \quad (4.16)$$

Подставляя разложение в уравнение Шредингера, будет найдена система для коэффициентов, которые устроены следующим образом

$$(E - E_n^{(0)})a_k = \sum_n V_{km} a_m \quad (4.17)$$

Можно взять  $g$  функций базиса и записать уравнение вида:

$$\det|\hat{H}_0 + \hat{V} - \lambda\hat{I}| = 0. \quad (4.18)$$

это секулярное уравнение. Если Гамильтониан был равен  $H$ , определение собственных значений матрицы Гамильтониана сводится к решению секулярного уравнения, которое получается вычислением определителя матрицы, представляющего разницу матрицы Гамильтониана и единичной матрицы, умноженной на параметр  $\lambda$ , такая матрица имеет столько же собственных значений, какова ее размерность.

### Пример

Пусть

$$H_0 = \begin{vmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_1 \end{vmatrix}, \quad \hat{V} = \begin{vmatrix} 0 & V \\ V^* & 0 \end{vmatrix}. \quad (4.19)$$

Чтобы найти собственные значения решаем систему

$$\det \begin{vmatrix} E_1 - \lambda & V \\ V^* & E_1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow (E_1 - \lambda)^2 - |V|^2 = 0. \quad (4.20)$$

Решение:

$$\lambda = E_1 \pm |V| \quad (4.21)$$

### Теория гласит:

если у системы есть двукратно вырожденный уровень, то под действием возмущения с недиагональным матричным элементом, уровни будут расщепляться на величину, пропорциональную величине возмущения.

Если построить волновые функции, то будут иметь вид

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 \\ |V| \end{vmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 \\ -|V| \end{vmatrix}, \quad (4.22)$$

Если взять  $\hat{V}$  нулевым, система невозмущенная, то собственная функция этой матрицы  $(1,0)$   $(0,1)$ , но, если взять  $\hat{V}$  сколь угодно малым, то окажется, что волновая функция мгновенно и очень сильно перестроилась. Теперь будет одна функция  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \end{vmatrix}$ , а другая  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 \\ -1 \end{vmatrix}$ .

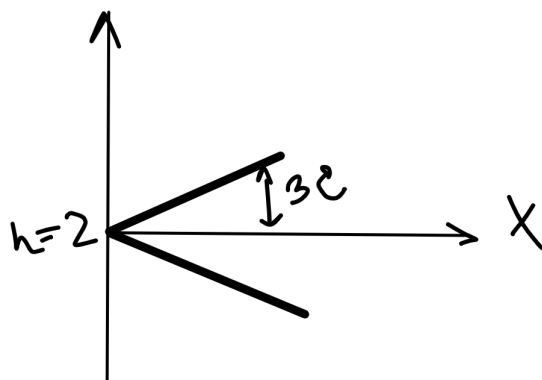


Рис. 4.6. Уровень с главным квантовым числом  $n = 2$  в электрическом однородном поле расщеплен на 3 уровня, один из которых двукратно вырожден. Величина расщепления равна трехкратной величине напряженности электрического поля

### Важное свойство системы с вырожденными уровнями при наличии внешнего возмущения

При наличии вырождения, мельчайшее возмущение обладает способностью сильной перестройки волновых функций. Параметр Фиделити при включении возмущения скачком меняется от 1 до  $1/2$ .

### Возвращение к эффекту Штарка для основных уровней в атоме водорода

Эффект Штарка для его основных функций: Имеется четырехкратновырожденный уровень, в котором стоят волновые функции

$$|2s\rangle, |2p, +1\rangle, |2p, 0\rangle, |2p, -1\rangle$$

Следует посчитать определитель матрицы, у которой будут матричные элементы отличные от 0. Их немного, потому что отличен от 0 будет только матричный элемент  $z$ , функции у которой будут одинаковы квантовые числа  $m$ . Только между функциями  $|2s\rangle$  и  $|2p, 0\rangle$  будет матричный элемент отличен от 0 и в атомных единицах эта функция будет

$$V_{1,2} = 3\xi$$

Матрица

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 3\xi \\ 0 & 0 & 3\xi & -\lambda \end{vmatrix} \quad (4.23)$$

— два собственных значения неизменны,  $\lambda = \pm V$ , получится результат — (Рис. 4.7)  
— в однородном электрическом поле уровень с главным квантовым числом  $n = 2$  будет расщеплен на 3 уровня, один из которых будет двукратновырожден, причем

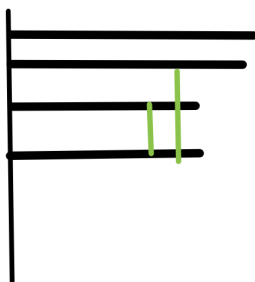


Рис. 4.7. Видимые линии (в которых начальное или конечное состояния имеют квантовые числа 2,3,4)

величина расщепления будет в атомных единицах равна трехкратной величине напряженности электрического поля.

Значение напряженности  $1,43 \times 10^{-5} E_a$ , значит можно увидеть сдвиг частот втрое больший при максимальном значении напряженности поля  $4,2 \times 10^{-5}$ .

Здесь величина сдвига в 40 раз больше. Это было усмотрено Штарком. Он ставил эксперимент с атомом водорода и все было ярче, чем в нашем случае, так как он проводил измерение для видимых линий, а это линии, в которых (Рис. 4.7) начальное или конечное состояние имеют квантовые числа 2,3,4. Размер атома и степень силы связи — это непосредственно взаимодействующие друг с другом величины, один из наилучших результатов это радиус локализации волновой функции обратно пропорционален корню из энергии связи, чем больше номер квантового числа, тем меньше энергия связи, тем больше размер соответствующего атома.

Поляризуемость — это размер металлического шарика, симулирующего нашу систему. Если увеличить размер шарика, увеличивая радиус, объем по закону  $r^3$ . То есть, если радиус ведет себя как  $n^2$ , связанный с энергией, то его поляризуемость должна вести себя, как  $n^6$ . Следовательно, можно ожидать, что (Рис. 4.7), чем выше забираться по энергии, тем сильнее система реагирует на приложенные к ней внешние поля.

Мы выяснили, как надо вычислять собственные значения при наличии вырожденных уровней для того, чтобы получить ответы об отклике атомной системы на электрическое, однородное, постоянное поле.

## Лекция 5. Атом в магнитном поле

### Итоги всех прошлых лекций

$$E_n^{(1)} = V_{nm}$$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum' \frac{V_{nm}}{E_n - E_m} |m(0)\rangle \quad (5.1)$$

$$E^{(2)} = \sum' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m}$$

Эти три формулы показывают, что мы эффективно можем их использовать в теории возмущения для стационарных систем в случае, когда энергетические уровни не вырождены, можем теоретически продвинуться до второго порядка сравнительно легко, в принципе, есть возможность написать формулой более высоких порядков, но проблема в том, что если нет каких-то глубоких внутренних симметрий, то сумма, которую предстоит вычислять (формула 5.1) содержит бесконечное число слагаемых и точный ее расчет - это серьезная проблема.

Более острой проблемой является тот факт, что огромное большинство систем реальных, то есть предназначенных для моделирования объектов, которые доступны нам в эксперименте, обладает вырожденным энергетическим спектром. Первым по важности примером является системы частиц в центральном поле, для которых нами в общем виде показано, что энергетический спектр не зависит от величины проекции углового момента на выбранное направление, потому что выбор совершается в нашем сознании, а системы об этом никак не знают. Как только в системе появляются вырожденные уровни, с огромной вероятностью приходится заключить, что матричный элемент, в общем случае, отличен от нуля и мы видим, что в этих формулах может появиться выражение, которое содержит конечную величину деленную на ноль.

Было сказано, что существует способ обойти это. Поскольку все вырожденные функции эквивалентны, в том смысле, что мы можем любую их комбинацию тоже считать собственной функцией, есть возможность поискать и найти такую линейную комбинацию, при которой недиагональные матричные элементы оператора  $V$  обратятся в 0, по существу, это требует привести оператор матрицы

$H_0 + V \rightarrow$  к диагональному виду на функциях

$$\psi = \sum a_k \phi_k,$$

где  $\phi_k$  принадлежат вырожденному уровню.



Для этого нужно решить секулярное уравнение

$$\det|\hat{H} + \hat{V} - \lambda\hat{I}| = 0$$

на функциях размерности  $g$ , где  $g$  это кратность вырождения.



Рис. 5.1. Атом водорода в однородном постоянном электрическом поле

С этим инструментарием мы приступили к решению реальных задач: первой задачей была задача об атоме водорода в однородном постоянном электрическом поле (5.1). Рассмотрели основное состояние (5.1) и ближайшее к основному состоянию с главным квантовым числом 2.

Основное состояние, как всегда, невырожденное, волновую функцию можно считать сферически симметричной, поправка первого порядка к энергии у нас равна 0 (5.1). Мы переходим к вычислению поправки второго порядка. Здесь, во-первых, нужно убедиться, что нет никаких опасностей, связанных с вырождением, мы действительно проверили с помощью правил отбора. Оказалось, что отличное от 0 вклад дают только матричные элемент перехода между состояниями с моментом равным нулю  $1s$ , и состоянием с моментом равным 1 ( $2p, 3p, 117p$ ) и непрерывный спектр  $p$ ). Нам удалось для этой суммы сделать оценки снизу и сверху, и используя «трюк» Дальгарна-Льюиса, получить точное выражение для поляризуемости, которое дало нам точное выражение для зависимости энергии основного состояния

$$\Delta E_{1s} = -\frac{9}{4}e^2$$

Для следующего состояния пришлось прибегнуть ко второй версии, так как здесь есть вырождение с одной стороны, и есть матричные элементы отличные от нуля между вырожденными состояниями. Но оказалось, что такой матричный элемент один-единственный между состояниями  $2s, 2p_0$ . Поэтому, задачи сводятся к двух-уровневой системе, которая нами неоднократно решалась и оказывается, что получается линейное расщепление. (Рис. 5.2), два уровня остаются невозмущенными внешним полем, а ещё два расходятся по линейному закону  $\pm 3ea_0\mathcal{E}$ .

График - качественно правильная (есть парабола, 3 линейные функции), но по масштабу она не верна, потому что (сферический, рис. 5.2) эффект в реальном эксперименте гораздо меньше, чем (линейный, рис. 5.2), потому что характерный масштаб напряжённости атомного поля это  $E_a = 1,7 \times 10^7$  Га, а доступные экспериментом поля имели напряженность порядка  $E_{exp} \approx 250$  Га, примерно на 5 порядков меньше. Таким образом, сдвиг почти не наблюдался, а линейный сдвиг был виден достаточно уверенно, они различались на несколько порядков.

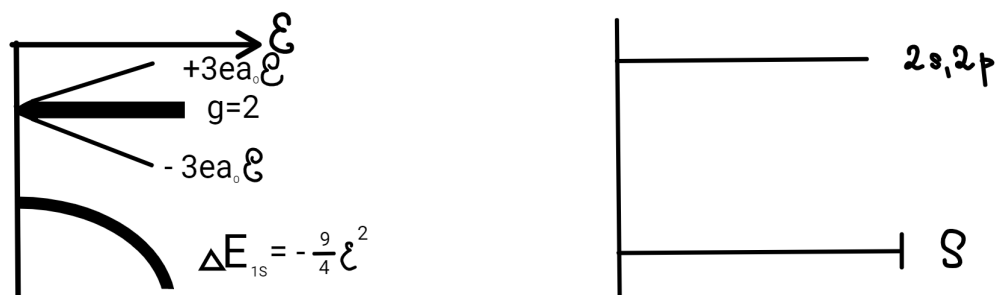


Рис. 5.2. Расщепление

## Рассмотрение систем во внешнем магнитном поле

Естественно, продолжение должно быть из области, в которой электрическое поле заменяется на магнитное. В классической механике воздействие электрического и магнитного поля на движущиеся в них заряды различно так далеко, как это возможно. Электрическое поле вызывает силу, которая создает инфинитное ускоряющееся движение никаких повторяемостей, никаких колебаний, никаких частот не возникает. Магнитное поле, наоборот, заставляет частицу двигаться в нерелятивистском случае по окружности или по спирали, где окружность лежит в плоскости поперечной направлению поля. Это связано с характерной частотой движения, которое не зависит от начальных условий. Видно, в одном случае, что у нас нет никакой чистоты, мы ждём, что во внешнем поле произойдёт деформация орбиты, связанная с каким-то неопределенным изменением частоты. А во втором случае, мы ждём, что на движение наложится какой-то отпечаток магнитного поля в виде достаточно характерной и связанной с ним частоты. Это некий этюд, который показывает почему нельзя перегрузить результаты, заменив  $E$  на  $H$ .

В квантовой теории все начинается с того, что меняются правила построения Гамильтониана. Говорится, что для того, чтобы построить Гамильтониан системы находящиеся во внешнем электромагнитном поле, надо взять классическую функцию Гамильтона, включить в неё описание поля с помощью скалярного и векторного потенциала и это будет оператор, который надо будет квантовать, как Гамильтониан квантовые системы. При этом связь между магнитным полем и векторным потенциалом даётся известным из классической электродинамики соотношением:

$$\vec{H} = r \mathcal{A}(\vec{r}) \quad (5.2)$$

Кроме того, часть, которая соответствует учёту векторного потенциала и учёту кулоновского потенциала ядра, следует вспомнить то обстоятельство, о котором говорилось, когда учились строить Гамильтониан.

$$\vec{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 - \frac{e^2}{r} \quad (5.3)$$

Идея, которую нельзя забывать состоит в том, что всякое выражение, которое мы можем описать с помощью конечного числа символов — это приближение. Приближение можно охарактеризовать той или иной степенью точности, тем или иным

малым параметром. Для того, чтобы рассмотрение было осмысленным надо, чтобы выражение включало в себя все члены одного и того же порядка. В данном Гамильтониане (формула 5.3) присутствует член пропорциональный  $\frac{1}{c}$ , его можно трактовать, как релятивистскую поправку первого порядка  $\frac{v}{c}$  и в том же первом порядке существуют явления взаимодействия между магнитным моментом электрона собственным (спиновым) магнитным моментом и напряженностью электрического поля. Пауле придумал дополнить такие Гамильтонианы оператором вида

$$\vec{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e\hbar}{mc} \hat{s} \vec{H}, \quad (5.4)$$

где  $\hat{s}$  спиновый момент. Первым такие Гамильтонианы описал Шрёдингер в своей работе по теории атома водорода. Можно назвать это Шредингеровским модификатором. А второй — это Паулевский модификатор. Учитывать нужно оба, потому что в (5.4) и в (5.3) с в первой степени - эти поправки одинакового порядка. Затем следует раскрыть квадрат, мы видим, что есть члены нулевого порядка по магнитному полю:

$$H_0 = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 - \frac{e^2}{r} \quad (5.5)$$

У нас есть член первого порядка, по полю — это линейный член из (5.3) и (5.4).

$$V_1 = -\frac{e}{mc} \hat{p} \vec{A} - \frac{e\hbar}{mc} \hat{s} \vec{H}. \quad (5.6)$$

У нас есть член второго порядка по полю:

$$V_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (5.7)$$

Если поле выключить, то можно прийти к выводу, что

$$V_2 \ll V_1 \ll H_0$$

Всегда следует обговаривать, какие матричные элементы будут сравниваться. За счет возможности изменять величину возмущений с помощью приделанной ручки, мы можем думать, что если будет нужно сделать все матричные элементы операторов  $V_2$  маленькими по сравнению с матричными элементами оператора  $V_1$ , мы это сделаем.

Нам нужно получить график (рис. 5.2). Следует ответить на вопрос: как изменится положение уровней под влиянием магнитного поля? Сможем ли увидеть в эксперименте, если да, то при каких значениях напряженности магнитного поля.

На первый взгляд у нас есть все для расчетов, однако это не так, потому что про магнитное поле выяснено все: оно постоянное, однородное, по традиции направленное вдоль оси  $z$ , но этого не достаточно. Поскольку при заданном поле, можно выбрать векторный потенциал различными способами, например

$$\text{rot} \vec{V} = 0$$

Можно добавить к векторному потенциалу градиент любой функции, при этом магнитное поле не изменится.

Существует набор альтернатив:

$$\vec{A} = \frac{1}{2}((\vec{H} \times \vec{r})) \quad (5.8)$$

Далее подставляем (5.8) в первый член оператора  $V_1$ .

$$-\frac{e}{mc} \hat{p} \vec{A} = -\frac{e\hbar}{2mc} \vec{l} \vec{H} \quad (5.9)$$

Оказывается, что оба члена в операторе  $V_1$  содержат одинаковый множитель зависящий от параметров задачи, и содержит следующую констукцию:

$$V_1 = -\frac{e\hbar}{2mc} (\hat{l} + 2\hat{s}) \vec{H} \quad (5.10)$$

Когда строили решение задачи о взаимодействии с однородным электрическим полем (Рис. 5.1), мы посчитали характерные размеры атома, длины волны, сообразили, что даже в оптическом диапазоне атом маленький по сравнению с длиной волны, поэтому можно вести описание взаимодействия с неоднородным полем, считая его однородным

$$V_d \hat{E} = -\vec{d} \vec{E} \quad (\text{дипольное взаимодействие}). \quad (5.11)$$

Один оператор  $V_1$  устроен также и мы можем прочитать

$$-\frac{e\hbar}{2mc} (\hat{l} + 2\hat{s}),$$

как магнитный момент атома  $\vec{m}$ . Следовательно, сам оператор возмущения будет выглядеть, как

$$V_1 = -\vec{m} \vec{H} \quad (5.12)$$

В результате нашего выбора векторного потенциала и преобразование тривиального алгебраического, можно прийти к выводу, что поправка первого порядка будет определяться оператором, пропорциональным магнитному моменту атома, умноженному на напряжённость магнитного поля.

Величина коэффициента, входящая в  $-\frac{e\hbar}{2mc}$ , нам известна — *магнетон Бора* (Эрг/Га.)

$$\mu_B \sim 10^{-20}$$

Спин электрона направлен против поля, тогда магнитный момент положителен в состоянии лежит ниже по энергии и создает положительный вклад в намагниченность.

Если выбрать спектр и набор волновых функций так, как делали раньше, то оказывается, что функции даются числами  $n, m, l, s, z$ . Нужно указать три числа, характеризующие орбитальную часть волновой функции и одно число, характеризующее

проекцию момента. Поскольку оператор магнитного момента содержит  $l, s$  коммутирует с операторами  $l, s$ , момент сохраняется, спин сохраняется — это означает, что такие операторы могут быть одновременно приведены к диагональному виду — в этом базисе нет недиагональных матричных элементов.

Правильными волновыми функциями мультиплетов вырожденных уровней для операторов  $V$  называется такая линейная комбинация из этих функций, такой набор функций и составленных из функций базиса, для которого все недиагональные матричные элементы равны 0.

С помощью этого набора можно запустить теорию возмущений в первом приближении и она даст не нулевой результат.

$$E_{n,m,l,s,z}^{(1)} = \mu_B H (m + 2s_z) \quad (5.13)$$

Если состояние с орбитальным моментом  $l$ , то вырожденная с кратностью  $2l + 1$ , поскольку можно взять значение  $m = l, l - 1, l - 2$  и так далее до  $-l$ . У каждого из этих уровней будет ещё две возможности разного направления проекции спина и тогда будет кратность вырождения  $2 \times 2l + 1$ .

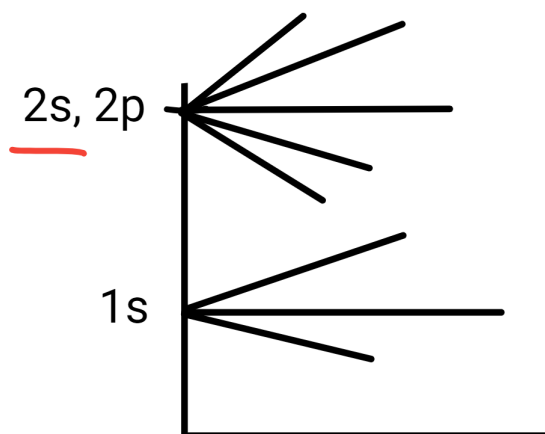


Рис. 5.3. Энергетические уровни

Если рассматривать атом водорода в основном состоянии, то в нижнем состоянии с учётом спина 2 уровня —  $l = 0$  то есть  $m = 0$ . Второе слагаемое может быть  $+1/-1$ . Для следующей комбинации  $2s, 2p$  есть возможность  $m = 2l + 1 = 3 \times 2 = 6$  — шестикратно вырожден уровень и еще один двукратно. Всего 8 уровней, которые расщепляются по линейному закону. (Рис. 5.3)

## Эффект Зеемана (эффект Пашена-Бака)

Аккуратность в терминологии. Изменение энергетических уровней ведет к изменению частот перехода, и эти изменения наблюдаются в эксперименте и носят свои имена. Чаще всего, изменение частоты излучения атома, помещённого в магнитное поле, называют эффектом Зеемана. Питер Зееман работал с  $Na$ , у натрия, как известно, самая примечательная черта в спектре наличие мощнейшей жёлтой линии и, он наблюдал поведение линии дублета в магнитном поля. Пришел к выводу, что в магнитном поле с напряженностью  $10^4$  Гаусс эти линии уширились на  $1/40$  расстояния между ними. В числах это  $\Delta\omega \times 10^{10}$  сек $^{-1}$ . Наша формула даёт для интервала между линиями  $2 \times 10^{-6} \mathcal{E}_\perp$  или в частотных единицах  $8,7 \times 10^{10}$ .

В видимом диапазоне отношение вызванного магнитным полем интервала между соседними под уровнями частоте излучения примерно  $2 \times 10^{-5}$ , то есть примерно предпоследний знак доступного наблюдения, примерно десятикратная ошибка. Дальнейшие исследования были проведены Томасом Престоном с полями напряженностью 25 и 50 кГа, то есть в 2,5 раз больше, и наблюдали сложную структуру излученных линий. Хотя порядок величины был почти как у нас. Если мы работаем в базисе, где квантовыми числами являются главное квантовое число (или радиальное), орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число и проекция спина, то для этого базиса имеет место точное вырождение набора уровней. Но построив правильные собственные функции, мы избавляемся от необходимости решать секулярное уравнение, то есть сразу видим поправки первого порядка.

## Релятивистские поправки

Тот факт, что у атома  $Na$  на месте есть яркий желтый дуплет, показывает, что раз мы видим две линии, по водородной теории на этом месте должна быть одна линия, то значит включились какие-то факторы, которые привели к маленькому расщеплению мультиплетов -это релятивистские поправки. Тот факт, что скорость электрона в атоме, в атоме водорода классической модели для основного состояния на уровне  $1/137$ , то мы знаем, что на уровне  $\alpha^2 \times 10^{-4}$ , у нас должны появляться поправки, связанные с изменением закона дисперсии зависимости энергии от импульса Энергии, у нас должны появляться члены, которые описывают взаимодействие спино-орбитальное, то есть взаимодействие моментов спинового и орбитального движения электрона, и всё это на уровне  $10^{-4}$  от атомной шкалы. Если не вдаваться в критический анализ, то можно рассудить так: если напряжённость магнитного поля очень маленькая, то уровни, которые возмущаются этим полем надо уже считать невырожденными между ними есть расщепления и, если мы хотим полностью и правильно написать структуру спектра, то нам надо взять секулярное уравнение:

$$\det |H + U + V - \lambda E| \quad (5.14)$$

$U$  - это релятивистские поправки,  $V$  - магнитное поле. Для начала нужно найти уровни с учетом тонкой структуры расщепления, а потом решить соответствующее секулярное уравнение. В некоторых случаях все упрощается, если число уровней

невелико 2-3 и так далее, но картина получается более сложная, мультиплеты могут содержать другое число уровней, их ширина может отличаться от ширины стандартного мультиплета числовым коэффициентом.

## Отличие эффекта Зеемана от эффекта Пашена-Бака

В современной теории принято тот эффект, который мы считали назвать эффектом Пашена - Бака — это сдвиг энергетических уровней атома магнитным полем в той области значения параметров, где можно пренебречь расщеплением уровней, связанным с тонкой структурой.

Если же напряжённость поля меньше, то нужно решать другую задачу. Если тонкая структура важна, то это и есть эффект Зеемана. Естественно дав 2 определения одному и тому уже по способу наблюдения и явлению, мы приходим к вопросу – где граница?

Границу можно попробовать найти из следующих условий:

$$U \sim \alpha^2 E_a \quad (5.15)$$

Если строить настоящую теорию, то там будет числовой префикс в виде маленькой дроби, так что следует поставить в формулу

$$U \sim \frac{1}{\#} \alpha^2 E_a, \quad (5.16)$$

подразумевая решётку, как некое число порядка нескольких единиц.

$V$  — это элемент первого порядка теории возмущений, в виде

$$V \sim \mu_B H \quad (5.17)$$

Они будут одного и того же значения, если магнитное поле будет

$$H \sim \frac{\alpha^2 E_a}{\# \mu_B} \sim \frac{10^{-4} \times 4 \times 10^{-11}}{\# \times 10^{-20}} \sim \frac{10^5 \times 4}{\#} \sim 10^4 \text{ Га.} \quad (5.18)$$

Ссылаясь на опыты Зеемана, у него было  $10^4$  Гаусс, а у Престона  $2,5 \times 10^4$  и  $5 \times 10^4$ . Они работали примерно в том диапазоне, где характерная величина тонкого расщепления и характерная величина матричного элемента из магнитного поля примерно равны друг другу. Это значит, что здесь наблюдался режим переходной от Зеемановского к Пашена-Баковскому. Чтобы проверить это, следует посмотреть при каких значениях работали Пашена-Бак: они работали с кислородом и поле у них было 32000 Га, так что для разных веществ константа  $\#$  оказывается различной, тем не менее наша оценка границы

$$H^* \sim 10^4 \text{ Га}$$



## Необходимость поправки второго порядка

Мы имеем член второго порядка по  $A$ . Написали формулу (5.7) — первоначально имело смысл такой же, как при расчёте эффекта Штарка. Если не найдем эффекта первого порядка, то будем считать поправку первого порядка по (5.7) маленькой оператору возмущений и посмотрим, будет ли его видно или нет. Наш результат получился такой: всегда есть линейное расщепление, порядок его величины такой, что в полях с напряженностью  $10^4$  Гаусс всё наблюдается.

Для чего нужна поправка  $V_2$ ? Нужна, когда поправка первого порядка нулевая.

В одноэлектронном атоме, нулевой в целом никогда не будет, всегда отыщется состояние, при котором будет линейный сдвиг энергетических уровней. Можно придумать ситуацию, при которой магнитные моменты двух электронов в сумме дадут 0.

Атом гелия — два электрона, по нашим примитивным теориям в низшем приближении можно считать, что каждый из электронов находится в состоянии  $1s$ , а вспоминая принцип Паули, который говорит, что четвёрка чисел описывает состояние электрона и не может в атоме быть двух электронов с полностью одинаковыми наборами квантовых чисел. Нам приходится признать, что у одного электрона будет квантовые числа: 1 — главное квантовое число, 0 — момент, 0 — проекции момента, спин вверх, а у второго 1,00 и спин вниз. Суммарно магнитное квантовое число равно 0. Суммарно спиновый момент равен 0. Вычисляем поправку первого порядка как сумму двух поправок одинаково разного знака получаем 0. Вывод такой: Если есть атом, у которого суммарный магнитный момент равен 0, то его отклик на магнитное поле будет описываться членом (5.7) имеющий 2 порядок по магнитному полю

## Вычисление отклика системы с нулевой поправкой первого порядка на магнитное поле и обсуждение результатов

Для вычисления следует подставить выражение для векторного потенциала можно сказать, что

$$\vec{A} = \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{H}\vec{r})^2 \quad (5.19)$$

Теперь можно взять угол между этими двумя векторами и проинтегрировать по углу, считая, что волновая функция сферически симметрична. Тогда появляется числовой множитель, следовательно, член будет иметь вид:

$$\frac{e^2}{12mc^2} H^2 r^2 \quad (5.20)$$



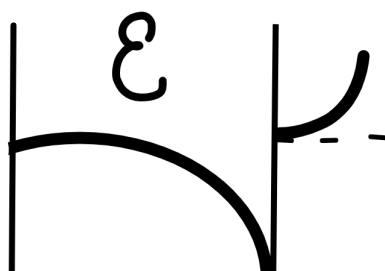


Рис. 5.4. Электрическое и магнитное поле, гелий

## Реакция энергии атома водорода на магнитное поле

Без всяких дальнейших расчетов мы получили результат: в то время, как воздействия электрического поля на атом водорода в основном состоянии, без собственных моментов, понижало его энергию пропорционально квадрату напряженности электрического поля (рис. 5.4), сейчас оказывается, что для атома гелия энергия от магнитного поля начинает повышаться.

Если понижение энергии означает, что у нас момент направлен вдоль величины поля  $mde$  направлены одинаково, их скалярное произведение положительно, дипольный момент на поле отрицательно, то сейчас в магнитном поле получается, что раз энергия растет, то это означает, что под воздействием магнитного поля возникает магнитный момент направленный в противоположную сторону. Восприимчивость магнитная нашего атома оказывается отрицательной — это называется демагнетизмом вещества. Здесь происходит вступление в очень сложную область: если магнитные моменты электронной оболочки не компенсируются, не выходят на 0, то возникает линейное расщепление, а если компенсируется, то квадратичная и имеющая демагнитный характер. Достаточно просто рассчитать самому, если иметь конкретно гелий.

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \sum \langle r^2 \rangle \quad (5.21)$$

Величина магнитной восприимчивости:

$$\lambda_m = \frac{e^2}{6mc^2} \sum \langle r^2 \rangle \quad (5.22)$$

Волновую функцию атома гелия мы знаем. Когда запускали теорию возмущений нулевой шаг был: предположили, что волновая функция каждого электрона такая же, как в атоме водорода  $e^{-r}$  (Рис.5.5). На следующем этапе решили, что её можно модифицировать, вставив сюда какой-то подгоночный параметры  $\beta$  (Рис.5.5) это теория возмущений полуторного порядка. Энергию ионизации такого атома рассчитали с погрешностью 17 процентов по отношению к экспериментальному значению.

Значит, теперь есть волновая функция, с помощью которой будем вычислять матричный элемент

$$\phi = \frac{1}{\pi} \beta^3 e^{-\beta(r_1+r_2)}, \quad (5.23)$$



Рис. 5.5. Возмущение полуторного порядка

где

$$\beta = Z - \frac{5}{16}$$

Если сосчитать простой интеграл степень на экспоненту, то получится

$$\lambda_m = -\frac{2^8}{36} \alpha^2 a_0^3 = -2.77 \times 10^{-30} \text{ см}^3 \quad (5.24)$$

При обсуждении задачи о поляризуемости атома однородным электрическим полем, выяснив быстро соображений размерности, что величина поляризуемости имеет размерность куба длины, и доведя расчёты для атома водорода до конца, быстро пришли к выводу, что физику этого явления можно рассматривать, как количество энергии, запасенной внутри того тела, которое подвергается поляризации. Вспомнив электродинамику сплошных сред, задачи о том, как ведёт себя металлический шар, проводящий шар во внешнем электрическом поле и тд., можно составить внутреннюю картину, что поляризуемость представляет собой объём атомной системы, на которую наложено внешнее поле. Сейчас мы проходим задачу по величине магнитной поляризуемости, где в магнитном случае, когда энергия системы повышается за счёт того, что выписанный оператор представляет собой квадрат оператора векторного потенциала и как бы его поле не было устроено, его среднее значение всегда будет не отрицательно. Это означает, что магнитный момент всегда направлен против магнитного поля.

Наш результат: магнитная восприимчивость - это также объём нашей системы зарядов, но буквенным префиксом  $\alpha^2$ . Это следствие того факта, что сила Лоренца, действующая на электроны, отличается от силы Кулона множителем  $VC$ , а он порядка  $\alpha$ . Возникающие в результате магнитный момент тоже содержит в себе множитель  $VC$ , что даёт второй множитель  $\alpha$ . Магнитная восприимчивость (диамагнитная восприимчивость) оказывается на 4 порядка меньше, чем электрическая. Это проясняет почему для наблюдения дефектов поведение диамагнетиков во внешнем поле нужно брать довольно сильные поля. Согласно справочнику: малярная магнитная восприимчивость гелия - это

$$M_{He} = -1.89 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\xi_m^{He,exp} &= -3.14 \times 10^{-30} \text{ см}^3 \\ \delta &\simeq 11\end{aligned}\tag{5.25}$$

Примерно на это мы рассчитывали. Погрешность потенциала ионизации, найденная нашей волновой функцией была 17% но и то же самое мы ждём для других величин. Несколько странно получилось то, что наш теоретический расчет 2.77 меньше экспериментального 3.14: Вариационный метод дает для энергии оценку сверху, а значит рисует атом как более рыхлый с более протяженной волновой функцией. Отсюда  $r^2$  в нашем приближённого расчете должно быть больше, и мы должны получить оценку сверху, а вышло не так. Следует обратить внимание на саму процедуру: получив числовую оценку, сравнив ее с экспериментом, вычислив относительную погрешность нужно сделать еще 2 вещи:

- 1) сравнить эту относительную погрешность с погрешностями других величин в той же модели. Если они не близки, если что-то получилось с точностью в 1%, а что-то в 30%, то надо серьёзно разбираться, вероятно мы очень сильно уклонились от точного описания системы.
- 2) надо понять с какой стороны наш результат отклоняется от экспериментального (в большую или меньшую сторону).

Мы решили две задачи об атоме водорода, в которых смогли найти законы поведения нижних уровней спектра в однородном электрическом и водородом магнитном поле, мы пользовались теорией возмущений, непреодолимых проблем не возникало. Всё сводилось к вычислению небольшого числа интегралов от степенных функции умноженных на экспоненты. По мере перехода к более высоким уровням, рос объем пакета вырожденных уровней надо было решать секулярное уравнение высокой степени, где нужно считать много коэффициентов и само уравнение тоже, но в итоге мы могли в этом направлении двигаться.

## Возвращение к вариационному методу. Метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО)

Мы начинали движение в сторону приближенных методов с вариационного метода. Этот метод работает в любых условиях и в отсутствие разделения переменных, где у нас никаких других реалистических методов нет. Эффективность получалась высокой из-за того, что чувствовали вид формулы пробной функции и подбирали простую для расчета с теми же свойствами: четная, симметричная, быстро спадает по краям. В итоге без всяких заделов получали процентную точность. Есть два очень больших класса случаев, которые позволяют нам использовать вариант вариационного метода.

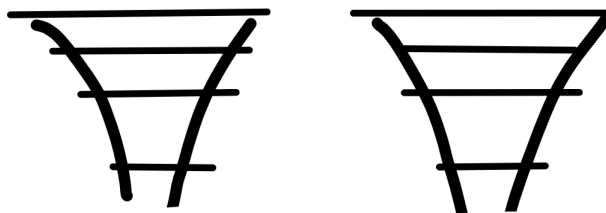


Рис. 5.6. Атомы

Когда понадобилось модифицировать теорию возмущений для вырожденных состояний, было сказано, что всегда есть вырождение по квантовым числам, от которых энергия не зависит. Вторым и очень мощным источником вырождения является идентичность элементарных частиц. Если есть два атома, то уровни энергии в этих атомах в точности совпадают. (Рис. 5.6) Если расстояние между этими атомами достаточно велико, то эти уровни совпадают с очень высокой точностью.

Вспоминая задачи, где рассматривались две дельта-ямы, мы видели, что на больших расстояниях уровни чуть-чуть сдвигаются, но расстояние между ними является экспоненциально маленькой величиной, так что в основном важно вырождение.

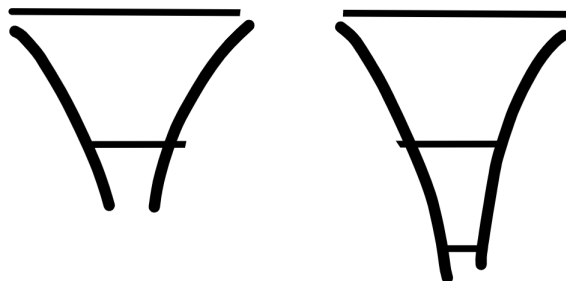


Рис. 5.7. Атомы

Вторая постановка. Оказывается, что целочисленность некоторых констант влечёт вырождение. Пусть есть атом водорода и пусть есть атом гелия (Рис. 5.7). Нижний уровень будет лежать в 4 раза ниже, но следующий уровень будет лежать там, где у водорода основной. (Уровень для гелия с  $n = 2$  будет лежать там же, где уровень водорода с  $n = 1$ .)

Это означает, что если рассматривать систему, в которой есть две частицы: ядро водорода и ядро гелия с  $\alpha$  частицей, то в нулевом приближении имеется система, у которой вырождены уровни.

Идея заключается в следующем: Если ямы одинаковые, то и волновые функции в них должны быть одинаковы или, по крайней мере, очень похожи друг на друга (в

некотором приближении можно считать одинаковыми) Если есть система, состоящая из очень большого числа одинаковых атомов, можно начинать описывать систему, считая что каждый атом есть потенциальная яма, в этой потенциальной яме сидит электрон, который описывается волновой функцией, одинаковый для всех потенциальных ям.

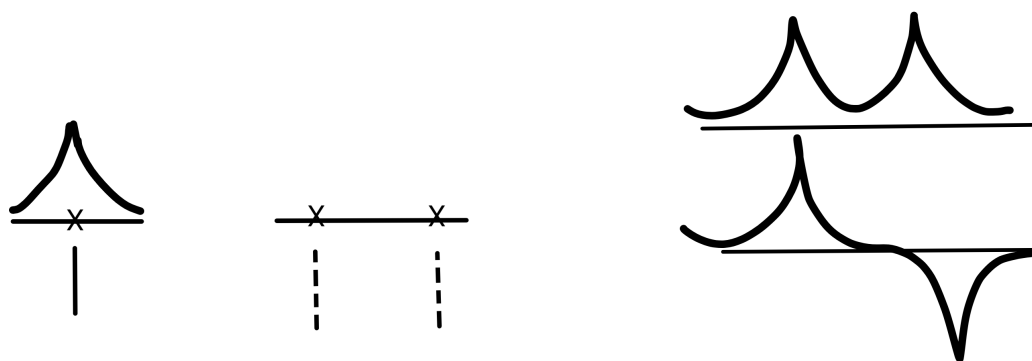


Рис. 5.8. Дельта-ямы и волновые функции

Когда мы работали с моделью «дельта-ямы», а потом надстроили над ней модель двукратной «дельта-ямы», получилось, что если в одной дельта яме волновая функция (рис. 5.8), при появлении двух «дельта-ям» одинаковых, это принципиально, были волновые функции (рис. 5.8). Они были составлены из кусков в соответствующих волновой функции в одиночной «дельта-яме».

Развитие той же самой идеи, но под эгидой вариационного метода:

Если гамильтониан представляет собой кинетическую энергию сумму потенциальных энергий одинаковых ям:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_i \hat{U}_i \quad (5.26)$$



Рис. 5.9. Яма

Мы можем решать задачу для одной частицы с Гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \hat{T} + \hat{U} \\ \hat{h}\psi &= E\psi \quad (\text{рис. 5.9}) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Для модели многих ям, можно начинать искать волновую функцию в виде линейной комбинации:

$$\psi = \sum a_i \phi_i(x), \quad (5.28)$$

где  $\phi_i(x)$  — это волновая функция частицы в одной яме, выбрана с таким началом отсчета координаты, которые соответствуют реальному пространственному положению ( $i$ ) ямы. (см. с двумя ямами).

Тогда так же как и при выводе секулярного уравнения можно для получения коэффициентов  $a_i$  подставить интересующую волновую функцию  $\psi$  в уравнение Шрёдингера.

$$\sum (H_{ij} - ES_{ij}) a_j = 0$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j dx$$

Если индекс  $i = j$ , тогда обе волновых функции одинаковые соответствуют яме, локализованной на узле  $i$ . Тогда в Гамильтониане есть оператор  $T + i$ -тая яма. Все остальные можно рассматривать как малосущественные поправки, поскольку волновая функция сидит на  $i$ -той яме, а все остальные потенциалы далеко.

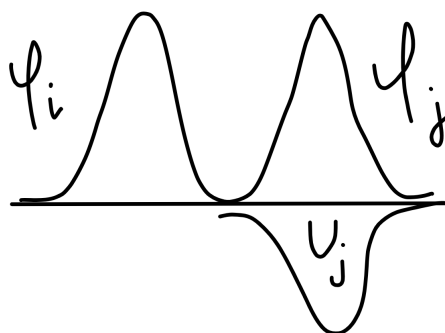


Рис. 5.10. Ямы

В результате, можно приближенно записать соотношение: основной вклад в этот матричный элемент даст выражение, в котором потенциал будет сосредоточен на одной из ям, которые сюда входят:

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j dx \simeq \int \phi_i U_j \phi_j dx \quad (\text{рис. 5.10}) \quad (5.29)$$

Вне диагоналей матрицы, которые сюда входят, стоят матричные элементы, представляющие собой такие выражения. Они называются *интегралы перехода* — *transfer integrals*:

$$\int \phi_i U_j \phi_j dx$$

Если взять оставшуюся часть с  $S_{ij}$ , то здесь будут стоять выражения типа:

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dx \quad (5.30)$$

Если  $i = j$ , то это единица. Но, если  $i \neq j$ , то это маленькое число, поскольку функции расположены на разных центрах. Такая величина (5.30) называется интеграл перекрытия - overlap integral.

Если ли потребовать совместности системы уравнений, которая выписана для коэффициентов  $a_j$ , то нам понадобится потребовать равенство 0 определителя

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (5.31)$$

Оно даёт уравнение  $n$ -ой степени, собственные значения которого дадут приближённое значение собственных значений уравнения Шредингера для полной системы. Если рассматривать модель, где интеграл перекрытия двух функций равняется 0, а это так, в случае если работаем с вырожденными уровнями, то секулярное уравнение которого вместо  $S_{ij}$  стоят единицы. Получается, что мы возвращаемся к теории возмущений для вырожденных уровней.

Сославшись на вариационный метод и догадавшись взять пробную функцию в виде линейных комбинаций функций на разных состояний, в результате получится метод, который не сложнее теории возмущений для вырожденного уровня.

Это приближение вошло в квантовую теорию в момент её становления. Родился в теории молекулярных спектров (рассмотрим молекулу как два ядра, каждое из которых рождает потенциальную яму и какое то количество электронов, которые по этим ямам разбросаны. 2ядра - 2 ямы, см. задачи о двух «дельта-ямах».

Представить себе, что волновая функция такой системы будет линейной комбинацией волновых функций частицы в левой и в правой яме совсем нетрудно. Вот под этим названием такой метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО - LCAO) появился в результате усилий Гайтлера-Лондона в 1927 году. Он был использован ими для расчета свойств молекулярного иона и молекулы водорода и был первым шагом к описанию свойств молекулярных систем, для которых старая квантовая теория ничего предложить не могла, потому что она была основана на философии периодического движения системы.

В 1929 году та же схема была предложена Феликсом Блохом, как основа расчета спектров кристаллов, в первую очередь с наклоном на свойства металлов. Кристаллы — это периодическая система, в которой порядком Авогадро атомов образуют потенциальные ямы. Как описать волновую функцию такой системы? Если имеется много ям, то мы можем сказать, что волновую функцию будем искать в виде комбинации (5.28) функций. Такое приближение оправдано тогда, когда можем считать, что электрон сильно связан в одном атоме и имеет лишь небольшую вероятность перейти на соседний - отсюда название «Методы или приближение сильной связи - tight binding». Сильная связь (ТВ) - Bloch 1929 год.

## Вывод

Следующий шаг заключается в следующем: мы хотим попробовать решить 3-х частичные задачи, одну с атомом гелия мы попробовали кое-что получилось, но мы

начали с идеи, в которой у нас два электрона не взаимодействуют между собой, а потом рисовали какие-то поправки. Для молекулы или молекулярного иона гелия два протона - один электрон не подходит, потому что, прежде всего, мы не знаем, где расположены эти ионы. Они могут быть близко расположены или на большом расстоянии. Нужно понять, как изменение расстояния между ядрами скажется на спектре. С этой целью возьмем метод производной от вариационного метода, метод линейных комбинаций и атомных орбиталей и решим соответствующую задачу и посмотрим как это монтируется экспериментом.





## Лекция 6. Приближение сильной связи

### Повторение материала прошлых лекций

Мы находимся в центре программы изучения приближенных методов, позволяющих определить с разумной количественной точностью собственные значения энергии для таких систем, для которых разделение переменных или представляет собой проблему или невозможно, а с другой стороны, модели внушают надежду на интегрируемость, в том смысле, что допускают какое-то хорошее описание реальности.

У нас есть в активе вариационный метод из пробных задач. Мы узнали, что при разумном выборе пробной функции, которая похожа на волновую функцию основного состояния, можем оценить энергию основного состояния с процентной точностью.

$$EM \leftarrow \mathcal{E} \simeq \phi_0 \quad (6.1)$$



Рис. 6.1. Функция, похожая на волновую функцию основного состояния

Во многих случаях, это удовлетворительно для ответов на какие-то физические вопросы. Точность экспериментальных данных редко превышает несколько процентов, а с другой стороны, открывает дорогу к последующему уточнению и дает веру в то, что наши модели, построенные по правилам соответствия, наши модели, которые из классической теории систем заряженных частиц делают квантовые модели, обладают очень высокой точностью и позволяют учесть тончайшие эффекты, создавая по существу корпус фундаментальной физики, которые мы только знаем. Квантовая теория — это единственная фундаментальная теория, которая у нас есть.

Мы видели, что философия использования теории возмущений в случае, когда у нас не вырожденные уровни и в случае, когда у нас вырожденные уровни, имеет разную философию, тем не менее эти философии перекрываются. ТВ - невариационная

$$E^{(1)}, |n^{(1)}\rangle, E^{(2)}$$

ТВ - вариационная

$$\det |\hat{H}_0 + \hat{V} - \lambda \hat{I}| = 0$$

Если есть возможность произвольно выбирать волновые функции вырожденного состояния, то их надо выбрать определенным образом, который исключит опасные

члены из выражений для поправок теории возмущений первого порядка к волновой функции и второго порядка к энергии. Тогда поправки первого порядка, найденные с этими функциями, будут хорошо соответствовать численному решению или эксперименту.

Вырождение - это отражение того факта, что наш мир построен из, во-первых, довольно простого континуума «пространства-времени» однородного изотропного, без выделенных точек и, во-вторых, наполнен наборами идентичных между собой частиц. В настоящее время сами по себе абсолютные значения заряда и массы стабильных элементарных частиц электрона и протона известны с точностью 8,9 знаков.

Однако есть экспериментальные доказательства того, что заряды электрона и протона равны друг другу уже имеет точностью около 20 знаков. Как только мы начинаем смотреть с точки зрения квантовой механики на тот факт, что мир пред-

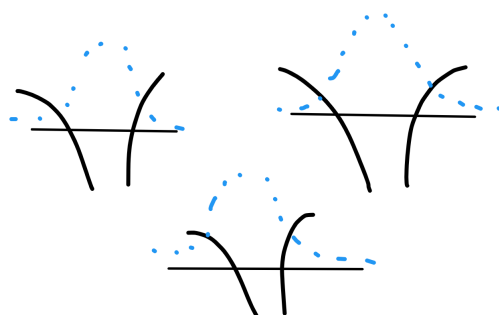


Рис. 6.2. Система одинаковых атомов с вырожденными уровнями

ставляет собой систему одинаковых атомов, у нас сразу срабатывает переключатель, который говорит. Любая система, содержащая несколько одинаковых атомов, должна рассматриваться, как система с вырожденными уровнями.

Если это система достаточно разрежена, разнесена в пространстве, то в нулевом приближении можно рассматривать ее как набор изолированных невзаимодействующих систем. Нулевое состояние — это 3 ямы: состояние электрон в первой яме, электрон во второй яме, электрон в третьей яме. Три функции базиса, соответствующие вырожденному состоянию. Энергии всех трёх могут в точности совпадать, но это будет нулевая ступень.

Если волновая функция представляет собой линейную комбинацию (рис. 6.2) вот этих функций базиса, то также, как при использовании теории возмущений для вырожденного уровня, мы ищем решение в форме линейной комбинации нескольких функций, отвечающих одному и тому же значению. Скорее всего получится пробная функция очень похожая на волновую функцию основного состояния.

У нас есть в активе пример, (рис. 6.3) когда брали дельта-яму, рисовали её волновую функцию, а потом переходили к задаче о двух дельта-ямах и выясняли, что в этом случае волновые функции очень хорошо аппроксимируются выражением полусуммы и полуразности волновых функций на двух узлах.

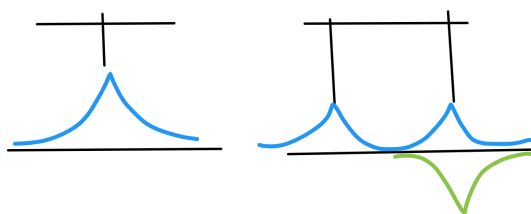


Рис. 6.3. Задача о двух дельта-ямах

Это то что рекомендует теория возмущений для вырожденного случая. Взяв комбинацию функций базиса, если всего две ямы, увидим, что собственные функции будут соответствовать сумме и разности двух одинаковых волновых функций. Про это мы давно уже информированны расчётами с прямой диагонализацией для двух-уровневых систем.

Если же мы хотим пойти дальше, то нас будет интересовать вопрос: какой ширины будет пачка уровней, которая возникнет в результате взаимодействия электронов в одной яме с потенциалами другой ямы. Если ям немного, то это те модели, которые используются для описания молекул. Нужно найти как зависят энергия системы от расстояния между центрами атомов.

Ту же самую задачу можно повторить, если много атомов. Например, мы знаем, что очень многие вещества конденсируются в форме кристаллов, то есть каждый атом находится в одном и том же окружении, например, в узлах кубической решетки.

Как будет меняться энергетический спектр, если будет меняться расстояние между ядрами атомов? Затем можно поставить вопрос: при каком расстоянии между ядрами атомов вся эта система (атомы + ядра + электроны) будет иметь наименьшую энергию? Полученный результат можно сравнивать с теми данными, что намерили экспериментаторы.

Видно две мощных программы: одна для небольшого числа узлов, другая для очень большого числа узлов, но зато с высокой симметрией — это те задачи, которые можно попробовать решить методом с двойным названием:

Для молекул называется: «Метод линейной комбинацией атомных орбиталей». Для систем с большим числом атомов называется: «Приближение сильной связи в теории твердого тела».

Вся идея сводится к тому, что волновая функция ищется, как линейная комбинация волновых функций локализованных на одном из атомных узлов.

$$\psi = \sum a_j \phi_j \quad (\text{рис. 6.4}) \quad (6.2)$$

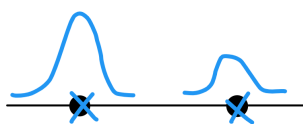


Рис. 6.4. Две потенциальные ямы

Если ограничиться самой простейшей моделью, когда у нас две потенциальных ямы, то получится система:

$$a_1(H_{1,1} - ES_{1,1}) + a_2(H_{1,2} - ES_{1,2}) = 0, \quad (6.3)$$

где  $E$ . — это энергия, которую мы ищем.  $H_{1,1}$  - диагональный матричный элемент.

$$H_{jj} = \langle T + U_1 + U_2 \rangle_j$$

$S_{1,1}$  — это интеграл перекрытия. Это функция, которая представляет собой интеграл (рис. 6.5)

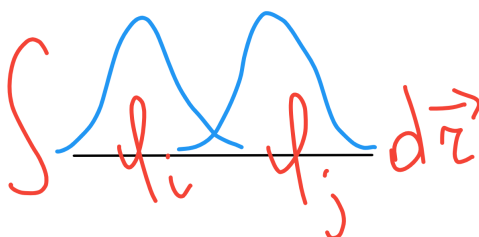


Рис. 6.5. Интеграл перекрытия

Если взять  $S_{1,1}$ , то следует взять интеграл от квадрата волновой функции на одиночном узле — это просто 1. Величина  $S_{1,2}$  — это интеграл от двух разных функций. это маленькая величина равная  $\ll 1$

$H_{1,2}$  - это интеграл, в котором стоит «интеграл перехода»:

$$\int \phi_1 U_2 \phi_2 d\vec{r}$$

Ясно, что это величина мала: « $H_{1,2} \ll H_{1,1}$ » Если хорошее нулевое приближение, то будут частица на левой яме и частица на правой яме, а всё остальное должно сойтись.

Второе уравнение с переменными индексами:

$$a_2(H_{2,1} - ES_{2,1}) + a_1(H_{2,2} - ES_{2,2}) = 0 \quad (6.4)$$

Для того, чтобы эти уравнения были совместны, определитель должен обращаться в 0. Мы должны потребовать выполнение равенства детерминант.

$$(H_{1,1} = H_{2,2} = H, S_{1,1} = 1, H_{1,2} = V_{1,2})$$

$$\det \begin{vmatrix} H - E & V_{1,2} - ES_{1,2} \\ V_{1,2} - ES_{1,2} & H - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.5)$$

$$(H - E)^2 = (V_{1,2} - ES_{1,2})^2 \quad (6.6)$$

$$E = \frac{H \pm V_{1,2}}{1 \pm S_{1,2}} \quad (6.7)$$

Если рассматривать задачу о стационарных состояниях частицы, находящейся в потенциале двух достаточно далёких ям, таких, что для одной ямы известны уровень энергии и вид волновой функции, то в системе из двух таких ям получатся два связанных состояния. Если ямы бесконечно далеки, если интеграл перекрытия равен 0, то в знаменателе стоит 0.

Крутя ручку параметра  $V$ , получается неоднократно появляющиеся картины, которые говорят (рис. 6.6) для двукратно вырожденного уровня при воздействии возмущения с недиагональным матричным элементом уровни расходятся по линейному закону пропорционально величине возмущения.

Такой результат впервые получили, как только научились писать матрицы квантовых операторов и решили задачу, в которой было два невырожденных уровня. Затем сделали предельные переходы и убедились, если возмущение мало по сравнению с расщеплением – квадратичный закон отталкивания, если расщепление мало, то будет линейный закон отталкивания. В результате мы стыковали два разным метода.

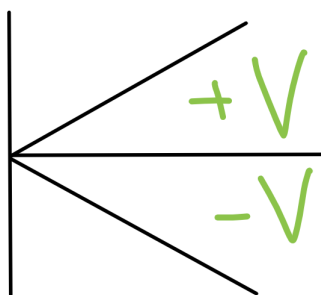


Рис. 6.6. Расщепление уровней

Что касается структуры числителя и знаменателя: если раздвинуть две ямы, оператор возмущения будет давать всё меньше и меньше матричный элемент и, в конце концов, эти уровни станут близки к вырожденному.

## Конкретизация рабочей модели (молекулярный ион водорода), важные экспериментальные значения

Модель: два протона и один электрон (рис. 6.7). Если не думать, то можно начать писать выражение по правилам классической механики: кинетическая энергия

первого фотона + кинетическая энергия 2 протона + кинетическая энергия электрона + потенциальная энергия взаимодействия первого с электроном, первого со вторым, второго с электроном — три таких члена. Перед нами будет девятимерное уравнение и никаких идей, как его решать. Однако, нас интересует решение, которое будет близко к задаче, где есть два фиксированных в пространстве протона, с расстоянием между ними  $r$ , вокруг каждого протона будет кулоновская потенциальная яма. Следовательно, можно написать волновую функцию, которая будет комбинацией: протон сидит в левой яме ( $e^{-|\vec{r}\vec{r}_1|}$ ) или протон сидит в правой яме ( $e^{-|\vec{r}\vec{r}_2|}$ ). Решение будет даваться функциями вида  $\simeq \frac{\pm}{\sqrt{2}}$ .

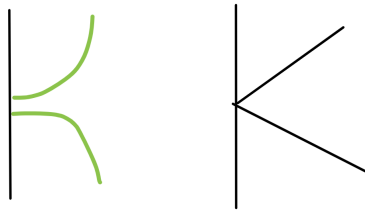


Рис. 6.7. Если возмущение мало по сравнению с расщеплением (слева) и если расщепление мало (справа)

Для того, чтобы использовать полученный результат, нужно вычислить 3 величины:

- 1) энергию частицы в первой яме вместе с возмущением первого порядка теории возмущений от второй ямы - это будет величина  $H$ .

$$H = -\frac{1}{2}$$

Если вторая яма есть, то нужно дописать

$$\int \frac{1}{r_2} \phi_0^2(r_1) dr,$$

где  $\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-1}$

- 2)

$$V = \int \phi_i U_j \phi_j d\vec{r}$$

- 3)

$$\int \phi_i \phi_j d\vec{r}$$

Два варианта: если исходить из данных наклонов, то можно сосчитать для каждого значения параметра  $R$  соответствующие интегралы и построить табличку или график. Либо сделать определённую замену переменных (вместо декартовых

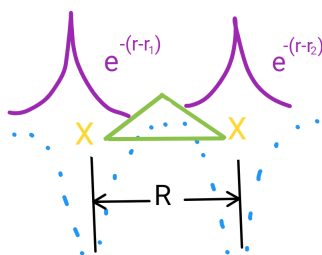


Рис. 6.8. Модель, где 2 протона закреплены на расстоянии  $R$  и находятся в ямах

координат  $x, y, z$  или вместо полярных координат  $R, \theta, \phi$ ) и использовать эллипсоидальные координаты, (рис. 6.8) когда одной из координат служит сумма расстояний точки до двух фиксированных центров, другой координаты разность, а третий угол  $\phi$  поворота вокруг оси симметрии.

$$H = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R}(1+R)e^{-2R} \quad (6.8)$$

$$H = -\frac{1}{2}$$

— это энергия частицы в первой яме в отсутствие второй.

$$\frac{1}{R}(1+R)e^{-2R}$$

— это добавок к энергии частицы, связанный с присутствием второй ямы.

$$V_{1,2} = S_{1,2} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{2} \right) - (1+R)e^{-R} \quad (6.9)$$

$$S_{1,2} = \left( 1 + R + \frac{1}{3}R^2 \right) e^{-R} \quad (6.10)$$

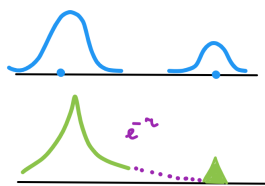


Рис. 6.9. Ямы с экспоненциальными волновыми функциями

Волновая функция, что в левой, что в правой яме убывает по экспоненте. Если делать большое расстояние между ямами, то (рис. 6.9) интеграл оставляет экспоненциальный хвост  $e^{-R}$ , (ссылка на график) на графике появляется зубчик, который дает префактор этому выражению. Ожидается, что как диагональная поправка, так и интеграл перекрытия, так и недиагональный матричный элемент, будут убывать на больших расстояниях экспоненциально.

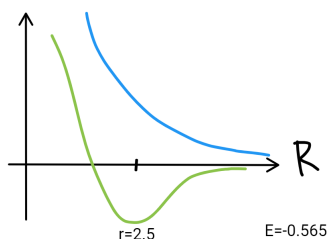


Рис. 6.10. Зависимость энергии от расстояния между двумя протонами

Заботиться о корректности выполняемых нами приближений нужно только тогда, когда отсутствуют экспериментальные данные.

Зависимость энергии от расстояния между двумя протонами имеет следующий вид (рис. 6.10) Есть симметричный термин, в котором стоит знак минус, который описывает низколежащее состояние и качественный вид его (рис. 6.10), при этом минимальное расстояние соответствует  $r = 2,5$  атомным единицам, а энергия  $-0,565$ .

Выводы:

- 1) У системы, в которой один электрон сидит в одной яме, а второй уехал на бесконечность энергия будет равна  $-\frac{1}{2}$ , то есть система, которая представляет собой развалившийся объект на две части (протон и атом водорода), будет иметь энергию  $-0,5$ , а у нас получилось  $-0,565$ . Следовательно, энергия ниже, чем энергия развалившейся системы. Результат состоит в том, что у молекулярного иона водорода система из двух протонов и одного электрона существует в связанном состоянии.
- 2) Верхняя кривая антисимметричный терм (рис. 6.10) Ни при каких значениях эта энергия не бывает отрицательной, следовательно, в нашем расчёте только одно связанное состояние существует (только состояние симметричного термина)

Перед нами задача трех терм. Мы смогли далеко продвинуться за счёт использования малого параметра

$$\zeta = \frac{m_e}{m_p}$$

— это величина, которая пишется как  $\frac{1}{1836} \ll 1$  Вспоминаем результат из теории

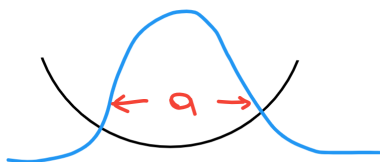


Рис. 6.11. Частица находится в потенциале гармонического осциллятора

гармонического осциллятора. Этот результат говорит, что если частица находится в



потенциале гармонического осциллятора в основном состоянии, то ширина пространственной области есть

$$a \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}$$

Следовательно, если масса частицы возрастает, то волновая функция в пространстве сжимается. Мы предполагаем, что каждый протон может быть рассмотрен, как локализованная в пространстве частица. Это значит, что протон является частицей с бесконечно большой массой (1836). Теперь, закончив нулевой этап, можно сказать, что в низшем приближении протоны имеют нулевую ширину области локализации. Следующий этап заключается в вопросе: как будут двигаться протоны в потенциале (рис. 6.10)

Мы знаем, что в низшем приближении можно нарисовать потенциал гармонического осциллятора и решить задачу о движении. Получится эквидистантный колебательный спектр и с помощью найденных значений получим частоту, соответствующего колебательного движения и энергию, которая нужна, чтобы разорвать эту систему на две части. Используя те числа, которые входят в выражении для  $\hbar, V, S$  и численно отыскивая минимум, можно получить такой набор:

величина	полученное значение	$\delta_1$	$\rho$	$\delta_2$	Exp
$\rho_0$	2,50	25%	<b>2,00</b>	<b>0,5%</b>	1,99
D	0,062	36%	<b>0,0956</b>	<b>2%</b>	0,0974
$\omega$	$7,8 \times 10^{-3}$	25%	<b>0,0147</b>	<b>40%</b>	0,0105

Таблица 6.1. Набор

В 1926 году выходит работа Шрёдингера, в которой он пишет общее выражение для уравнения, определяющего собственные значения, приводящее к энергетическому спектру. Эти уравнения Шрёдингер начинает решать методом разделения переменных. В последующей работе он задумывается как действовать, если не удастся провести разделение переменных, если он формулирует аппарат, который известен, как теория возмущений Рэлея-Шрёдингера. Сколько времени должно пройти, чтобы развить новую философию вариационного метода, метода линейных комбинаций атомных орбиталей, метода, включающего в себя теорию возмущений для вырожденного случая и довести расчеты до конца.

1927 году были опубликованы работы Гайтлера Лондона по теории молекулы водорода и работа Бора по теории молекулярного иона водорода. Здесь же появились работы, которые давали расчёты простейших случаев для эффекта Штарка и эффекта Зеемана, то есть времени на создание теоретического аппарата не понадобилось. В своей работе Бор получил значения ( $\rho, \delta_2$ ) (Таблица 6.1)

В самой первой работе Бора расчеты были проведены с точностью порядка 1%, с точностью, которая на 1,5 порядка лучше наших.

Нам известен способ вычисления частоты колебаний в конструкции в молекулярном ионе:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{d^2U}{dR^2}} \quad (6.11)$$

Если мы используем наши результаты и сделаем это численно, то в атомной системе единиц получится  $\omega = 7,8 \times 10^{-3}$ .  $\omega_a \sim 4 \times 10^{16}$  — ультрафиолетовой диапазон,  $\omega_k \sim 10^{14}$  это инфракрасный диапазон.

Теперь возьмем массу  $m = \frac{1836}{2}$  и тогда для величины

$$a = \sqrt{\frac{\hbar = 1}{m = 918 \times 7,8 \times 10^{-3}}} = 0,37 \times a_0$$

Мы работаем с нулевым приближением, протон бесконечно тяжёлый локализован в точке, делаем расчёт теории колебаний и приходим к выводу, что протон локализован в области, которая примерно в 3 раза меньше Боровского радиуса. Оказывается, что атом колеблется так, что амплитуда его колебаний составляет  $\frac{1}{3}$  — это небольшое число. Параметр, который мы считали малым, оказался примерно  $\frac{1}{3}$ . Значит, у нас и ошибки должны быть такого же порядка (Таблица 6.1) (погрешности для радиуса равновесия, потенциала ионизации и для чистоты).

Получили метод, который широко используется в теории молекул, этот метод называется адиабатическим приближением или приближением методом Борна - Оппенгеймера. Основная идея состоит в том, чтобы рассмотреть в низшее приближение как систему точечных тяжелых частиц, среди которых движутся лёгкие электроны, а потом уточнить это решение допустив, что тяжёлые частицы движутся в системе, где существует зависящий от расстояния потенциал, которым взаимодействуют между собой протоны.

## Адиабатическое приближение (метод Борна - Оппенгеймера)

Теперь можно поставить какую-нибудь линию перехода к нашим задачам, которые ставили в теории частиц в центральном поле. Понятно, что была задача об атоме водорода и был потенциал  $U_r$  (Кулоновский) и было ясно с чем мы всё это будем связывать. Но кроме этого, мы поставили задачу о потенциалах такого вида, у которых есть определённые глубина и ширина.

### Смысл постановки задачи

Для чего мы это делали? С помощью теоретических приближённых методов можно ставить задачи, при которых двухатомная молекула — это система двух тяжелых частиц, взаимодействующих с потенциалом, характеристики которого могут быть найдены.

Эти характеристики имеют совершенно определенный порядок величины, поскольку частота содержит корневую зависимость от массы, тогда окажется, что соответствующие колебательные частоты будут иметь порядок

$$\omega_V \sim \frac{1}{\sqrt{B}} \omega_a,$$

а вращательные частоты, которые соответствуют переходам между состояниями с разными значениями момента, будут иметь величину

$$\omega_r \sim \frac{1}{B} \omega_a$$

Величина Боровского параметра для молекулярных потенциалов  $B = 10^3 \dots 10^4$ . Причина того, что эта величина такая большая состоит в том, что

$$B \sim \frac{1}{\zeta}$$

Молекулы квазиклассичны, потому что протоны тяжёлые.

## Эффект электростатического притяжения протона к атому водорода и вычисление соответствующей поправки

Цитирование фрагмента Фейнмоновской лекции по физике, том 8, глава 8. В лекции он рассматривает модель молекулярного иона водорода и говорит следующее: «Наконец для полноты следует заметить, что в одноэлектронной системе с двумя протонами есть еще один эффект, который тоже приводит к зависимости энергии от  $R$ . Мы пока им пренебрегали, поскольку он обычно не очень важен, за исключением как раз тех больших расстояний, на которых энергия обменного члена  $a$  убывает экспоненциально до очень малых величин. Новый эффект, о котором мы говорим, это электростатическое притяжение протона к атому водорода, возникающее по той же причине, по какой любой заряженный предмет притягивает к себе не заряженный.

Голый протон создаёт электрическое поле  $\vec{E}$ , изменяющееся, как  $\frac{1}{R^2}$  возле нейтрального атома водорода. Атом становится поляризованным, приобретая наведенный дипольный момент  $\mu$ , пропорциональный  $\vec{E}$ . Энергия диполя есть

$$\mu \vec{E} \approx \frac{1}{R^4}$$

Значит, в выражении для энергии системы существует член, убывающий как четвёртая степень расстояния, это поправка к  $\vec{E}_0$ . Эта энергия спадает с расстоянием медленнее, чем сдвиг  $a$ . На каких-то больших расстояниях  $R$ , член с  $R^4$  становится важнейшим, определяющим изменение энергии с  $R$  и потому единственной оставшейся силой. Заметьте, что электростатический член для обоих базисных состояний имеет один знак, раз сила притягивает, то энергия отрицательна, а потому и для обоих стационарных состояний его знак один и тот же, в то время как член электронного обмена  $a$  для двух стационарных состояний даёт разные знаки.»

Нам это в тему, потому что мы сравнительно недавно занимались вопросом о том, чтобы рассчитать величину поляризуемости атома водорода во внешнем однородном электрическом поле, а это как раз и есть то самое, что определяет электростатическую асимптотику. Это был результат второго порядка теории возмущений. Он содержал поправку первого порядка к волновой функции, которая включала в себя экспоненциально убывающий множитель, некую зависящую от симметрии поля компоненту

$$R \cos \theta = z,$$

во всяком случае, она получалась в приближении, которое отличается от того с которым мы работали.

Мы сейчас работали с приближением : есть экспоненциальная функции в левой яме, есть экспоненциальная функция в правой яме и комбинация +/- . Никакой асимптотики на больших расстояниях не получается. Это ответ на вопрос почему мы не получили никаких поправок, про которые говорит Фейнман.

Можно вычислить эту поправку совершенно элементарно — это будет член, который пропорционален

$$\chi \frac{E^2}{2},$$

где

$$E = \frac{1}{r^2}$$

— закон Кулона.

Поляризуемость  $\frac{9}{2}$ , результат Дальгарно-Льюиса + у нас ещё есть две оценки сверху и снизу  $\sim 3$  и  $\sim 5$  так, что мы сами знаем, что 4,5. И на конец коэффициент  $\frac{1}{2}$ . Итого, на больших расстояниях

$$U = -\frac{9}{4R^4},$$

это то, что мы добавили. Если разложить для больших  $R$  мы поймем, что у нас стоит

$$U = \mp e^{-R} \left( \frac{2R}{3} - \frac{1}{R} \right) - \frac{9}{4R^4} \quad (6.12)$$

Если мы посмотрим на кривую (ссылка на график) к ней добавляется полосочка очень маленькая, но убывающая медленно, и потому на больших расстояниях верхняя кривая поведет себя (рис. 6.10) вниз, а потом горизонтально. Возникнет мешочек, расположенный довольно далеко. Если сделать расчёт из (6.12) то окажется, что минимум будет находиться при значении 12 атомных единиц, а глубину он будет иметь  $6 \times 10^{-5}$ .

## Результат учета эффекта. Поведение потенциала на больших расстояниях

То, что описал Фейнман говорит, что у молекулярного иона водорода есть много, около 30 связанных колебательных состояний на малых расстояниях, и может быть, есть связанное состояние, при котором размер системы огромен, а энергия связи ничтожна.

### Расчет характеристик новых состояний

Когда появился новый потенциал мы первым делом должны проверить его Борновский параметр:

$$B = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2} \quad (6.13)$$

Логика такая: если  $B \gg 1$  есть связанное состояние, если  $B < 1$  - нет связанных состояний, при  $B \sim 1$  - неизвестно.

$m$  — это половина протонной массы,  $2m = 1836$  Величина  $U_0 = 6 \times 10^{-5}$  Величина  $a$  ширина ямы — следует взять потенциал

$$\mp e^{-R} \left( \frac{2R}{3} - \frac{1}{R} \right) - \frac{9}{4R^4},$$

найти минимум и найти чему будет равна ширина области, где будет слева пол глубины потенциала и справа пол глубины потенциала. Оказывается, что это 6 Борновских радиусов, следовательно

$$B = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2} = 1836 \times 6 \cdot 10^{-5} \times 36 \simeq 4 \quad (6.14)$$

Оказывается, что Борновский параметр в этом случае примерно равен 4 (промежуточную область  $-B \sim 1$ ). Есть потенциал известной формы с Борновским параметром порядка 1, на тот случай, когда актуально выяснить, есть ли хоть одно связанное состояние. Есть не очень надёжное, но простое средство для решения вопроса.

Волновая функция это набор сведений о системе (воображаемый объект). Энергетический спектр — это то, что видно в спектрометре (когда ручку крутишь — линии ползут). Как раз там был замечательный результат: правило квантования Бора — Зоммерфельда, где достаточно было вычислить один-единственный интеграл

$$\int \sqrt{2mU_r},$$

чтобы ответить есть ли в этой яме уровни или нет. Оказывается, если это проделать с нашим потенциалом, то величина интеграла будет  $J = \pi 1,781$ , а нам нужно  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$  и тд. В итоге оказывается, что метод ВКБ говорит нам, что у этой системы есть два уровня. Но если посмотреть глубину верхнего уровня, то получится что-то очень маленькое, но с вероятностью в 90% что будет один уровень.

Наличие минимума  $\zeta = \frac{m}{m_p} = \frac{1}{1836} \ll 1$  было установлено Коулсоном в 1941 году, он ограничился только тем, что предвосхитил слова Фейнмана, объяснив, что если есть электростатическая часть, то будет ещё одна ямка. Вопрос о том есть ли связанные состояния, был впервые поставлен и найден численным решением английским физиком Пиком в 1969 году. Пик использовал численное решение уравнения Шрёдингера, энергия второго уровня получилась у него порядка  $10^{-5}$  глубины ямы. У нас яма имеет глубину  $6 \times 10^{-5}$ , а он получил значение от глубины ямы  $10^{-5}$ . Доверять таким расчётам не стоит.

Если у вас есть какой-то минимум потенциальной энергии ещё не означает, что вы сможете увидеть в природе реальные атомы, расположенные вблизи этих минимумов. Может оказаться, что эти ямки слишком узкие, слишком мелкие, а частицы слишком легкие, у вас маленький Боровский параметр — не хватает. Чтобы было хоть одно связанное состоянием нужно, чтобы Боровский параметр был в несколько единиц.

### Задача о движении частицы в периодическом потенциале в приближении сильной связи

Приближение сильной связи. Модель меняется следующим образом: Одномерная

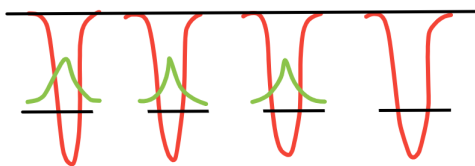


Рис. 6.12. Приближение сильной связи

цепочка, на которой сидят эквидистантно одинаковые потенциальные ямы. Они изображают, например, одинаковые атомы металла. Лучший металл это  $Na$  - электронная оболочка: сферическая часть заполнена электронами и сверху один электрон. С небольшой вольностью можно сказать, что это атом водорода, у которого большое ядро. Отличие этого ядра от точечного можно учесть, введя один параметр. Основное состояние, если пренебрегать всеми взаимодействиями, во всех ямах будет одно и тоже. Если учитывать возможность представить волновую функцию электрона в этой цепочке, как

$$\psi = \sum a_j \phi_j \quad (6.15)$$

Линейную комбинацию волновых функций на 1,2,127 и тд узле. Мы пойдем другим путем, потому что мы знем, что все расстояния одинаковые. Следовательно, есть периодическая система, а для нее есть теорема Блоха, которую мы доказали, когда рассматривали гребёнку из дельта функции Дирака. Это было утверждение, что волновая функция в периодическом потенциале, может быть представлена, как

произведение двух компонент, одна из которых представляет собой плоскую волну, а другая периодическую функцию с периодом равным периоду решетки. Следовательно, с одной стороны, надо решить секулярное уравнение вида

$$\det |\hat{H}_0 + \hat{V} - \lambda \hat{I}| = 0 \quad (6.16)$$

С другой стороны, мы знаем как устроены коэффициенты  $a, \phi$  и какой вид имеет волновая функция.

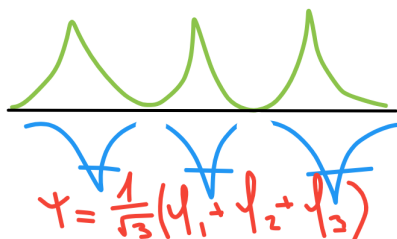


Рис. 6.13. Длинная цепочка и описание основного состояния

Основное состояние — волновая функция симметрично представляет собой

$$\frac{\phi_1 + \phi_2}{\sqrt{2}}$$

Теперь пойдём в другую сторону, добавим ещё одну дельта-яму (рис. 6.13) Основному состоянию будет соответствовать комбинация, у которой 3 волновых функции будут входить с одинаковыми коэффициентами

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

Соответственно, если увеличивать число ям, можно обнаружить, что для сколь угодно длинной цепочки основное состояние будет описываться периодической функцией вида

$$\sum \frac{1}{\sqrt{n}}\phi_j$$

Есть осцилляционная теорема, которая гласит, что число нулей волновой функции при конечных значениях координаты, равно номеру дискретного состояния, которое отсчитывается от основного с индексом  $n = 0$ . Всегда можно взять конечную модель и сказать, что на больших расстояниях есть стенки, за которые частица не выйдет. В самом деле, если взять кусочек металла, можно быть уверенным в том, что без крутого внешнего воздействия, например, с помощью электрического поля, электроны не будут выскакивать из этого кусочка. А, с другой стороны, посчитав поперечник, выяснится, что находится примерно  $10^8$  узлов решетки от одной границы до другой. Получается не бесконечность, а дискретный спектр, а с другой стороны, невероятно большая величина, определяющая число одинаковых ям.



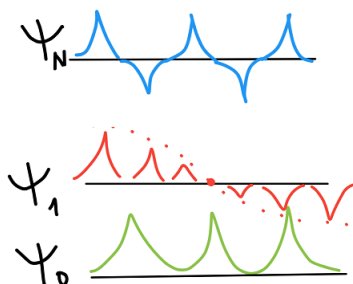


Рис. 6.14. Волновая функция

Возникает вопрос: как будет устроена следующая волновая функция? У неё будет один-единственный 0. Это будет нечетная функция. Вспоминая теорему Блоха, у нас должна стоять форма вида  $e^{ikx}$ , значение  $k$  будет очень маленьким, потому волновая функция будет устроена следующим образом: (рис. 6.14) У неё будет вещественная и мнимая части.

По мере того как мы двигаемся вверх по энергии, растёт и число узлов. Она будет заканчиваться видом: (рис. 6.14)

Один узел будет приходится на одну ячейку.

Вспомнив модель с двумя дельта функциями, становится ясно, как результаты деформировались и перешли в другие.

Нам хочется вычислить энергетический спектр. Он будет представлять собой, как говорит опыт теории гребенки Дирака, структуру из перемежающихся разрешенных и запрещенных энергетических зон. Начинаем с приближения, в котором есть у всех один-единственный уровень, а под действием возмущения возможности переходить на соседний уровень у этой зоны появляется некая ширина. Для произвольного потенциала нам помогут решить введенные нами выражение для  $V, S$ . Если искать в соответствии с теоремой Блоха решение в виде

$$a_n = Ae^{ikna},$$

то энергия состояния, у которого здесь стоит амплитуда, зависящая от числа  $k$ , есть

$$E(k) = E_0 + \frac{\sum V_p e^{ikp}}{\sum S_p e^{ikp}} \quad (6.17)$$

где  $p = m - n$ .

Если цепочка бесконечно велика, то матричный элемент перехода с  $n$ -узла на  $m$ -узел зависит не от того, где начало, а где конец, а только от расстояния, потому что волновые функции на  $m$ -узле,  $n$ -узле и потенциал на  $n$ -узле. Если добавить 1 ничего не изменится, они просто сдвинутся на один шаг. В знаменателе будет стоять величина интеграла перекрытия с тем же самым множителем  $e^{ikp}$ .



Решение секулярного уравнения для задачи о движении частицы в периодическом потенциале в приближении сильной связи, учитывающая интегралы перекрытия при разных значениях  $p$ , интегралы переноса при разных значениях  $p$ , дают зависимость энергии состояния, зависящего от волнового числа  $k$ , таким образом, что позволяет нам рассчитать и положение границ энергетического спектра, и закон дисперсии — зависимость энергии от числа  $k$ , в частности, можно его аппроксимировать законом движения свободных частиц, и ответить на вопрос как ведёт себя эффективная масса электрона, находящегося в периодическом потенциале.

Существенное упрощение во всё это вносит тот факт, что чем дальше друг от друга находятся узлы решетки, чем больше  $p$ , тем меньше по модулю коэффициенты  $V, S$ . Поэтому очень неплохим может быть результат, в котором мы вообще можем ограничиться  $p = 0, p = 1$  - это формула с одномерной цепочкой сильной связи.

## Лекция 7

### Модель сильной связи

В прошлый раз мы остановились на том, что начали строить модель сильной связи для одномерной цепочки потенциальных ям, модель, в которой предполагается что все ямы одинаковы по форме и глубине и эквидистантно размещены. Последнее обстоятельство возвращает нас к изученному классу периодического потенциала, для которого существует теорема *Блоха*, она учит нас строить новые функции в виде произведения периодической от координаты части на экспоненту, скрестив требования теоремы Блоха с идеей поиска пробной функции в виде суперпозиции функций, локализованных на отдельных узлах ямы

$$\left( \Theta = \sum a_k \varphi_k \right)$$

Мы приходим к выводу, который устанавливает нам общую форму функции, а через нее энергию состояния, которая зависит от волнового числа. Эту формулу мы записали так:

$$E(k) = E_0 + \frac{\sum_{p=-\infty}^{\infty} V_p e^{ikpa}}{\sum_{p=-\infty}^{\infty} S_p e^{ikpa}}$$

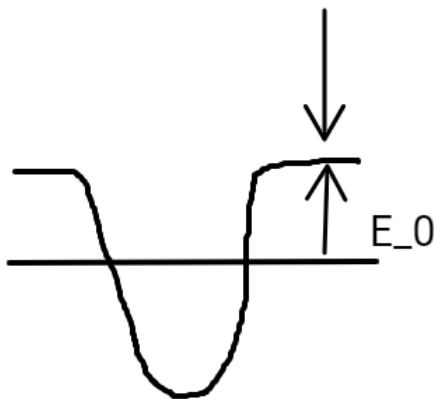


Рис. 7.1. Положение уровня в изолированной яме  $E_0$

$E_0$  -это положение уровня в изолированной яме, отсчитанное от асимптотического значения потенциала, или уровень в бесконечно разреженной системе.

$V(p)$  и  $S(p)$  – это интеграл перехода и интеграл перекрытия.

$$V(p) = \int \phi_k V_{k+p} V_{k+p} dx$$

Эти величины мы уже изучали ранее, повторим их кратко

$$S_0 = 1$$

$$S_1 \ll 1$$

— потому что это интеграл перекрытия от волновых функций, локализованных на двух соседних узлах.

Если расстояние между соседними узлами минимум в 2 или 3 раза превосходит расстояние волновой функции, мы знаем что падение по экспоненте примет на себя ответственность за характер уменьшения интегралов перекрытия

$$S_k \ll S_{k-1}$$

— потому что с увеличением шага на единицу интеграл перекрытия уменьшится, таким образом появится множитель, равный примерно  $e^{-\kappa a}$ , где  $\kappa$  — затухание волновой функции (const).

Следовательно знаменатель приближенно можно заменить на единицу

$$\sum_{p \rightarrow -\infty}^{\infty} S_p e^{ikpa} = 1$$

В числителе же присутствует член, который описывает диагональный элемент сдвига, но в остальном поведение такое же — чем выше  $\rho$ , тем меньше соответствующие коэффициенты. Отсюда следует, что числитель можно записать следующим образом:

$$(V_0 + 2V_1 \cos ka)$$

Исходя из всего вышперечисленного, можно сделать вывод, что, сдвигая начало отсчета энергии, величину  $V_0$  можно объявить абсолютно любой или, например,  $\bar{E}$ . Отсюда следует:

$$E(k) = \bar{E} + 2V_1 \cos ka$$

Это довольно универсальный результат, который говорит о том, что в одномерной цепочке сильной связи энергетическая зона основного состояния расположена вблизи невозмущенного уровня, при этом она имеет края, сдвинутые вверх, на величину  $+2V_1$  и вниз на величину  $-2V_1$ , значит общая величина зоны  $4V_1$ :

$$\begin{array}{c} \uparrow +2V_1 \\ \downarrow -2V_1 \\ \Delta = 4V_1 \end{array}$$

Главное достоинство этой модели в том, что такие параметры, как форма потенциала, несколько энергетических уровней и расстояние между экстремумом, агрегируются в один единственный параметр -  $V_1$ , и этот параметр оказывается просто четвертью ширины энергетической зоны. Может показаться, что результат не сильный, но нужно отметить, что здесь мы имеем дело с совершенно своеобразным

классом моделей. В лекциях ранее мы стартовали с классического гамильтониана системы, заменяли входящие в него динамические величины операторами и приходили к оператору, который называли гамильтонианом, и в дальнейшем искали его значения.

Почти все модели, которые мы разбирали ранее, имели классический прототип и могли быть проверены в классической области соответствующим изменением параметров. Сейчас мы прошли путь, который привел нас к специфически квантовому гамильтониану, в котором стерты почти все характеристики классической модели. Отсюда следует, что в обратную сторону двигаться нельзя. Разные модели сильной связи будут иметь одинаковые формы. Исходя из этого, можно предположить, что, вероятно, цепочку построения функции, которую мы применили для построения энергии, можно конвертировать и записать свойства гамильтониана. Тогда окажется, что гамильтониан будет иметь следующий вид:

$$\hat{H}_{ij} = V(\delta_{i,i+1} + \delta_{i,i-1})$$

Здесь нет диагональных членов, потому что мы можем выбирать любую начальную энергию. На соседних с главной диагональю стоят одинаковые матричные элементы, все остальное сплошные нули.

$$\begin{vmatrix} \dots & 0 & V & 0 & V & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & V & 0 & V & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & V & 0 & V & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & V & 0 & V & \dots \end{vmatrix}$$

*Гамильтониан сильной связи*

Вокруг этой модели разворачивается некая площадка, где строятся самостоятельные задачи, они все оторваны от задач расчета матричных элементов перехода и перекрытия, но имеют свою содержательную физику.

**Пример 7.1.** На цепочку сильной связи посадили электрон на один из узлов. Если  $a_i(t=0) = \delta_{i0}$  – Амплитуда вероятности на одном узле равна 1, а на всех остальных равна 0. Как с течением времени будут вести себя функции  $a_i(t) = ?$

Отсюда возникают два вопроса:

- 1) По какому закону будет меняться число узлов, на которых содержится 90% вероятности? Это должна быть монотонно растущая функция, но есть вероятность обратного.
- 2) Найти функции в явном виде.

Мы можем записать уравнение Шредингера, подставить в него

$$\Theta = \sum a_k \varphi_k,$$

умножить каждое уравнение скалярно на  $\Phi_k$ , тем самым мы получим бесконечную систему уравнений, так как мы имеем неограниченно длинную цепочку. Если есть матричные элементы, то будут происходить переходы. Следовательно, частицы будут переходить на соседние, соответственно чем больше будет проходить времени, тем больше будет расширение.

Далее мы можем предположить, что уровни расположены неэквидистантно, поэтому мы можем использовать функцию Грина, потому что в данном случае мы имеем возможность решать уравнение Шредингера методом итерации, а это позитивный метод, в котором точность расчетов почти пропорциональная приложенным усилиям. Предположим, что перед нами бесконечная одномерная цепочка.

$$U(x) = U_0 \left( \frac{a}{x} - \frac{x}{a} \right)^2$$

Возьмем функцию:

$$\sum \delta(E - E_v) = \rho(E)$$

Так же эта формула может быть выражена как

$$\frac{1}{\pi} \text{Im} S_p G(x, x, E + i\epsilon)$$

До сего момента простейшей моделью квантовой теории была модель двухуровневой системы.

$$\begin{vmatrix} E_1 & X \\ X & E_2 \end{vmatrix}$$

## Модель одноуровневой системы. Функция Грина.

А сейчас мы рассмотрим модель одноуровневой системы

$$|E_0\rangle$$

Эту модель мы можем выразить как

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(z),$$

где  $z = e + i\epsilon$ , а  $\epsilon \rightarrow 0$

Функция Грина по определению выглядит так

$$\hat{G} = \frac{1}{E - \hat{H}}$$

соответственно

$$\hat{G} = \frac{1}{z + i\varepsilon - E_0} \cdot \frac{z - i\varepsilon - E_0}{z - i\varepsilon - E_0} = \frac{z - i\varepsilon - E_0}{(z - E_0)^2 + \varepsilon^2}$$

Теперь изобразим наглядно

$$\frac{x}{x^2 + 0}$$

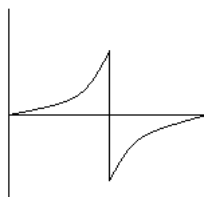


Рис. 7.2. Вещественная часть функции

$$\frac{-i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}$$

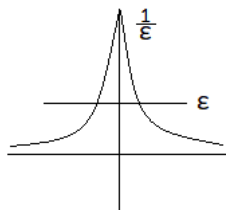


Рис. 7.3. Вторая часть знаменателя (Лоренцев пик)

Рис. 7.2 и рис. 7.3, где ширина  $\varepsilon$ , а высота  $\frac{1}{\varepsilon}$ , и в результате площадь единичная.

Получается, что если мы добавляем к переменной энергии мнимую часть, то в каждом месте где есть резонансный уровень вырастет пик единичной площади, который обозначает

$$\sum \delta(E - E_\nu) = \rho(E)$$

Теперь мы можем записать функцию Грина как

$$\hat{G} = \frac{1}{E - \hat{H}}$$

и делать преобразование алгебраических выражений в степенные ряды, предполагая, что они будут сходиться к тем выражениям, которые мы напишем. В качестве примера возьмем

$$\sum_{k=0}^{\infty} 2k = \left\{ \sum xk = \frac{1}{1-x}, \text{ если } x < 1 \right\}$$

или

$$\sum_{k=0}^{\infty} 2k = \left\{ \sum xk = \frac{1}{1-2} = -1, \text{ если } x = 2 \right\}$$

Теперь преобразуем пример

$$\frac{1}{E - \hat{H}} = \frac{1}{z(1 - \frac{\hat{H}}{z})} = \frac{1}{z} + \frac{\hat{H}}{z^2} + \frac{\hat{H}^2}{z^3} + \dots$$

Для того, чтобы вычислить плотность состояний, необходимо найти диагональный матричный элемент  $G$ . Здесь мы замечаем, что, поскольку в нечетных степенях матричные элементы не будут иметь диагональных отличных от нуля компонентов, останутся только четные. Выглядит это так

$$zG = 1 + \frac{(\hat{H}^2)_{00}}{z^2} + \frac{(\hat{H}^4)_{00}}{z^4} + \dots$$

Когда мы начнем вычислять эти формы, мы обнаружим, что матричные пропорциональны  $V^v$ , где  $v$  – показатель степени при гамильтониане. Можно записать данное выражение в виде

$$G = \sum K_{2n} V_{2n} z^{-(2n+1)}$$

Далее есть два пути:

- 1) Решать комбинаторную задачу, которая дает нам явное выражение для коэффициента  $K_{2n}$ , далее в справочнике по степенным рядам найти степенной ряд с таким набором коэффициентов. Когда будет найден нужный ряд, задача будет решена.
- 2) Используя выражение для ряда, можно построить алгебраическое уравнение для  $G$ , решение которого доступно из обычной алгебры. Каждый матричный элемент, который сюда входит – это матричный элемент перехода с  $n$  узла на  $n+1$  узел или с  $n$  узла на  $n-1$  узел, потому что других матричных элементов в строке  $n$  не существует. Теперь мы можем смотреть на  $zG$  как на результат сокращенной записи путешествий, который можем изобразить следующим образом

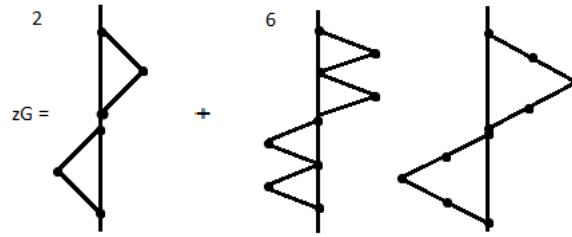


Рис. 7.4. Варианты переходов матричных элементов

На рис. 7.4 мы можем наблюдать 2 варианта в первом слагаемом и 6 вариантов во втором слагаемом, так можно продолжать очень долго, но теперь мы можем заметить, что в отношении того, где здесь встречаются проходы через нулевую точку, у нас есть много разных возможностей. Есть графики, которые не проходят через нулевую точку кроме как в начале и в конце, а есть графики, которые проходят. Теперь мы можем записать этот ряд в виде последовательности всевозможных блужданий. Переход влево мы будем обозначать  $L$ , а переход вправо —  $R$ . И тогда этот ряд примет следующий вид

$$zG = 1 + LR + RL + LLRR + RLL + \dots$$

А теперь мы разделим все диаграммы на два класса:

- Неприводимые — те, которые ни разу не возвращаются в ноль, кроме как в начале и в конце.
- Приводимые — те, которые возвращаются в ноль в течение блуждания.

Мы можем представить, что мы собрали все неприводимые диаграммы. В таком случае это получится

$\sum_R$  = сумма неприводимых диаграмм уходящих вправо. Ясно что все они будут начинаться с  $R$  (шаг вправо), а заканчиваться  $L$  (шаг влево), тогда мы можем записать это таким образом  $R( ? )L$ . Но что находится между  $R$  и  $L$ ? А это — совокупность всех диаграмм, которые начинаются с 1, идут вправо и потом возвращаются к 1. Это последовательность диаграмм, в которых присутствуют все блуждания только вправо, которые мы уже посчитали и назвали их неприводимыми. Теперь мы видим, что с одной стороны

$$zG = \frac{1}{1 - \sum_L - \sum_R}$$

Если мы разложим это как геометрическую прогрессию, то увидим, что в правой части будут стоять все возможные диаграммы, которые из положения 0 уходят в любом направлении на любое количество шагов, но в итоге все-равно возвращаются в исходное значение. Теперь мы видим, что

$$\sum_R = R \frac{1}{1 - \sum_R} L$$



а так же

$$\sum_L = L \frac{1}{1 - \sum_L} R$$

И каждый такой множитель – это  $\frac{V}{z}$ , исходя из этого, мы получаем следующее уравнение

$$\sum_R = \frac{V^2}{z^2} \frac{1}{1 - \sum_R}$$

Вот мы и добились нашей цели. Оказывается, что вклад в функцию Грина придается бесконечной совокупностью диаграмм, которые могут быть представлены в виде геометрической прогрессии, состоящей из кусков неприводимых диаграмм, каждая из которых описывает путешествие, начинающееся и заканчивающееся в положении 0, но ни разу не попадающее в 0 за время странствия. Эта конструкция может быть вычислена путем рассмотрения, который показывает, что все диаграммы, идущие в одну сторону, имеют одинаковые начало и конец, и если их убрать, то останется бесконечная последовательность путешествий вправо, которая дает опять геометрическую прогрессию следующего вида

$$\sum_R = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{V^2}{z^2}}$$

далее выражаем функцию Грина

$$G = \frac{1}{\sqrt{z^2 - 4V^2}}$$

Теперь используя выражение, которое было у нас изначально мы можем выразить  $\rho(E)$

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4V^2 - E^2}}$$

*Вывод:* Рассматривая комбинаторику коэффициентов, описывающих все возможные последовательности переходов между соседними узлами на одномерной цепочке, мы приходим к явному выражению для функции плотности состояния, которое говорит — отлична от нуля плотность между значениями  $+2V$  и  $-2V$ , устроена она в этой области по корневому закону. Следовательно, изображать функцию плотности состояния мы будем следующим образом (рис. 7.5).

## Функция Грина в двумерном или трехмерном случае

В одномерной цепочке сильной связи наибольшее значение плотности уровней достигается на краях зоны, где оно стремится к бесконечности, а в середине зоны

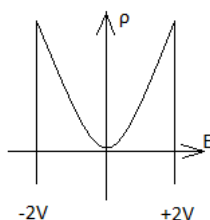


Рис. 7.5. График функции плотности состояний

она убывает до минимальной величины, равной  $2\pi V$ . Мы получили результат, представляющий собой алгебраическую функцию. И теперь этот результат мы можем использовать без всяких ограничений на величину  $V$ .

Множитель, который соответствует пребыванию на узле–локатор, а множитель соответствующий переходу–взаимодействователь. Мы решили самую простейшую задачу, теперь можем поставить следующий вопрос о том, как будет выглядеть функция Грина в двумерном или трехмерном случае, если разрешены переходы электрона на соседние узлы. Как будет устроена функция и как будет устроена плотность состояний?

Вспомним, что когда мы строили теорию возмущения, то у нас качественно различными были случаи невырожденной и вырожденной системы. Очень маленькое возмущение системы меняет ее энергетические уровни не очень сильно, но ее волновые функции меняет очень сильно. Если задуматься, то данное выражение не очень физически убедительно, так как если возмущение 0, то волновая функция та, какую мы выберем из двух вырожденных, а вот если наложить на нее бесконечно слабое возмущение, то функция перемешивается скачком и тогда верность равна  $\frac{1}{2}$ .

Выглядит все так, будто вырождение уровней должно быть точным, но если при любом малом изменении физическая картина меняется, то значит справедлива в одном случае модель с точным вырождением уровней, а в другом с любым маленьким расстоянием, но уже не вырожденными уровнями. *Нильс Бор* в одном из постулатов сказал, что существуют состояния, в которых квантовая система пребывает бесконечное время, они имеют определенное значение энергии и называются *стационарными состояниями*. А в следующем постулате он сказал, что между стационарными состояниями система совершает переходы, в ходе которых она излучает кванты, частота которых  $\Omega_k$  равна разности энергии начального и конечного состояний, деленная на  $\hbar$ .

Первый постулат утверждает, что система вечное время находится в стационарном состоянии, а второй – что она конечное время находится в стационарном состоянии. Достоинно удивления, что в момент, когда эти работы появились, никто не заявил о том, что это алогично, и постулаты должны, как минимум, согласовываться между собой. По прошествию времени была построена квантовая теория, которая разъяснила: оказывается, речь шла о двух разных моделях, первая модель–это система частиц, не взаимодействующих с электромагнитным полем, системы с конечным

числом степеней свободы, система, у которой нет диссипации. У таких систем действительно могут существовать возбужденные состояния с бесконечным временем жизни.

Мы можем построить более аккуратную модель, учтя взаимодействия системы с окружением, с электромагнитным полем и тогда, в соответствии с уроками электродинамики, неизбежно окажется, что все состояния системы кроме одного, основного, являются короткоживущими. Следовательно, в нашем распоряжении, как правило, не существует систем, у которых уровни жизни были бы бесконечно долгоживущими, имели бы нулевую ширину, и можно было бы говорить о точном вырождении уровней. Если мы работаем с математическими моделями, то там всё ясно, в рамках данного гамильтониана, данного оператора, данной матрицы мы можем проверить, равна ли разность 0 или нет. Но если мы имеем реальный объект перед собой, то мы должны углубляться в его описание до тех пор пока, как минимум, качественные аспекты будут приведены в соответствии с реальностью.

Возьмем в пример атом водорода. В боровском приближении уровни энергии зависят только от главного квантового числа, следовательно, энергии уровней  $2s, 2p, +1, 0, -1$  всех четырех уровней совпадают, мы можем добавить вырождение по спинам, и тогда будет 8 уровней, но все они совпадают в точности. Представим, что на систему накладывается какое-то внешнее воздействие. Если воздействие — это меньшее из всего, что может вызвать расщепление, то это, конечно же, вырожденный уровень, и необходимо пользоваться теорией возмущения. Но как только мы немного меняем поворот и накладываем возмущение, так вырождение сразу снимается и система больше не является вырожденной.

Суждение кажется элементарным, но в него очень трудно поверить. Если мы строим теорию возмущений как для вырожденной системы, то мы предполагаем, что, по мере увеличения возмущения, вырождение не снимается, по крайней мере, в пределах касающейся нас точно. Так это или нет можно решить только на основе задачи о влиянии возмущения плюс на основе знания поправок к той модели с которой мы начинали. Как только наложили возмущение, уровни разъехались и уже состояние, лишённое вырождения, и надо менять аппарат описания. Если взять в пример атом бора, то из атомной физики мы вспомним, что есть тонкая структура уровней, и если взять линию *Лайман-альфа* — излучения при переходе между  $2p$  и  $1s$ , то разность энергии между подуровнями тонкой структуры при  $M=2$  будет следующим:

$$n = 2 \frac{1}{1} \Delta = \frac{\alpha^2}{32} E_a$$

Следовательно

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{11}{48} \alpha^2 = 1.22 \cdot 10^{-5}$$

Теперь мы можем пройти под другим углом и сказать, что, если описывать атом водорода по теории возмущений, то вопрос о том, какой моделью пользоваться —

вырожденной или невырожденной, решается путем составления модели для вырожденной, после чего смотрим, как расщепление соотносится с расщеплением тонкой структуры. Если много меньше, то мы не имеем право считать уровень вырождения, соответственно, считаем по невырожденной теории и наоборот. Если для данного возмущения расщепление уровней много больше, чем ширина тонкой структуры, то имеем право считать уровень вырождения.

Данный алгоритмический рецепт формулируется очень просто – если вы имеете дело с системой квази-вырожденных уровней. Что такое квази-вырожденные уровни – это если с одной стороны мы знаем, что расстояние между ними конечное, а с другой стороны можем этими конечными интервалами пренебречь при решении задач теории возмущения. Вернемся к простейшей модели гамильтониана, которая позволят нам все это проследить

$$\hat{H}_0 = \begin{vmatrix} E_0 - \frac{\Delta}{2} & 0 \\ 0 & E_0 + \frac{\Delta}{2} \end{vmatrix}$$

$$\hat{V} = \begin{vmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{vmatrix}$$

собственные значения

$$\lambda_{1,2} = E_0 \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2}$$

если возмущение мало и  $V \ll \Delta$ , то

$$\sqrt{1 + \varepsilon} \approx 1 + \frac{\varepsilon}{2}$$

следовательно

$$\lambda_{1,2} = E_0 \pm \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + V^2} = E_0 \pm \left( \frac{\Delta}{2} + \frac{V^2}{\Delta} \right)$$

Решаем задачу с помощью метода прямого соединения гамильтониана, в области, где возмущение мало по сравнению с расщеплением пары уровней, получаем выражение, которое совпадает с поправкой второго порядка по теории возмущений

$$E'_n(2) = \sum_m' \frac{V_{nm}^2}{E_n - E_m}$$

## Двухуровневая система с вырожденными уровнями

Теперь когда уровней 2, только одно слагаемое, которое в знаменателе содержит разность невозмущенных значений энергии, то есть  $\Delta$ , а в числителе квадрат матричного элемента перехода, то есть величину квадрат. Метод самый мощный и самый принципиальный прямой диагонализации гамильтониана срабатывает.

И в том случае, когда система обладает квази-вырожденными уровнями, воспроизводит то решение, которое мы построили для возмущения невырожденного уровня. Даже если  $\Delta$  сколь угодно мало. Даже играет роль не величина  $\Delta$ , а величина  $\frac{V}{\Delta}$ . Если  $V \gg \Delta$ , закрываем первый член, тогда на втором будет  $\pm V$  и мы можем изобразить нашу старую картину, которая говорит, что сдвиг меняется пропорционально  $V$  квадрат при  $V \ll \Delta$  и пропорционально  $V$  при  $V \gg \Delta$

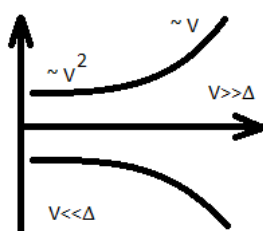


Рис. 7.6. Метод прямой диагонализации гамильтониана

Далее мы должны посмотреть собственные функции такой системы и ответить на вопрос, насколько сильно они изменяются при изменении величины возмущения? Необходимо решить систему уравнений

$$(\widehat{H}_0 + \widehat{V} + \lambda \widehat{I}) |\beta \alpha\rangle = 0,$$

если  $\lambda = \lambda_+$ , то  $\beta = \Delta \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4V^2}}{2V} \alpha$

Решение будет следующим:

$$\alpha = \sqrt{\Phi} \beta = \sqrt{\Phi} \frac{\sqrt{\Delta^2 + 4V^2}}{2V},$$

где

$$\Phi = \frac{1}{1 + \left( \frac{\Delta - \sqrt{\Delta^2 + 4V^2}}{2V} \right)}$$

Смотрим на поведение этой величины,

если  $\varepsilon = \frac{V}{\Delta}$ , то

$$\frac{4\varepsilon^2}{4\varepsilon^2 + (1 - \sqrt{1 + 4\varepsilon^2})^2}$$

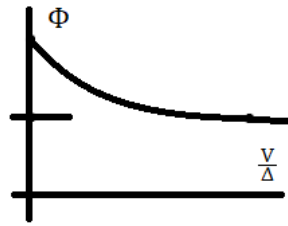


Рис. 7.7. Зависимость  $\Phi$  от  $\frac{V}{\Delta}$

если  $\epsilon \rightarrow 0$ , то мы можем изобразить это так

Ранее был ступенчатый скачок фиделити, а здесь оказалось, что это плавное изменение. Волновая функция при очень малом воздействии в точности такая же, как и при нулевом воздействии. По мере увеличения, сходство уменьшается до величины  $\frac{1}{2}$ . Потому что у нас две функции в базисе, если мы наудачу их комбинируем, то в среднем по всем реализациям функция будет состоять наполовину из одной и наполовину из другой. При малом возмущении, когда матричный элемент мал, получается, что  $\alpha$  близка к 1, а  $\beta \sim \frac{V}{\Delta}$ . По формуле теории возмущений, поправка к функции

$$|n^{(1)}\rangle = \sum'_m \frac{V_{nm}}{E_n - E_m} |m^{(0)}\rangle$$

Сейчас в сумме нет ничего, кроме единственного слагаемого, и разделив всё это на  $H$ , делаем вывод, что так оно все и было, а

$$\beta \approx -\frac{V}{\Delta}$$

и полностью соответствует результату теории возмущений. Рассмотрим задачу: как будет происходить эволюция нашей системы, если мы вначале приготовим её не в собственном состоянии?

Если гамильтониан не зависит от времени, то у него есть система стационарных собственных функций, эта система полна, по ней можно разложить любую функцию, и ход изменения функции будет состоять в том, что каждое из слагаемых будет включать в себя функцию базиса уже не в стационарном виде, а в виде, содержащем экспоненциальный член, в степени минус энергия данного состояния умноженное на определенные. Из этого общего утверждения следует, что все временные зависимости будут даваться просто осцилляциями. А что ещё может быть у функций, которые представляют собой суперпозицию гармоник с разными частотами. Что бы мы из нее не вычисляли, будем получать комбинации гармоник с частотами, которые представляют собой комбинацию типа сумм и разностей. А если речь идет о двухуровневой системе, то вообще останется одна-единственная частота.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

Если приготовить двухуровневую систему в состоянии, где она находится в точности на одном из уровней невозмущенной системы, а она может жить в этом состоянии

очень-очень долго, а потом в момент 0 включить возмущение  $V$ , то решение, которое получается для амплитуды, имеет данное устройство. Возмущение создает переходы, система начинает переходить из состояния  $\alpha$  в состояние  $\beta$ , при этом, если возмущение маленькое, по сравнению с расщеплением, то амплитуда перехода порядка

$$2V\Delta$$

Следовательно, вероятность перейти на этот уровень —

$$4V^2\Delta^2,$$

а синус осциллирует и оттуда ещё половинка —

$$2V^2\Delta^2$$

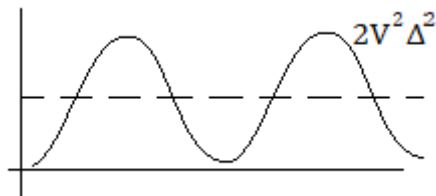


Рис. 7.8. Рис 7.7 Квадрат модулей

Это означает, что вероятность уйти из начального состояния мала в меру отношения  $V$  к  $\Delta$ . Если  $V \gg \Delta$ , то система с вероятностью близкой к 1 будет переходить в противоположное состояние, а потом возвращаться обратно.

*Вывод:* любая двухуровневая система с вырожденными уровнями, если мы готовим ее в начальный момент, где у нее одно невырожденное состояние, берет на себя всю амплитуду, то через определенное время полностью перейдет в другое состояние. Между двумя ямами шарик будет кататься то вправо, то влево, то вправо и т. д.

## Лекция 8

### Многочастичные системы. Развитие методов описания многочастичных систем. Функция состояния композитной системы

На прошлой лекции мы выяснили, что можно писать простые феноменологические модели, например, молекула состоит из 2 атомов между атомами действует потенциал, который на больших расстояниях притягивает, а на малых расстояниях отталкивает. Если немножко поработать то можно определить, что притягивающая часть убывает как  $\frac{1}{R^6}$ , потенциал Ван-дер-Ваальса, а отталкивающая часть должна быть просто сильнее чем  $\frac{1}{R^6}$ , какую мы возьмем конкретно не так уж важно.

Никаких новых физических идей на самом ответственном месте, на переходе к уравнениям движения, нам не нужно, но когда начинает формулироваться интерпретация того что мы можем вычислять, входит постулат Борна

$$p(\lambda_1) = K_{\varphi} |\Psi_n\rangle|^2$$

Само по себе утверждение в математическом смысле не требовательное, проблема состоит в том, что мы выписываем уравнение движения для чего хотим, например, для вектора состояния, считая операторы постоянными - это будет картина Шредингера, а можем для операторов, считая векторы постоянными - это будет картина Гейзенберга. Это будут динамические уравнения. Если взять начальное состояние системы, то мы можем написать состояние системы в любой последующий момент  $T$ .

Оказывается, что знание состояния системы не даёт определённой характеристики результатов измерения, результаты измерения мы можем предсказать лишь вероятностным образом. Третья ступенька, это что связано с теорией углового момента, там есть коммутационное соотношение

уравнение Шредингера

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk} J_k$$

*(оператор момента, три декартовых компонента которого удовлетворяют таким перестановочным соотношениям)*

Мы начинаем с величины, которая имеет классический аналог, а оказывается, что здесь, в отличие от вектора координаты, у которого все три компонента определены и в классической, и в квантовой теории, вектор импульса, у которого все три компонента так же определены и в классической, и в квантовой теории, мы сталкиваемся с оператором, у которого, во-первых, есть аналогия с классическим вектором момента, но если классический вектор момента как все классические величины не квантованный, может принимать любое значение, то здесь мы выясняем, что можно измерять только квадрат плюс одну из компонент момента, только они коммутируют и могут



быть измерены на одной и той же системе без изменения состояния, и, во-вторых, это то, что эти величины дискретны, мы имеем классическую систему непрерывным спектром, а квантовую систему с дискретным спектром.

По существу осталось 2 ступени — одна из них связана с тем, что необходимо получить альтернативный язык описания к тому, что мы вводили в самом начале, потому что мы собираемся исследовать многочастичные системы. Многочастичные системы в общем случае описываются таким образом, что говорить о состоянии какой-то части этой системы удастся далеко не всегда. Можно утверждать что, построенный нами язык, опирающийся на понятие вектора состояния, относится к системе в целом. Уже здесь находится утверждение, которое требует больших усилий для своего преодоления.

Понятие композитной системы сравнительно новое в квантовой теории. Композитной называется система, в которой более чем одна степень свободы. *Степень свободы* в классической теории — есть набор переменных, зависящих от времени, набор обобщенных координат и обобщенных скоростей, мы их все пересчитываем и каждую пару называем степенью свободы. В обратную сторону состояние каждой степеней свободы в классической механике в данный момент времени полностью характеризуется двумя вещественными числами — обобщенными координатами и обобщенными скоростями.

Квантовая теория — состояние системы характеризуется вектором в гильбертовом пространстве, гильбертовом мы называем пространство не обязательно бесконечной размерности, а пространство, в котором введено скалярное произведение, у него может быть, конечно, размерность.

Минимум для разумного потребления — это двумерное пространство, в котором есть две комплексных величины амплитуды, определяющие коэффициенты разложения произвольной функции по двум векторам базиса, но дальше небольшая работа по уменьшению сложности, мы, во-первых, требуем, чтобы вектор состояния был нормирован, это значит, сумма квадратов модулей всех компонент должна быть равна единице, это одно дополнительное условие. И, во-вторых, мы знаем, что полная фаза волновой функции, полная фаза вектора состояния несущественна, ранее мы говорили, что состояние определяется не вектором в гильбертовом пространстве, а лучом, то есть вектором, умноженным на произвольный фазовый множитель.

Если есть одно дополнительное условие и один параметр лишний, то оказывается, что минимально два параметра нужны, чтобы задать степень Свободы. Если пространство восьмимерно, то будет 8 действительных и 8 мнимых частей всех параметров, а условий дополнительных как было два, так и останется. Значит, задание состояния степени свободы будет характеризоваться четырнадцатью параметрами, это очень сильный разрыв. Исходя из этого можно сделать вывод. Что квантовая степень свободы гораздо богаче, чем классическая.

Если есть две двухуровневые системы, то два параметра нужны на указание состояния первой и два параметра на указание второй, тогда может быть одна четырехуровневая система, а необходимо 14 параметров. Оказывается что число параметров

и число степеней свободы это вещи почти независимые друг от друга, тенденция у них есть — чем больше от них, тем больше других, а железной зависимости здесь нет.

Когда мы видим, что система композитная, то мы знаем, что в идеальном случае нужно описать её так - вот это подсистема в состоянии один, а вот эта подсистема в состоянии два. Инструмент называется *тензорным произведением пространств гильбертовых подсистем*.

Тензорное произведение линейных пространств — это линейные пространства, элементами которых являются агрегаты, где взято по одному вектору из каждого подпространства, если у нас всего два пространства, то в одном векторы  $a_1, a_2, a_3$ , а в другом векторы  $b_1, b_2, b_3$  и так далее. Полное гильбертово пространство — это совокупность всех векторов, устроенных как  $a_i a_j$ , эта совокупность образует Базис тензорного произведения.

Если есть два подпространства  $a$  и  $b$ , в каждом из них есть базис, например, любой вектор в этом пространстве может быть изображён как

$$|a\rangle = \sum a_i |\phi_i\rangle$$

и любой вектор в другом пространстве может быть изображён как

$$|b\rangle = \sum b_j |\psi_j\rangle$$

Мы можем построить базис

$$|\Psi_{ij}\rangle = |a_i\rangle |b_j\rangle$$

Это задача частицы между жёсткими стенками. А теперь представим, что имеем квадрат с бесконечно жёсткими стенками. Произведение любых функций будет решением соответствующего уравнения. Соответственно мы можем эти функции использовать в качестве базиса и раскладывать по ним, какая бы ни была форма функции, удовлетворяющей граничным условиям, можно записать ее как

$$|\Psi\rangle = \sum e_{ij} |\phi_i\rangle |\psi_j\rangle$$

Из базисов подпространств можно построить базис эффективного накрывающего пространство тензорного произведения пространств и любую функцию в этом пространстве можно разложить по векторам базиса, который образует двумерный набор. В общем случае такое состояние не может быть представлено в виде произведения двух векторов

$$|\Psi\rangle \neq |\phi\rangle |\psi\rangle$$

Произвольные функции состояния системы с двумя степенями свободы, размерность каждой степеней свободы здесь несущественна, может быть два может быть четыре может быть  $10^8$  и т д, но всегда можно верхние функции бесконечного базиса отбросить, потому что это очень мелкие осцилляции, в них аномально высокая энергия, они относятся уже к области явлений, где физика, скорее всего, должна быть изменена, мы можем думать в основном в терминах конечных матриц.

Теперь мы видим, что если представить функцию в виде произвольной комбинации базисных векторов тензорного произведения, образующего пространства состояний для композитной системы, то вектор состояния не может быть представлен в виде произведения векторов, характеризующих первую и вторую подсистему. Пример

$$|\Psi\rangle = \frac{|01\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}}$$

$$|\varphi\rangle = \alpha|0_1\rangle + \beta|1_1\rangle$$

далее

$$|\Psi\rangle = \gamma|0_2\rangle + \delta|1_2\rangle$$

теперь мы хотим, чтобы

$$|\varphi\rangle|\psi\rangle = |\Psi\rangle$$

Когда умножаем члены, мы должны приравнять коэффициенты при четырех слагаемых, тем самым мы получаем четыре уравнения для четырех уравнений

$$\alpha\gamma = 0 \quad \beta\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \alpha\delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \beta\delta = 0$$

Из первого уравнения либо  $\alpha = 0$  либо  $\gamma = 0$ , но если  $\alpha = 0$ , то невозможно выполнить третье равенство, если  $\gamma = 0$ , то невозможно выполнить второе равенство, соответственно чисел удовлетворяющих этим четырем уравнениям не существует. Это конкретный пример состояния композитной системы, состоящей из двух двухуровневых систем, в которой ни первая, ни вторая система не находятся в определенных состояниях.

## Проблема описания состояний подсистем. Сепарабельные состояния композитной системы

Состояние композитной системы, векторы которых могут быть представлены как произведение, это особый привилегированный класс, они называются *факторизованными* или *сепарабельными* состояниями. А свойство, которым обладает не сепарабельное состояние, называется *запутанностью*. Это специфическое свойство некоторых состояний квантовых систем было отмечено впервые в работах Эйнштейна, Подольского и Розена в 1935 году, и вышедшие в том же году работы Шредингера.

С самого начала они понимали, что если известно состояние системы, то, скорее всего её подсистема не имеет определенного состояния, а отсутствие определенного состояния означает наличие корреляции между, имеющими возможность быть измеренными, свойствами подсистем. Очень зыбкое и, наверное, неправильное утверждение, что если определенного состояния нет, то взаимодействие с другой системой может перевести систему из одного состояния в другое. Нет определенного значения, значит, в ходе измерения на результаты его можно повлиять. Похоже на то, что мы говорили про свойства вырожденных систем, у которых самое маленькое воздействие уже очень сильно перекручивает волновую функцию.

Такое влияние может появиться, даже если взаимодействие между подсистемами в момент измерения сколько угодно мало. Две системы между собой провзаимодействовали, мы их развели на разные части, теперь мы производим измерения над одним куском, кажется, значение величины между кусками должно быть фиксировано, а оказывается, что нет, между ними будут корреляции. Это положение не было обсуждено до 1935 года. Эйнштейн Подольский и Розен сделали вывод из своих рассуждений, обнаружив такие корреляции, они сказали, что таких корреляций быть не должно, следовательно, квантовая теория строится неправильно. Наличие таких корреляций впервые обсуждено и подчёркнуто Белом в 1964 году, эксперименты были выполнены между 1972 и 1981 годом, после чего осознания того факта, что запутанность везде и только (entanglement).

Смена приоритетов в тематике исследований в квантовой физики, которая выдвинула на первое место исследования, связанные с квантовой запутанностью, в настоящее время называют *второй квантовой революцией*.

Если на заре квантовой теории подразумевалось, что производятся расчёты величин, которые в эксперименте будут измеряться, как среднее по ансамблю, а постановкой эксперимента над одним единственным атомом или одним фотоном - это нечто фантазийное и в реальном мире невыполнимое, то по мере развития экспериментальной техники ситуация переменялась и уже в восьмидесятые годы начались эксперименты, в которых рассматривался один-единственный, пойманный в ловушку, атом или Ион и элементарные акты, которые описывает теория, стали доступны и сравнении с экспериментом.

Здесь начинается огромная полоса, философия которой такая — во многих случаях можно выделить квантовую систему и рассмотреть её как помещенную в некое окружение. Если атом водорода один и пойман в ловушку это хорошо, но даже если он сидит один в ловушке у него есть возможность испустить энергию и отдать её фотону, а фотон это часть бесконечно сложной системы квантового электромагнитного поля, у фотона может быть любая частота, любое направление волнового вектора, и при заданном направлении волнового вектора у него ещё могут быть два направления вектора поляризации — бесконечное число степеней свободы.

Если мы хотим описать, как проходит процесс передачи энергии от атома к полю, по какому закону уменьшается, найти зависимость энергии атома средней от времени, но для этого необходимо исключить из описания окружение (термостат) и

научиться описывать движение подсистемы. Нужно иметь аппарат, который позволит описать эволюцию подсистемы, а влияние той системы, из которой она вырезана, описать какими-то параметрами.

- 1) Как описать состояние подсистемы?
- 2) Как узнать про состояния — сепарабельно или нет? Если состояние сепарабельное, то оно не запутано, а если состояние не сепарабельное, то оно запутанно, можно ввести квантификатор, который будет говорить, какое состояние запутано мало, а какое много.
- 3) Какова мера запутанности?
- 4) Почему обошли запутанность?
- 5) Как далеко можно уйти в сепарабельном пространстве

Это вопросы, на которые мы должны ответить.

## Чистые состояния

$$|\psi\rangle \rightarrow \hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

Это проекционный оператор, который проецирует любой вектор состояния на заданный вектор  $\psi$ , состояния матрицы плотности, которые могут быть представлены в таком виде, называются *чистыми состояниями*. Можно вспомнить, что мы вместо вектора луч дописывали фазовые множители, в определении, использующем матрицу плотности, видно, что оба фазовых множителя в точности сократят друг друга, а значит, свобода в определении существует. А матрица плотности общего вида может быть записана в виде суммы проекционных операторов, взятых по отношению к разным векторам, и от них будет требоваться нормированность, но не обязательно ортогональность.

$$\hat{\rho} = \sum p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

$$p_i \geq 0 \quad \sum p_i = 1$$

$$\rho_{mm}\rho_{nn} = \rho_{nm}\rho_{mn} \quad \forall m,n$$

Матрица плотности общего вида может быть интерпретирована, как объект соответствующий ансамблю из разных чистых состояний, причем вероятность использовать какое-то состояние даётся числом  $p_i$ . Здесь можно остановиться и наметить

арифметические задачи — если гильбертово пространство конечно мерное, евклидово комплексное пространство, сколько слагаемых можно взять в таком выражении?

Любая матрица, если она эрмитова, у неё диагональные элементы вещественны, а недиагональные комплексно сопряжены друг к другу, без всяких дополнительных ограничений, оказывается, что матрица плотности двухуровневой системы даётся двумя вещественными членами и двумя на недиагонали. И плюс ко всему ещё дополнительные условия, что сумма диагональных элементов равна единице, значит всего 3 вещественных параметра. Отсюда можно пуститься в исследование того, как наиболее экономно изобразить состояние с матрицей плотности, как его аппроксимировать сепарабельными и так далее.

Вернемся к предыдущей задаче, можно ли узнать что перед нами: чистое состояние, которое сделано из одной-единственной функции или смешанное состояние, которое состоит из многих функций? Ответ на этот вопрос дается разными формами.

Во-первых, состояние является чистым, если

$$\rho_{mm}\rho_{nn} = \rho_{nm}\rho_{mn}$$

В матрице выбираются два элемента на главной диагонали, берется элемент, который соответствует той же строке и тому же столбцу, он возводится в квадрат модуля — получается правая часть, а перемножение других двух — левая часть, таким образом, всё должно совпасть. Доказательство:

$$|\psi\rangle = \sum a_i |\varphi_i\rangle$$

выражение для проекционного оператора будет иметь следующий вид

$$\rho_{nm} = a_m a_n^*$$

Матричные элементы матрицы плотности чистого состояния представляют собой произведение амплитуд, в том числе для одного из векторов комплексно сопряженных амплитуд.

Во-вторых, матрица плотности описывает чистое состояние, если она имеет единственное ненулевое собственное значение равное единице, а все остальные равны нулю. Конечно, приведение к диагональному виду требуют еще поворота осей, но мы приходим к матрице вот такого вида

$$\hat{\rho} \rightarrow \begin{vmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \\ \dots & & & & \dots \end{vmatrix}$$

**Доказательство.** Когда берем базис, мы помним что есть мощная процедура, ортогонализация по Гильберту-Шмидту, тогда мы берем большой набор векторов состояния и из них строим базис. Первый вектор мы берем наудачу, второй тоже наудачу и вычитаем из него скалярное произведение, на первый вектор умноженное на первый, то есть берем компоненту, которая ортогональна первому, так же 3 вектор должен быть ортогонален первому и второму. Если первый вектор мы берем вдоль  $\psi$ , которая входит в проекцию, то собственное значение, отвечающие этому базисному вектору, равно единице, а все остальные векторы ему ортогональны и, следовательно, собственные значения равны нулю. ■

Ну и, в-третьих,  $\rho$  — это чистое состояние, если  $\phi_2 = \rho$ . Доказывать тут ничего когда-то только-только знакомить со свойствами проекционных операторов мы первым делом определили эти операторы с помощью вот такого соотношения и сразу же сходу сделали задачу о том, что собственные значения проекционного оператора — это единица и много нулей. На то направление, на которое мы проектируем собственные значения — 1, на любое ортогональное — 0. У нас есть запас, который позволяет рассмотреть свойства тех или иных матриц, и к ним приписать некие квантифицирующие показатели. Возьмем простейшую матрицу

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Вещественная диагональ и комплексно сопряженная недиагональные элементы говорит о том, что она эрмитова. Сумма диагональных элементов — 1, она отвечает требованию матрицы плотности, по которому сумма вероятностей должна быть равна единице. Чистое это состояние или нет? По правилу №2 мы имеем единицу из собственных значений единиц, а другое - ноль. Исходя из этого, мы можем сделать вывод, что это чистое состояние. Собственные значения

$$\lambda_{1,2} = 1, 0, \text{ да, состояние чистое}$$

Рассмотрим еще одну матрицу

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

Вещественная диагональ, комплексно сопряженная антидиагональ, сумма равна единице — это эрмитова матрица. Выясним, чистая она или нет

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2} - \lambda\right)\left(\frac{1}{2} - \lambda\right) - \frac{1}{4} &= \frac{1}{4} - 2 * \frac{1}{2}\lambda + \lambda^2 - \frac{1}{4} = 0 \\ \lambda_2 - \lambda &= 0, \lambda = 1, 0 \end{aligned}$$

$\lambda_{1,2} = 1, 0$ , да, это чистое состояние.

И в первом, и во втором случае есть задача найти вектор, на который ведется проектирование. Для контраста рассмотрим следующую матрицу

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

Матрица эрмитова, так как вещественные комплексно сопряженные, сумма — 1. Матрица приведена к диагональному виду, собственные состояния  $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}$ , по правилу №2 это не чистое состояние.

Мы можем определить величину частоты, основываясь на  $\rho^2 = \rho$ . След матрицы плотности — 1, след квадрата матрицы плотности, если состояние чистое, тоже будет 1. Мы можем взять в качестве меры частоты величину

$$\pi = \text{Tr} \widehat{\rho^2}$$

$$\text{Tr} \equiv \text{Sp}$$

$$\begin{vmatrix} \dots & & & & \\ & \dots & & & \\ & & \dots & & \\ & & & \dots & \\ & & & & \dots \end{vmatrix} \sum M_{nm}$$

Теперь можно записать насколько чистыми являются эти состояния.

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \pi = 1$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \pi = 1$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \pi = 0,5$$

Оказывается, что если уменьшить недиагональные матричные элементы, то при этом уменьшается степень чистоты матрицы. Диагональные элементы матрицы плотности называют *населённостями*, их физический смысл по всем формам ясен -  $\rho_{nm}$



это вероятность найти систему в состоянии  $m$ , если её состояние предъявлено в виде матрицы плотности. Отсюда ясна физика того, что это должны быть не отрицательные, вероятности не бывают отрицательные, состояния и откуда следует условие, что их сумма равна единице.

В правильно построенной задачи сумма вероятностей всех событий должна быть равна единице, иначе рождаются какие-то непонятно откуда частицы или существует результат эксперимента, который отличается от всего, что мы себе можем представить. И то и другое это признак ошибки в расчетах, хотя быть может и прости-тельной. Если приближённые расчёты дадут сумму диагональных компонент 1.03, это не означает что всё рассчитанное неправильно, это означает, что мы ведем приближённый расчёт, ну и, по нашим традиционным глазомерам, где-то с процентной точностью описываем реальные явления. Итак, диагональные матричные элементы — это населенности, их сумма равна - 1, недиагональные — это когерентность. Глядя на требование номер один, для недиагонального матричного элемента, строят комбинацию

$$\gamma_{mn} = \frac{|\rho_{mn}|}{\sqrt{\rho_{mm}\rho_{nn}}}$$

Это величина по правилу, которое мы выписали, по требованию, не превосходит единицу, если она превзойдёт единицу, то можно найти базис, в котором будут отрицательными населённости. Теперь эта величина, которая лежит в интервале от 0 до 1, характеризует тот факт, что для чистого состояния недиагональный матричный элемент, это произведение амплитуд и значит, эта величина говорит насколько коррелированы амплитуды в двух разных состояниях.

Ещё одна характеристика — смешанные состояния можно понимать, как неполное описание квантового состояния системы. Для количественной оценки неполноты описания можно использовать энтропию смешения, величину, которая строится так

$$S = -Tr(\hat{\rho} \log \hat{\rho})$$

Во-первых, термин «энтропия» известен в термодинамике, где он означает величину с размерностью энергии делить на температуру и с такой размерностью участвует во всех энергетических соотношениях. Мы же имеем явно безразмерную величину, соответственно есть два способа: первый — так и оставить, а второй — умножить ее на величину постоянной Больцмана, у которой как раз нужная размерность. Первым способом пользуются чаще, вторым реже.

Во-вторых, есть два варианта логарифма, можно взять его по основанию 2, а можно по основанию  $e$ , в термодинамике обычно по основанию  $e$  в теории информации обычно по основанию 2. Зависит от того к чему мы ближе, необходимо произносить,

что в этой формуле, в дальнейшем, мы будем использовать логарифм по какому-то основанию. Считать данное выражение необходимо следующим образом: Можно взять формулу

$$\log(1+z)$$

и разложить в степенной ряд, однако не стоит забывать, что степенной ряд будет матричным, соответственно решение будет достаточно длительным. Есть альтернатива — величина такого типа не зависит от выбора представления, поэтому можно повернуть оси, так что матрица  $\rho$  станет диагональной, на диагонали будут стоять положительные собственные значения  $\lambda_i$ , и решение будет иметь такой вид

$$S = \sum_i \lambda_i \log \lambda_i$$

Теперь мы можем записать энтропию смешения для наших матриц

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right| \quad \xi = 0 \\ \left| \begin{array}{cc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad \xi = 0 \\ \left| \begin{array}{cc} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{array} \right| \quad \xi = 1 \end{array}$$

Чем дальше отстоит состояние, описываемое матрицей плотности, от чистого состояния, тем больше его энтропия смешения, тем больше степень беспорядка, которая в нём зашита.

Мы помним правило в форме постулата Бора, которое говорило:

1) наблюдаемый может принимать только значение принадлежащее спектру её оператора. Это правило не нуждается в модификации, так как спектр оператора определяется структурой оператора, которая не зависит от того в каком состоянии находится система. Есть возможность получить полезную экспериментальную информацию просто диагонализовав гамильтониан и, выписав диагональные элементы, получившейся матрицы, разности между ними делённые на постоянную планку будут давать частоты фотонов, которые эта система может испускать, а частоты вычисляются по длинам волн измеренным экспериментатором.

Что касается вероятностей таких измерений

2) если оператор наблюдаемый имеет дискретный спектр, то вероятность получения измеренного значения этой величины  $\lambda_n$  в состоянии  $\psi$ , есть квадрат скалярного

произведения вектора  $\psi$  на вектор  $\varphi_n$ , вектор базиса, отвечающий собственному значению  $\lambda_n$ . Модифицировать данное правило можно следующим образом — в обычных терминах средние значения величины  $L$  давались диагональным матричным элементом операторов

$$\langle L' \rangle = \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle$$

Теперь по определению

$$\langle L \rangle = \text{Tr}(\rho L) = \text{Tr}(|\psi\rangle\langle\psi| L)$$

Мы подставили сюда определение матрицы плотности, которая соответствует чистому состоянию. Под знаком следа мы можем делать циклическую перестановку, и тогда окажется, что

$$\langle L \rangle = \text{Tr}(\rho L) = \text{Tr}(|\psi\rangle\langle\psi| L) = \langle \psi | L | \psi \rangle$$

Если есть среднее значение любого оператора, в состоянии с матрицей плотности  $\rho$ , равно следу произведения матрицы плотности на матрицу оператора. Здесь мы делаем постулат о том, что как обстоит для чистого, так и будет обстоит для смешанного.

## Смешанные состояния

Если

$$\hat{\rho} = \sum p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

то получится

$$\langle \hat{L} \rangle = \text{Tr} \left[ \sum_p p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \hat{L} \right] = \sum p_i \langle \psi_i | L | \psi_i \rangle$$

Средняя величина оператора  $L$  в состоянии с матрицей плотности  $\rho$ , которая задана таким общим видом, будет представлять собой среднее значение по набору реализаций  $i$  от значений оператора  $L$  среднего в этом состоянии, а взвешиваться они будут с весами  $p_i$ .

Вот эта концепция — матрица плотности в общем виде представляет собой сумму вероятностей того, что нам попалось от первого до последнего состояния, срабатывает всё время в этом соотношении. Значит первый постулат мы модифицировали, в третьем изменили правило подсчета средних, соответственно тоже модифицировали, четвертый — это принцип соответствия, правила гамильтониана, в нем ничего не нужно менять, какие были гамильтонианы, такими и останутся.

## Уравнения движения

Пятый постулат — это уравнение движения. Мы знаем, как писать уравнение движения для волновой функции

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle$$

и теперь мы можем взять

$$\rho = \langle \Psi | | \Psi \rangle$$

и продифференцировать по времени, тогда мы получим

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \left\{ \frac{d}{dt} |\Psi\rangle \right\} \{ \langle \Psi | \} + \{ | \Psi \rangle \} \left\{ \frac{d}{dt} \langle \Psi | \right\}$$

Теперь, глядя на уравнение Шрёдингера, мы выясняем, что в одном слагаемом стоит знак плюс, из-за наличия мнимой единицы, а в другом стоит знак минус, следовательно возникает структура с разностью, которую мы можем записать

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{\rho}]$$

Это уравнение движения для матрицы плотности в чистом состоянии, поскольку матрица плотности общего вида может быть построена, как смесь нескольких матриц плотности чистого состояния с разными векторами чистого состояния, с разными вероятностями, их можно обобщить его на общий случай. А результат будет таков — скорость изменения оператора матрицы плотности пропорциональна коммутатору гамильтониана с оператором матрицы плотности, коэффициент пропорциональности равен  $-\frac{i}{\hbar}$

## Уравнение фон Неймана

Были две легко различимые категории величин: векторы в гильбертовом пространстве и операторы, было простое правило — операторы дают знание собственных значений, векторами можем не интересоваться, а векторы дают вероятности, с которыми можно наблюдать собственные значения. У них был совершенно разный тип нагрузки, теперь в новом языке, операторы по-прежнему, что делали то и делают, но у оператора плотности совершенно другая структура, он своими диагональными матричными элементами даёт не наблюдаемые, а вероятности.

С другой стороны он эволюционирует во времени, так как его уравнение отличается от уравнения для эволюции динамических операторов лишь знаком “-”. Называется это уравнение — уравнением фон Неймана. Решение:

Если

$$\hat{H} = \begin{vmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{vmatrix},$$

то уравнение будет иметь вид

$$\frac{d}{dt} \begin{vmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{vmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \begin{vmatrix} 0 & (E_1 - E_2)\rho_{12} \\ (E_2 - E_1)\rho_{21} & 0 \end{vmatrix}$$

Если двухуровневая система находится в состоянии без внешнего возмущения, описывается функциями своего собственного базиса, то уравнение фон Неймана говорит, что диагональные матричные элементы  $\rho_{11}$  и  $\rho_{22}$  с течением времени не эволюционируют, населенности сохраняются, это стационарная система в стационарных состояниях, ей некуда эволюционировать.

А вот недиагональные матричные элементы эволюционируют, производная по времени пропорциональна им самим с коэффициентом  $E_1 - E_2$  на  $-\frac{i}{\hbar}$  оказывается  $\rho_{12}$  меняется со временем по гармоническому закону.

Вспомним, что в уравнении Гейзенберга недиагональные матричные элементы вращаются со временем со скоростью, которая дается тем же самым выражением частота перехода, умноженная на  $t$  с префиксом  $i$ . Итак, мы дошли до точки, в которой сформулировали весь аппарат для описания эволюции квантовой системы с помощью формализма матрицы плотности.

## Лекция 9

### Постулаты для несепарабельных систем. Описание подсистемы

На предыдущей лекции мы начали изучение альтернативного способа описания состояний квантовых систем, которое нацелено на возможность описания открытых систем. То есть тех, которые не образуют полную изолированную квантовую систему, а представляют собой её часть, которая взаимодействует с окружением. Мы выяснили, что для систем, имеющих две и более степеней свободы, для композитных систем, подавляющее большинство состояний не может быть представлено в виде произведения состояний первой и второй подсистемы, в сепарабельном виде. Для этих случаев было намечено построение альтернативного языка, который поменял первый постулат, состояние описывалось уже не вектором в гильбертовом пространстве, а эрмитовским оператором плотности или матрицей плотности.

Пришлось поменять третий постулат, который раньше указывал вероятность того или иного результата измерения по матричным элементам, по квадратам скалярных произведений вектора состояния на базисный вектор. Пришлось поменять пятый постулат, который указывал уравнение движения, когда мы располагали двумя описаниями для вектора состояния: картиной Гейзенберга, в которой векторы неизменны, а операторы движутся и картиной Шредингера, в которой операторы неизменны, а векторы движутся. Здесь мы построили уравнение движения для оператора плотности, которое очень похоже на уравнение Гейзенберга для произвольного оператора с точностью до перемены знака, и подошли к группе интересующих нас вопросов.

Как описывать состояние подсистемы? Вся информация, которая выделяется для расчёта средних значений оператора, квадрата оператора, куба оператора и т.д. А знание моментов позволяет, с некоторыми оговорками, найти вид функции распределения, ответить на вопрос — как распределены возможные значения операторов в данном состоянии. Все это сводится к вычислению следа матрицы плотности, умноженного на интересующий нас оператор. Если система состоит из двух подчастей, то можно провести это вычисление следа в два этапа, сначала провести суммирование по индексам состояний той системы, которая нас не интересует, тогда получившийся объект будет представлять собой уменьшение числа математических структур, элементов, которые нужны, для того чтобы описать получившиеся редуцированные состояния. Эта матрица уменьшенной размерности носит название *редуцированной матрицы плотности*.

$$\hat{\rho}_A = Sp_B(\hat{\rho})$$

Рассмотрим самый простой пример, который здесь можно составить. Пусть есть две системы, и у каждой 2 уровня, например, речь идет о двух спинах, у одной частицы спин вверх или вниз, у второй частицы спин вверх или вниз. Всего четыре состояния, и произвольное состояние всей системы может быть записано в виде

$$\Phi = \alpha |\uparrow\uparrow\rangle + \beta |\uparrow\downarrow\rangle + \gamma |\downarrow\uparrow\rangle + \delta |\downarrow\downarrow\rangle$$

Теперь можно построить полную матрицу плотности с помощью построения проектора на вектор  $\psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ . Это значит, что матрица будет  $4 \times 4$ , в которой коэффициенты будут предшествовать следующим структурам.

$$\hat{\rho} = |\alpha^2| \uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\uparrow| + |\alpha^*\beta| \uparrow\uparrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + |\alpha^*\gamma| \uparrow\uparrow\rangle\langle\downarrow\uparrow| + |\beta\gamma| \downarrow\downarrow\rangle\langle\downarrow\downarrow|$$

Четыре элемента в первой строке, соответственно и во второй и в третьей и в четвертой. Операция взятия следа по состояниям подсистемы  $B$  сводятся к тому, что мы выбираем в этой матрице те элементы, у которых первые индексы относятся к подсистеме  $A$ , вторые индексы одинаковы, потому что след — это сумма диагональных матричных элементов. Значит, для того чтобы найти матричный элемент  $\rho_{11}$  редуцированной матрицы, необходимо взять элемент, у которого стоят одинаковые  $11$ -индексы у первой подсистемы и одинаковые матричные элементы у второй. Значит, войдёт член  $\rho_{11}$ , а следующий член войдёт  $|\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow|$ . Что даёт  $\rho_{11} + \rho_{22}$ . Пересчитывая все остальные матричные элементы, мы находим матрицу  $\rho_A$

$$\hat{\rho}_A = \begin{vmatrix} \rho_{11} + \rho_{22} & \rho_{13} + \rho_{24} \\ \rho_{31} + \rho_{42} & \rho_{33} + \rho_{44} \end{vmatrix}$$

Мы использовали только одну формулу определения. Все, что понадобилось сделать, это пройти по матрице, посмотреть, где стоят одинаковые состояния системы с индексом  $B$ , и собрать в предшествующие коэффициенты. А что происходит с информацией, которая содержалась в матрице  $\rho$ ? В ней было 16 коэффициентов матричных элементов, из них четыре входят в редуцированные элементы матрицы плотности дважды, восемь по одному разу, а четыре не входят вообще. Оказывается, что элемент редуцированной матрицы плотности содержит действительно намного меньше информации, чем её было у матрицы плотности всей системы. Описание подсистемы в типичных случаях всегда содержит информации меньше чем нужно было бы для того, чтобы описать квантовое состояние этой системы. Пример:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)$$

Для такой системы

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Вот так выглядит матрица плотности системы в целом, если система находится в состоянии суперпозиции двух функций базиса. Теперь можно вычислить редуцированную матрицу плотности.

$$\hat{\rho}_A = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Это маленькая матрица уже выписалась, поэтому оказывается, что это матрица плотности запутанной системы. Ну а технический результат — это состояние с минимальной частотой и максимальной энтропией. Можно считать, что когда система

находится в квантовом состоянии

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle),$$

каждая из её подсистем находится в состоянии

$$\hat{\rho}_A = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Это проявляется через вычисление индекса частоты – это  $\pi$ , это след квадрата матрицы плотности и это матрица плотности, которая даёт энтропию на уровне 0.5.

Сама идея описывать парциальные состояния с помощью характеристик редуцированной матрицы плотности, возникла довольно поздно. Возникла идея рассматривать энтропию смешения как меру запутанности состояний подсистем. В современной литературе применяется термин *запутывание формирования*. Мы ответили на один из важнейших вопросов – как описывать состояние подсистем. Ответ – редуцированной матрицей плотности.

## Различение сепарабельных и несепарабельных систем

Второй вопрос – как по параметрам состояния определить, является это состояние сепарабельным или нет, решается таким же образом.

Необходимо взять вектор состояния, вычислить для него матрицу плотности, а дальше посмотреть, выполняется ли соотношение – произведение диагональных элементов равно произведению действующих антидиагональных, посмотреть, выполняется ли соотношение  $\rho^2 = \rho$  и найти спектр матрицы плотности для чистых состояний. Он содержит одну единичку и дальше набор нулей. Ответить на вопрос, является ли функция  $\Psi(x, y)$  сепарабельной не так просто, потому что в ней спектр является непрерывным. Если она пишется в виде

$$\phi(x)\psi(y),$$

то, конечно видно, что она сепарабельна. А если нет, то возникает вопрос – можно ли повернуть оси в пространстве  $xy$  так, чтобы функция  $\Theta(x, y)$  распалась на

$$\phi(x)\psi(y)',$$

здесь начинаются разные варианты допустимых преобразований. Если преобразование линейное, тогда один набор функций, для которого реализуется сепарабельность. В текущей научной литературе мы можем увидеть несходящиеся между собой объяснения определения запутанности для непрерывных переменных.



## Рассмотрение композитных систем, систем тождественных частиц

Некоторые технические задачи можем решать с помощью введённых определений. Рассмотрение систем с несколькими степенями свободы, композитных систем, для которых запутывание представляет самостоятельный интерес и активно изучается современной квантовой теорией, является, как правило, изучением систем тождественных частиц. Число типов частиц, в окружающем нас мире, если под частицами понимать устойчивые агрегаты, сравнительно невелико. Это базисный или Менделеевский уровень, при котором всё вещество рассматривается как состоящая из частиц трех типов – протонов, нейтронов и электронов. Если частицы только трех типов, а параметры частиц одного типа совпадают между собой в пределах той точности, которую имеет эксперимент. То есть, с какой точностью мы умеем измерять заряд электрона или массу протона, с той же самой точностью этот результат будет получен в другой лаборатории, где заведомо работали с другими экземплярами тех же самых частиц. Относительная точность, с которой известны характеристики ряда стабильных частиц  $\delta_{fund} \approx 10^{-8}$ . Есть эксперименты, которые говорят что

$$\frac{|e_d - e_p|}{e_{d,p}} \sim \begin{matrix} 5 * 10^{-19} \\ \text{или} \\ 5 * 10^{-20} \end{matrix}$$

В тридцатые годы английский физик Дирак развил теорию, в которой допустил существование частиц, обладающих одиночным магнитным полюсом или магнитным зарядом. Из этой модели вытекает, что если в природе существует хотя бы один магнитный монополю, то заряды всех частиц квантованные, то есть кратны в точности одной и той же величине, связанной с магнитным зарядом монополя. Оказывается, что объекты одного сорта имеют одинаковые количественные характеристики со всей точностью, которую дает сегодняшний эксперимент, и поэтому разумно считать, что в наших моделях массы двух электронов, заряды двух протонов и так далее равны друг другу в точности. С одной стороны, это можно использовать как правило, которое говорит, что все частицы одного класса неразличимы.

Тождественность частиц имеет огромное влияние на структуру пространства физических состояний, которые могут быть реализованы в нашей части вселенной.

В рамках старой квантовой теории была возможность описывать свойства систем с очень слабым взаимодействием частиц между собой, и в некоторых случаях такие модели давали описание свойства спектров не очень сложных атомов. Было установлено, что понять структуру этих спектров можно, если предположить, что каждая «орбита» занята не более чем одним электроном. Принцип Паули утверждал, что в системе не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами. Три числа берутся из теории движения в центральном поле — это главное квантовое число, это магнитное квантовое число, это орбитальное квантовое число, а четвертое — это спиновое квантовое число – индекс, состоящий из двух позиций, либо вверх, либо вниз. Чтобы сформулировать версию принципа Паули, относящуюся к современной квантовой теории нужны три термина:

- 1) частицы с полуцелым спином называются *фермионами*
- 2) частицы с целым спином называются *бозонами*

В Менделеевской модели мы можем изменить расклад и ввести набор из новых частиц, которые будут называться *ядрами*, отказаться от рассмотрения внутреннего состава ядер и каждое ядро описывать, как имеющее массу, как имеющее заряд и как имеющее спин, но делать это с оглядкой на то, в каком диапазоне энергий будут проходить эксперименты и выбирать. Чем меньше энергия двух объектов, с которыми мы работаем, тем более сложной по составу может быть частица, которую мы будем рассматривать в виде фундаментального нерастаможенного объекта. В химическом опыте ядерные превращения происходить не должны. Это означает, что понятие фермион и бозон — это понятия, которые применимы к структурным элементам нашей модели. Электрон Протон и Нейтрон — это фермионы. Соответственно, если ядро состоит из двух нуклонов, то его спин оказывается равным единице или нулю, в любом случае это целое число, и такое ядро представляет собой бозон.

- 3) Перестановка – если  $\Psi(q_1 \dots q_N)$  подвергнуто преобразованию, в котором  $q_i \rightarrow q_j$ , а  $q_j \rightarrow q_i$ , то это есть перестановка частиц.

Перестановка частиц - это не механическая операция, в которой мы два объекта меняем местами в пространстве, в отношении элементарных частиц это бессмысленно, потому что на всю точность наших экспериментов протоны не отличаются друг от друга. Но эта трансформация - это изменение способа описания данного состояния. Такое состояние может породить много других разных. Если все частицы тождественны, то все описания с разными перестановками будут эквивалентны друг другу. Развитие физики в этой области шло бешеным темпом, поэтому ни одна из возможных альтернатив не происходила.

## Общий принцип Паули

После введения трех ключевых терминов можно озвучить шестой по счёту постулат — система тождественных бозонов описывается симметричной волновой функцией, которая при перестановке частиц остается неизменной. Система тождественных фермионов описывается антисимметричной волновой функцией, которая при перестановке частиц меняет знак.

Будем называть эту формулировку *общим принципом Паули*. Эта заготовка лучше старой формулировки принципа Паули тем, что, разбирая свойства многочастичных систем, композитных систем, мы отметили, что у подсистемы отсутствует определённое квантовое состояние, как вектор гильбертового пространства. Если отсутствует возможность придать результатам измерений определённые значения, если нельзя приписать состоянием определённой квантовые числа, если так формулировка старого принципа Паули, которая говорит, что не существует двух электронов с одинаковыми квантовыми числами, то можно написать волновую функцию системы электронов в целом, у отдельных электронов никаких квантовых чисел не будет, и принцип Паули нельзя даже в голову взять. Это было сделано в двадцатые годы, до

появления современной квантовой теории, но сочетание двух вещей, во-первых, идеи о приближенном описании сложных систем, как интегрируемых систем, во-вторых, попытка приписать определённые частоты движения частям этих систем, это был единственный способ, которым теория могла двигаться.

С другой стороны тот факт, что квантовые параметры сложились таким образом, что энергия взаимодействия электронов между собой оказывается много меньше, чем энергия взаимодействия электронов с ядром. Эта величина меняется для разных атомов, для лёгких атомов примерно  $\frac{1}{6}$ , для тяжёлых  $-\frac{1}{7}$ , причем 6 и 7 - это не комбинация каких-то фундаментальных констант, а очень глубокое отражение каких-то симметричных свойств пространства. Мы точно не знаем, откуда взялось число, но знаем, что оно достаточно маленькое, чтобы на нём можно было строить приближённые расчёты.

На что влияет принцип Паули? Возьмём модель, которая состоит из нескольких тождественных частиц, находящихся во внешнем потенциальном поле. Пусть есть потенциальная

$$H = \sum_{i=1}^N h_i,$$

где

$$h_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + U(q_i)$$

Все параметры одинаковые, всё тождественно, а частицы совершенно не знают друг про друга. Мы определяем спектры в этой яме и начинаем увеличивать число частиц. Бессмысленно говорить о классических частицах, если здесь есть квантовые уровни. Нам известно, что все спины являются или полуцелыми, или целыми. Это не факт, а теорема, которая вытекает из того, что оператор углового момента по своему определению, заданному алгебраическими свойствами, может иметь либо целое, либо полуцелое собственное число. Если попадется частица, у которой собственный спиновый момент будет 0,234, то придумывать какой-то новый способ описания дополнительной степени свободы. Если мы имеем фермионы, то можем заселить на первый одну частицу со спином  $\frac{1}{2}$  и еще одну частицу со спином  $-\frac{1}{2}$ .

Теперь, если есть две частицы, то в силу требования принципа Паули мы должны построить одну-единственную комбинацию, которая обладает свойством асимметрии. Волновая функция должна иметь вид

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)]$$

Это нуль, поэтому оказывается, что построить антисимметричную функцию с одинаковыми индексами не получается, следовательно, этот уровень нельзя заселить двумя частицами. Если мы работаем с бозонами, то у нас есть квантовые числа  $m$  и  $n$ , то можем записать волновую функцию с разными индексами

$$\Psi = (m \neq n) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_m(q_1)\psi_n(q_2) + \psi_m(q_2)\psi_n(q_1))$$

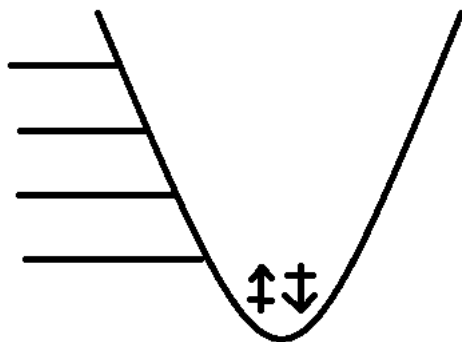


Рис. 9.1. Яма с добавленными частицами на первом уровне

если  $m = n$ , то получится функция, состоящая из двух произведений

$$\psi_m(q_1)\psi(q_2)$$

Там, где существует два разных индекса, существуют две функции базиса, но только одна комбинация этих функций отвечает требованию принципа Паули. Для частиц фермионов, из-за того, что нельзя поместить две частицы в состояние с одинаковыми индексами, оказывается, что всегда приходится брать функции, у которых индексы были бы различными. Возьмем модель, у которой

$$\epsilon_n = \sqrt{n},$$

где

$$n > 1$$

Основное двухчастичное состояние – 11, у него энергия две единицы. Если частицы различимы, то можно положить эту частицу в одно-единственное состояние. Если первая и вторая частицы в одинаковом состоянии, то две частицы в одно и то же состояние положить нельзя.

	<i>B</i>	<i>F</i>	<i>B</i>
1,1	2.0	1	0 1
1,2	2.41	2	1 1
1,3	2.73	2	1 1
2,2	2.82	1	0 1

За счёт требования принципа Паули кратность вырождения состояний имеет тенденцию к уменьшению, грубо говоря, в два раза. Если пройти первый десяток состояний, то окажется что фермиевская кратность вырождения к невырожденному случаю – 0,48, а бозовская – 0,58. Отсюда становится понятно, что фермиевская даёт

принцип запрета. Путем фиксации определенного типа симметрии принцип Паули и для бозо-частиц, и для ферми-частиц резко уменьшает число допустимых квантовых состояний. Мы разобрали простейшую задачу, где две частицы, и увидели как принцип Паули по ферми, так и по бозо уменьшает число вырожденных состояний, следовательно, уменьшает число допустимых уровней и можно попробовать и перевести это явление на язык динамического взаимодействия. Ответим на вопрос — что возникает между тождественными частицами, притяжение или отталкивание? Пусть

$$U(x,y) = \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2} + \frac{\lambda^2}{2}(x-y)^2$$

В параболической чаше движутся две частицы, которые взаимодействуют с параболическим потенциалом, который их притягивает между собой. Можно повернуть оси этой системы, взять переменные

$$\frac{x+y}{\sqrt{2}} \quad \text{и} \quad \frac{x-y}{\sqrt{2}},$$

тогда получится такой гамильтониан

$$\frac{\xi^2}{2} + (1+\lambda)\frac{\eta^2}{2}$$

Это означает, что движение происходит в эллиптической яме, у которой одна частота движения — единица, а другая —  $\sqrt{1+\lambda}$ . В двумерном случае плотность состояний пропорциональна плотности, заключенной внутри кривой

$$U(x,y) = E$$

Можно получить спектр, если проинтегрировать по замкнутой фазовой траектории на плоскости  $x$  и  $\pi$  и потребовать, чтобы площадь внутри этой траектории была равна  $\frac{2\pi h}{n}$ , где  $n$  — номер уровня, далее в  $n$  вставили  $n + \frac{1}{2}$  и читаем это, как число уровней с энергией, не превосходящей  $E$ , может быть аппроксимирована как площадь, ограниченная фазовой траекторией на базовой поверхности, деленная на  $2\pi h$ . Эта формула обобщается на случай высоких размерностей. Сейчас у нас размерность равна двум, поэтому мы можем изобразить формулу из правила Вейля следующим образом

$$\rho(E) = \frac{m}{2\pi h^2} S(E),$$

где  $S(E)$  — площадь, на поверхности  $x, y$ , лежащая внутри линии потенциала энергии. Тогда получается соотношение

$$S = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda}} S_0(E)$$

Число уровней стало вдвое меньше при наличии принципа Паули, чем было в его отсутствие. Необходимо взять параметр  $\lambda = 3$ . Чтобы эмулировать систему двух

частиц с взаимодействием, которое навязано принципом Паули, динамической системой двух частиц, притягивающихся между собой, необходимо в

$$U(x,y) = \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2} + \frac{\lambda^2}{2}(x-y)^2$$

взять  $\lambda = 3$ . Иными словами, частота, соответствующая взаимодействию двух частиц должна быть в  $\sqrt{3}$  больше, чем частота колебаний отдельной частицы. Принцип Паули говорит, что взаимодействие между частицами является сильным, а это серьезное изменение всей физики. Требование, оставить от всех функций, которые у нас есть, только те, которые удовлетворяют требованиям перестановки. Это очень жесткий отбор, который очень сильно меняет результаты расчетов.

Как же нам удалось игнорировать это взаимодействие в тех задачах, которые мы до сих пор решали. Для задачи об атоме гелия решили задачу об энергии основного состояния, и теперь, поскольку в атоме гелия присутствуют два электрона со спином  $\frac{1}{2}$ , можно записать волновую функцию основного состояния в виде произведения двух функций

$$\Phi = \psi_{1s,\uparrow} * \psi_{1s,\downarrow}$$

У этой функции, по правилу Паули, все квантовые числа электронов различны, следовательно, такое состояние может существовать, мы для него всё и рассчитали. А как же два электрона, каждый из которых описывается определённой волновой функцией и имеет определенные состояния? Как это совместимо с тем, что у подсистем состояния нет? Оказывается, что мы угадали, выбрав сепарабельное состояние, в котором у электронов, по случайности, имеются квантовые числа. Вопрос, всё это можно или нельзя — это вопрос точности расчетов. Каждый раз, проводя вычисление, которое может быть сопоставлено с экспериментом, обязательно доводится до вычисления относительной погрешности  $\delta$ , потому что, только удержав в голове много десятков или сотен таких данных, можно сформировать свою собственную меру терпимости к тому, что можно и что нельзя делать в ходе приближенных расчетов.

Оказывается, что требование симметрии, которое накладывается принципом Паули, разрешает использовать только малую часть состояний в состоянии, а это означает, что в фазовом пространстве большая часть состояний недопустима, а уменьшение фазового объема — это какое-то сильное притяжение между частицами. Нормированная антисимметричная функция стационарного состояния системы  $N$  торжественных частиц может быть записана в виде детерминанта, составленного из одночастичных волновых функций

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_{ni}(q_k))$$

Индекс  $n$  здесь может означать номер строки, а индекс  $i$  нумерует состояния, которые входят в состав волновой функции. Эти индексы расположены в порядке возрастания, а индекс  $k$  указывается номер столбца. Вернемся к термину перестановка. Перестановка частиц есть перестановка двух столбцов в этой матрице, перестановка столбцов в матрице ведет к изменению знака детерминанта, как и требуется общим

принципом Паули. То есть, написать волновую функцию, которая удовлетворяет требованиям принципа Паули легко, но надо иметь ввиду, что это не единственная возможная форма.

Что происходит, если мы готовимся строить волновые функции из таких детерминантов? Оказывается, что состояние системы тождественных частиц полностью определены, если известен базис, то есть набор функций  $\Phi_n(q)$  и набор чисел заполнения, то есть указаны индексы тех состояний, которые входят в матрицу, от которой потом берётся определитель, и число вхождений.

Если есть базис, из которого мы берем функции, то достаточно сказать – сколько раз эта функция базиса взята в нашу волновую функцию. То есть необходимо указать индексом, о каком состоянии базиса идет речь, и указать число  $n$ . Например

$$\{0, 1, 0, 0, 1, \dots\} \text{Ферми}$$
$$\{0, 3, 3q, \dots\} \text{Бозе}$$

Эта строчка может описывать состояние системы фермионов и состояние системы бозонов. Поскольку система бозонов описывается просто произведением разных матричных элементов с взаимными перестановками, там числа могут быть нули и любые целые числа.

Числа заполнения в квантовой механике и квантовой статистике – это есть числа, указывающие степень заполнения квантовых состояний частицами квантово - механической системы многих тождественных частиц. Для системы чисел с полуцелым спином фермионов числа заполнения могут принимать лишь два значения: 0 для свободных состояний и 1 для занятых. Для системы чисел с целым спином бозонов – любые целые числа (0, 1, 2 и т д). Сумма всех чисел заполнения должна быть равна числу частиц системы.

Число частиц системы может меняться в ходе ее эволюции, поэтому если описывать превращение из первого состояния во второе, то волновую функцию можно записать как суперпозицию начального состояния с каким-то коэффициентом плюс конечное состояние с каким-то коэффициентом. Потому амплитуда начального состояния со временем падает, а амплитуда конечного состояния со временем возрастает. Получается, здесь сужен класс задач, с которыми мы имеем дело.

Фермионы подчиняются статистике ферми-дирака, а бозоны – статистике Бозе-Эйнштейна. Числа заполнения в системе тождественных бозонов могут быть любыми, как и в системе различных частиц. Принцип Паули называют *принципом исключения*, который говорит, что определенная область фазового пространства и для бозонов, и для фермионов стала недоступной. Множитель  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  показывает, что

$$\Omega_{Pauli} \approx \frac{1}{N!} \Omega_{cl}$$

Если взять монету 1 руб., которая весит (3) грамма и состоит на 70% из меди, на 30% из никеля, то в ней примерно полтора моля электронов, фазовый объём в этом



случае оказывается, сжат в  $10^{2^{10^{25}}}$ . Оказывается что мир вокруг нас определяется в большей степени множителем  $\sqrt{N!}$  и сжатием Паули

$$\Omega_{Pauli} \approx \frac{1}{N!} \Omega_{cl},$$

чем взаимодействием частиц, которые в этом мире присутствуют.

Существенные изменения законов движения и взаимодействия в том виде, в каком мы их знаем, на изучение доставшиеся нам части Вселенной приводят к исключительному обеднению структуры мира, которая ставит под сомнение какую-нибудь содержательно эволюцию не только на уровне возникновения жизни, но на уровне возникновения достаточно сложных молекул.

Принцип Паули – это не поправка, которая чуть-чуть меняет, сделанные нами вычисления, а это некое квантовое и исключительно сильное взаимодействие, которое формирует окружающий мир.



## Лекция 10

### Системы тождественных частиц

Мы рассматривали особые свойства систем, включающих в себя тождественные частицы. Необходимость этого вытекала из того, что мы наметили переход к ком-  
позитным системам. В этом случае необходимо продублировать аппарат описания систем, введя матрицу плотности как инструмент, который позволяет описывать состояние подсистемы, построить для неё уравнение эволюции, пополнять эти уравнения феноменологическими членами. Простых задач здесь почти нет, но сюжетная тема системы из нескольких частиц через такую логическую связку такова, что число типов частиц, а особенно устойчивых частиц, в нашей части вселенной мало.

Если говорить о частицах с конечными массами покоя, то это электрон и протон. Вопрос о том, является ли протон стабильным, дискуссионный. Есть оценки, которые говорят, что если он распадается, то время жизни много больше времени существования вселенной. Потому мы можем согласиться на две стабильных частицы плюс нейтрон, который в составе ядра тоже может быть стабильным. Такая модель была построена в середине тридцатых годов и для очень многих целей нам подходит. Часто оказывается, что частиц больше чем типов этих частиц, поэтому приходится иметь дело со специальными условиями, которым должны подчиняться системы, включающие в себя тождественные частицы. Мы назвали это *принципом Паули* и основали его на трех терминах: мы определили частицу с полуцелым спином как фермион и как бозон, и сказали, что важнейшую роль играет перестановка частиц, процедура, в которой волновые функции, зависящие от переменных  $q_i$  и  $q_j$ , превращаются в волновые функции с обратным порядком переменных.

В этой терминологии принцип Паули звучит как требование — волновая функция системы тождественных фермионов описывается антисимметричной волновой функцией, которая при перестановке любой пары частиц меняет знак. Волновая функция системы тождественных бозонов описывается полностью симметричной волновой функцией, которая при перестановке любой пары тождественных частиц переходит в саму себя. Мы убедились на простых примерах в том, что ограничения вносимые принципом Паули в любом случае уменьшают доступную частицам долю фазового пространства.

Для какой-то простой модели, например, гармонический осциллятор и частицы с элитарным взаимодействием можно и увидеть, что для двух частиц возникающий коэффициент тройка, то есть взаимодействие, вызванное принципом Паули в три раза больше чем взаимодействие с гармоническим осциллятором, в котором все это происходит. Это, конечно, не серьезное и число, но оно позволяет свыкнуться с мыслью, что требования принципа Паули являются более значительными, чем привычные нам, имеющие классический аналог взаимодействия. Мы говорили, что построить волновую функцию, обладающую полной необходимой симметрией не очень сложно, это может быть детерминант матрицы, в которой содержится какое-то фиксирован-

ное количество строк и столбцов с нормированным коэффициентом  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{ni}(q_n)|$$

Где  $q$  - это обобщенная координата, то есть это совокупность всех компонент, которые описывают данную волновую функцию, а поскольку в большинстве случаев речь идет о движении фермионов, то есть электронов в трехмерном пространстве, то это четыре компоненты, где три компоненты вектора координаты и одна дискретная компонента — проекция вектора спина на выбранное направление. Как можно упростить и преобразовать такую функцию? Начнем рассматривать с простейшего случая, когда речь идет о двух фермионах. Мы имеем модель, в которой все частицы помещены в какой-то потенциал, имеющий минимум, имеющий основное состояние. Все уровни в ней пронумерованы, а все уровни энергии это  $\epsilon_n$ , которые идут снизу вверх.

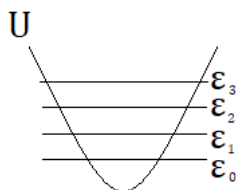


Рис. 10.1. Модель  $U$  с уровнями  $\epsilon$

Вопрос номер один — каково основное состояние такой системы? Ответ - в отсутствии взаимодействия достаточно взять такую конфигурацию, в которой обе, зависящие от пространственной координаты, волновые функции были бы одинаковые и совпадали с волновой функцией основного состояния  $\psi_0(\vec{r})$ . Тогда

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \psi_0(\vec{r}_0) | \uparrow \rangle & \psi_0(\vec{r}_1) | \downarrow \rangle \\ \psi_0(\vec{r}_2) | \uparrow \rangle & \psi_0(\vec{r}_2) | \downarrow \rangle \end{vmatrix}$$

Мы раскрываем определитель и получаем

$$\Psi = \psi_0(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2) \left\{ \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{2} \right\}$$

Оказывается, что в основном состоянии функция

$$\left\{ \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{2} \right\},$$

которая описывает спиновую часть волновой функции системы, соответствует значению  $S_z = 0$ , а знак минус приводит к тому что  $S = 0$ . Мы строили такие функции, когда включали оператор спина как частный случай оператора углового момента для полного значения квадрата спина  $S = 0$ . Тогда для системы двух частиц со спином

$\frac{1}{2}$  мы нашли, что есть четыре возможных состояния, из которых одно синглетное состояние соответствует спину равному нулю, а три других триплетных состояния соответствуют полному спину равному 1. Теперь мы выяснили, сто основное состояние обладает энергией

$$E_0 = 2\varepsilon_0$$

и оно соответствует полному спину равному нулю  $S = 0$  - синглетное состояние. Мы строили систему как совокупность невзаимодействующих частиц с гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N (\hat{T}_i + U(\vec{r}_i))$$

И вдруг оказывается, что энергия состояний системы таких тождественных частиц зависит от спина, несмотря на то, что в гамильтониане никаких спиновых переменных нет. Это одно из мест квантовой теории, в котором приходится сталкиваться с тем, что поворот в логике настолько крут, что его надо проходить на тренировках много-много раз. Как возникает ситуация, когда гамильтониан не содержит переменных какого-то типа, а энергетический спектр и стационарные состояния своими значениями энергии зависят от того какова вот это пропущенная переменная. Главное не потерять промежуточное звено в логике. Центральная опора это требование антисимметрии, которая находят в свое выражение в определителе, а как только мы расписали этот определитель, мы видим, что происходит довольно интересное событие — пространственная и спиновая части волновых функций факторизуется.

Волновая функция системы в целом может быть представлена как произведение волновой функции пары не тождественных частиц, но в одинаковых состояниях и волновая функция пары спинов, у которых суммарный спин равен 0. Первая часть, безусловно, симметрична, полная функция как следует из детерминантной структуры, несомненно, симметрична, следовательно, чтобы не разрушилась равенство, второй множитель во втором выражении должен быть антисимметричен по перестановке частиц. Если мы применим номера первой и второй частиц, то на месте  $|\uparrow\downarrow\rangle$  возникнет  $|\downarrow\uparrow\rangle$ , знаки останутся теми же самыми, но это эквивалентно тому, что поменялся полный знак волновой функции. Требование симметрии диктует структуру спиновой функции, а вместе с ней и величину спина.

Такую ситуацию мы рассматривали в нулевом приближении в теории атома гелия. Мы говорили, что волновая функция в меньшем приближении может быть описана как произведение волновой функции первого и второго электронов, а дальше мы сказали, что возьмем ее такой же по форме как волновая функция электрона в атоме водорода, то есть простая экспонента, и займемся расчетами. Но в таком случае функция оказывается симметричной при перестановке индексов, она не удовлетворяет принципу Паули, будто электроны это бозоны, а это совсем другое дело. Но мы ведем все расчеты с пространственной частью волновой функции. Мы считаем ее симметричной и имеем на это право, потому что пространственная часть полной волновой функции со всей симметрией действительно обладает этими свойствами. Мы получили ответ на вопрос — почему нам раньше сходило с рук игнорирование

требований принципа Паули? Потому что мы, неведомо для себя, постулировали ту структуру пространственной части, которой пространственная часть действительно обладает.

Если одну частицу положить на нижнюю орбиталь  $\epsilon_0$  и одну на верхнюю  $\epsilon_1$ , то будет вот такая волновая функция

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{vmatrix} \psi_0(\vec{r}_1) | \uparrow \downarrow \rangle & \psi_1(\vec{r}_1) | \uparrow \uparrow \rangle \\ \psi_0(\vec{r}_2) | \uparrow \downarrow \rangle & \psi_1(\vec{r}_2) | \uparrow \downarrow \rangle \end{vmatrix}$$

Две пары орбиталей  $\psi_0$  и  $\psi_1$  и при каждой из орбиталей электрон может иметь спин вверх или спин вниз. Напишем волновую функцию как детерминант матрицы  $2 \times 2$  и поставим здесь следующие индексы: в одной матрице будет стоять  $++$ , то есть во всех четырех слагаемых будет стоять одинаковая спиновая функция, в другой, в последней, в четвертой естественно  $--$ . Тогда появится функция вида

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2)) * | \uparrow \uparrow \rangle$$

Получается волновая функция, которая при перестановке частиц меняет знак пространственной части, не меняет знак спиновой части, значит, полная симметрия такая, какая требовалась. Эта функция номер один, а функция номер четыре

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_1) \psi_0(\vec{r}_2)) * | \downarrow \downarrow \rangle$$

Теперь можно построить волновые функции, которые будут содержать ту же самую пространственную часть, а спиновая часть у них будет: в одном случае

$$Sp = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle + | \downarrow \uparrow \rangle),$$

а во втором случае

$$Sp = \frac{1}{\sqrt{2}} (| \uparrow \downarrow \rangle + | \downarrow \uparrow \rangle) * (\psi\psi + \psi\psi)$$

Из четырех базисных волновых функций мы построили четыре новых комбинации, из которых три являются симметричными по спинам, при их перестановке, и антисимметричными по пространственным частям, при их перестановке. Все это функции, соответствующие трем значениям спина  $1, 0, -1$  и они обладают энергией

$$\epsilon_0 + \epsilon_1 \rightarrow \text{триплет}$$

Плюс есть четвертое состояние с той же самой энергией, у этого состояния спин равен нулю, пространственная часть симметрична, а спиновая антисимметрична, ее энергия будет

$$\epsilon_0 + \epsilon_1 \rightarrow \text{синглет}$$

Схема уровней в таком случае такая

$$\begin{array}{cc} S = 0 & S = 1 \\ \varepsilon_0 + \varepsilon_1 & \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \\ & (g = 3) \end{array}$$

Оказывается, что на одной только кинематике, на одних только свойствах симметрии волновой функцией, на одной только алгебраической структуре мы получаем достаточно сильный физический вывод. Если можно пренебречь взаимодействием частиц, то энергия синглетного состояния наименьшего всегда будет меньше чем энергия триплетного состояния наименьшего. *Мы не писали гамильтониан, мы не искали волновые функции, мы не вычисляли матричные элементы. Мы сразу выкинули общий результат, который говорит, что мало того, что энергетические уровни зависят от спина, оказывается, что некоторые закономерности носят универсальный характер, мы можем их выявить и объявить до того как пустились в расчеты с уравнением Шредингера.* Несмотря на то, что гамильтониан не содержит спиновых переменных, оказывается, что энергетические уровни тех или иных состояний зависят от полного спина в этих состояниях и такая зависимость носит название *обменного взаимодействия*.

Квантовая теория в окрестности установления основных постулатов развивалась так быстро, что практически любой термин цементировался мгновенно и пересмотру уже не подлежал. Философия, которая говорит то все что влияет на возможный спектр можно интерпретировать как взаимодействие. Теперь мы можем сказать, что у нас есть синглетные и триплетные волновые функции, обладающие нулевым моментом для этих состояний, как и для любых других, мы можем нарисовать матрицу плотности, а для матрицы плотности системы можно провести частичное суммирование и написать матрицу плотности подсистемы. Выглядеть это будет так

$$\rho = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \pm \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \pm \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

где плюс соответствует триплету, а минус соответствует синглету. Теперь можно найти, что матрица плотности первого спина такая же, как и у второго, потому что они тождественны

$$\rho_A = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \rho_B$$

Мы уже имели дело с этой матрицей плотности, она представляла собой матрицу плотности состояния, у которого чистота, то есть способность быть аппроксимированной заданным вектором гильбертова пространства, минимальна, а энтропия, то есть мера неопределенности, которую мы определили, взяв термодинамическое выражение для энтропии распределения, оказывается максимальной. Аналогично рассмотренным примерам, волновая функция системы  $n$ -фермионов со спином  $\frac{1}{2}$  тоже

может быть записана в виде произведения пространственной части волновой функции на спиновую.

Список пространственных волновых функций входящих в матрицу или список соответствующих им квантовых чисел называется *конфигурацией состояния* или *электронной конфигурацией*. Вводя понятие запутанности, как оппозицию понятия сепарабельного состояния, мы говорили, что в общем случае далеко не все состояния могут быть представлены сепарабельной волновой функцией и потому в общем случае нельзя говорить о том, что у нас находится электрон в состоянии  $A$  другой электрон состоянии  $B$  и так далее. Но в большинстве случаев конфигурации атома даются именно в таких словах — один электрон содержится в такой-то волновой функции, два электрона в таких-то и так далее. Здесь нет желания нарушит чистоту терминологии, есть типичная ситуация двусмысленности.

Волновую функцию, входящую в качестве одного из элементов в матрицу плотности, детерминант которой будет формировать настоящую симметричную матрицу плотности принято называть *состоянием*. Хотя при раскрытии детерминанта факторизуемость исчезает. Волновую функцию, где один индекс 0, а другой 1, нельзя записать. Максимальная энтропия, максимальная запутанность двух состояний, а это две тождественных частицы, лежащие в состоянии с минимальной энергией, при которой спин равен единице. Вернемся к вопросу о том, как происходило становление этих соотношений и утверждений в квантовой теории. Началось все в 1924 году, когда Сатъендра Нат Бозе высказал гипотезу о том, что состояние системы световых квантов полностью определяется распределением чисел заполнения, которые указывают, сколько квантов находится в ячейке размером  $h^3$ .

Ранее мы писали формулу Вейля

$$N(E) = \frac{\Phi(E)}{(2\pi h)^d}$$

Такое состояние называется *мода электромагнитного поля*, а процедуры, с помощью которой спектр квантов делают дискретным тоже нам известно. Считают, что поле, погруженное в ящик обычно кубической формы, граничные условия на стенках ящика формируют как требования периодичности, хотя можно потребовать и непроницаемости. Электромагнитное поле, заключающееся в ящике, может быть представлено как набор гармонических осцилляторов, не взаимодействующих между собой, а дальше включается обычная статистическая физика. С помощью своей гипотезы Бозе получил формулу Планка для спектра излучения абсолютно черного тела, но уже без обращения в классической физике.

В 1925 году Паули ввёл четвертое квантовое число, которое впоследствии развилось в проекцию спина, и сформулировал принцип запрета, старый принцип запрета, что «в атоме никогда не может быть двух или более эквивалентных электронов, для которых в сильных полях совпадали бы все квантовые числа  $n, k_1, k_2, m_1$ , если в атоме существует электрон, для которого эти квантовые числа во внешнем поле имеют



определенные значения, это состояние занято». Паули решал конкретную и очень узкую задачу, заведомо приближённо речь шла о некоторых свойствах спектроскопии первых уровней возбужденных многоэлектронных атомов в сильном внешнем поле. Паули не знал, что он устанавливает общий принцип, речь шла только о приемлемой нумерации линии в условиях аномального эффекта Зеемана.

В 1926 году Ферми поставил задачу о свойствах идеального газа, частицы которого удовлетворяют принципу Паули. «Поскольку это правило Паули оказалась чрезвычайно плодотворным при толковании спектроскопических данных, мы попытаемся выяснить, не будет ли оно полезно также и в случае задачи квантования идеального газа» Логика Ферми в данном случае легко понять, что представляло собой система, к которой был применен принцип Паули? Система взаимодействующих электронов плюс ядро, но сравнение простых моделей с экспериментом показала, что взаимодействие электронов между собой мало по сравнению с их взаимодействием с ядром. Характерный параметр где-то  $\frac{1}{6}$  или  $\frac{1}{7}$ , а если теперь заменить, то, что такое идеальный ферми-газ? Это газ, которым взаимодействие тоже не учитывается, а чтобы он не разлетелся надо поместить его в коробку.

Ферми рассмотрел задачу, в которой идеальный газ погружен в потенциал гармонического осциллятора. Решив задачу, Ферми направил первое сообщение о результатах в редакцию итальянского журнала, где оно было получено 7 февраля 1926 года, а полная статья поступила в редакцию немецкого журнала 26 марта. Но в начале 1926 года стали выходить работы Шредингера, установившие уравнения его имени и мгновенно изменившие положение дел в квантовой теории. Первая статья Шредингера - «Квантование как проблема собственных значений 1» поступила в редакцию она 27 января 1926 года и увидела свет в начале марта. Отсюда следует вывод, что по хронологическим причинам Ферми еще не знал уравнение Шредингера и обходился другими средствами, а именно старой квантовой теорией, которая позволяла ему решить эту задачу с помощью квантовых условий Зоммерфельда, в нашей терминологии — правило квантования Бора – Зоммерфельда. Под состояниями понимались стационарные состояния, была решена задача об идеальном газе и вычислены термодинамические функции этого газа.

В июне 1926 года Гейзенберг посылает статью, в которой рассматривает задачу многих тел в квантовой механике, но он уже знает уравнение Шредингера, он уже знает теорию возмущений Релея-Шредингера, в том числе для вырожденного случая, потому что она расписана Шредингером, в его первой работе и опирается на свойства сильной гибридизации состояний вырожденных уровней сколько угодно слабым возмущением. Логика рассуждений Гейзенберга такая — если частицы тождественны, то состояния с волновыми функциями  $\psi_1(\vec{r}_1)$ ,  $\psi_2(\vec{r}_2)$  и  $\psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)$  будут в точности вырождены. В результате сколько угодно слабого взаимодействия эти состояния гибридуются и образуют пару состояний — симметричная и антисимметричная. Состояния таких типов образуются из каждой пары сепарабельных состояний. Можно показать, что переходы между состояниями разных типов, связанные с излучением невозможны. Система будет оставаться в классе состояний с определенной симметрии по отношению к перестановкам. Значит что весь мир, будучи

разделен на системы тождественных частиц, окажется разделенным на два класса, в одном из них происходят переходы только между функциями симметричными, а в другой только между антисимметричными, получается, есть два типа вещества, которые мы маркируем как 1 и 2. А в каком классе мы находимся, и какова их пропорция в мире решается экспериментом.

Если есть принцип Паули, то для фермионов в атомах обязательно выполняется требования асимметрии. В этой работе Гейзенберг сформулировал то, что если в природе существует только одна система из двух, то это с одной стороны приводит к уменьшению статистических весов именно в направлении, предложенном Бозе, с другой стороны при правильном выборе системы запрет Паули для эквивалентных орбит выполняется сам собой. Действительно соображение Бозе уменьшают фазовый объем вдвое, а принцип Паули запрещает состояние, и тоже уменьшает фазовый объем вдвое.

В августе того же года Дирак посылает статью, которая поступила в редакцию 26 августа и была опубликована 1 октября 1926 года, он уже опирается на теорию Шредингера, он знает и цитирует работу Гейзенберга. Работы Гейзенберга и Дирака во многом схожи, но в статье Дирака более четко указана связь типа статистики Бозе - Эйнштейна и симметрии волновых функций. Работа Ферми 1926 года Дираку не известна, и он заново строит теорию идеального газа частиц, подчиняющихся принципу Паули. Это приводит к тем же самым результатом и в итоге формулировка Дирака такая – «антисимметричная функция тождественно исчезает, когда два электрона находятся на одной и той же орбите, это значит, что в решении задачи с помощью антисимметричных собственных функций, не может быть двух или более электронов на одной орбите, что и есть принцип запрета Паули». Работы и Гейзенберга и Дирака содержат формулу

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{ni}(q_i)|$$

Интересно, что в современной литературе такая форма называется *детерминантом Слейтера*, который употребил ее для вычисления комплексных спектров в 1929 году и можно увидеть в литературе очень много ссылок на это якобы изобретение Слейтера. За три года, к осени 1926 года, трудами семи физиков был создан теоретический аппарат пригодный для решения многоэлектронных задач как в квантовой механике — общий принцип Паули, так и в статистической физике — статистика Ферми-Дирака включение такой, не имеющий классического аналога как принцип Паули, идеи в аппарат квантовой теории, которая строилась вокруг гамильтонианов, полученных с помощью принципа соответствия, произошло в историческом масштабе мгновенно. Если есть двукратно вырожденный уровень, то достаточно сколько угодно маленького возмущения, чтобы возникли совершенно новые комбинации, симметричные и антисимметричные. Оказывается, что эту теорему вывести легко, но заметить ее и сделать из нее, так сказать, подшипник, на котором все поворачивается, как раз то, что сделали Дирак и Гейзенберг, это то чем гениальные физики отличаются от хороших физиков.

На самом деле ситуация 1926 года была далека от того, что мы сегодня понимаем даже по школьным знаниям. Например, физика знала две элементарные частицы



— электрон и протон. С электроном всё стало ясно, у него спин  $\frac{1}{2}$  он подчиняется принципу Паули, описывается статистикой Ферми – Дирака. А что с протоном? Два вопроса: чему равен спин протона, и какой статистике подчиняется протон?

Принципиальная схема опыта, основанного на изучении вращательного спектра молекулы водорода, была предложена в 1927 году Хундом, а измерения по этой схеме были сделаны в 1928 году Хоре, выяснилось, что у протона спин  $\frac{1}{2}$ , он удовлетворяет принципу Паули и описывается статистикой Ферми-Дирака. До открытия нейтрона, в 1932 году, ядро описывалось моделью Ван ден Брука, предложенной в 1913 году. Ван ден Брук предложил считать ядро состоящим из протонов и электронов. Наличие протонов в ядре, несомненно, потому что при столкновениях протоны могут вылететь из ядра. Аргумент второй — масса ядер, приблизительно кратна массе протона с погрешностью примерно 1%. Наличие электронов в ядре тоже, несомненно, потому что при бета-распаде электроны вылетают из ядер распадающихся атомов. При этом нельзя было объяснить, каким образом ядро с поперечником  $10^{-13}$  сантиметра может включить в себя электрон с длиной комптоновской волны  $10^{-11}$  сантиметров. Вся эстимационная физика была тогда уже готова, если хочешь локализовать электрон в области, которая много меньше длины волны, то придется сообщить ему энергию, которая много больше  $mc^2$ , а если у этого объекта будет такая энергия, то он может начать испускать электрон-позитронные пары. А окажется, что тут не один электрон, а куча электронов и кучка позитронов, что в опытах не наблюдалось.

Во-вторых, принцип Паули начинается с того, что подсчитывается спин тех частиц, из которых выстраивается система. Можно строить для элементарных частиц, а можно для комплексных. Оказалось то ядро азота 14 должно содержать 21 фермион со спином  $\frac{1}{2}$ , а сегодня мы говорим, что там 7 протонов 7 нейтронов. А в модели Ван ден Брука там было 14 протонов и 7 электронов, которые компенсировали 7 единиц заряда, итого число частиц нечетно, фермион со спином  $\frac{1}{2}$  имеет полуцелые спины, и подчиняются статистике Ферми-Дирака, тогда как эксперименты показывали, что ядра азота этого изотопа подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна, то есть имеют целый спин, который, в конце концов, измерили и он оказался равен 1. Эту нестыковку называли *азотной катастрофой*. Развитие шло совершенно бешеными темпами, нужно было привлечь внимание хоть к какой-то заметной части сообщества физиков, что было сделано. Чтобы исправить ситуацию, придумывали словесное оправдание - говорилось, что электрон внутри ядра теряет свою индивидуальность. Если электрон теряет свою массу, которая определяет комптоновскую длину волны и тем самым теряет индивидуальности свой спин, то почему этот обломок продолжают называть электроном?

Эти спектроскопические проблемы были замечены примерно в 1928-1929 году, уже через три года Чедвиком был открыт нейтрон и сформулирована *гипотеза Иваненко – Гейзенберга*, которая дала перспективы для устранения этих трудностей. Необходимо было установить, чему равен спин нейтрона, какой статистике он подчиняется. Спин нейтрона был особенно актуален, он позволял понять является ли нейтрон связанным состоянием протона и электрона, или является самостоятельной

элементарной частицей. Если это связанное состояние протона и электрона, двух фермионов со спином  $\frac{1}{2}$ , то его спин должен быть равен единице. Спектроскопические измерения для молекул дейтерия, аналогичные опытам Хоре, сделанные Мерфи и Джонсоном в 1934 году показали что дейтрон — связанное состояние протона и нейтрона, это бозон со спином 1. Это оставляло два варианта, спин нейтрона равен или  $\frac{1}{2}$ , или  $\frac{3}{2}$ , прямые измерения, давшие меньшее значение были сделаны только в 1947 году, но, еще до всяких прямых измерений значения спина нейтрона -  $\frac{1}{2}$ , были общеприняты как гипотеза, включенная в теорию ядра. Связь спина со статистикой, которую мы положили сразу в основу постулата, стала эмпирическим фактом к концу 1930-х годов. Массой экспериментальных данных было подтверждено, что спин элементарных частиц не утрачивается в составных частицах, например, в ядрах, а определяет их статистику.

Для составных частиц действует правило или теорема, которую называют именами *Эренфеста – Оппенгеймера*, установленные в 1931 году, то есть до открытия нейтрона. Статистика составной системы определяется четностью числа входящих в нее фермионов, при нечетном числе — это фермион, а при четном – бозон. Огромный вклад в продвижение внес Паули, который поставил вопрос об источнике принципа Паули, который был проверен на атомных молекулярных ядерных системах, имел тысячи экспериментальных результатов в свою поддержку, но Паули поставил вопрос «почему?». В 1940 году он опубликовал знаменитую работу «Связь между спином и статистикой», в которой показал, что в рамках квантовой теории поля, из требования положительности энергии любых состояний вытекает статистика Ферми-Дирака для частиц с полуцелым спином, а из требования коммутативности наблюдаемых в пространственно — временных точках, разделенных пространственно — подобным интервалом, следует статистика Бозе - Эйнштейна для частиц с целым спином. Два результата: энергия любого состояния системы частиц не отрицательна, потому что включает в себя  $mc^2$  и не может перейти в отрицательную область, и явления, происходящее в точке от одной до которой не может дойти световой сигнал, между собой никак не связаны, они и оказались с теми источниками, из которых вытекает современная формулировка принципа Паули. Только после этого появились термины бозон и фермион. Были поставлены вопросы:

- 1) Так описывать подсистему? Ответ — матрицей плотности
- 2) Так количественно дать меру квантовых корреляций? Ответ — через параметр чистоты, через параметр энтропии и через концепцию запутанности

В основном состоянии система может находиться, только если ее полный спин равен нулю, мы описали это обстоятельство как наблюдение. Гамильтониан не содержит спиновых переменных, но значение энергии стационарных состояний зависит от полного спина системы. На основании этого мы построили матрицу плотности состояния системы, редуцировали и убедились, что редуцированные матрицы плотности обладают максимальной запутанностью. Иными словами частицы не взаимодействуют, но их состояния могут быть максимально запутаны по спинам. Вопрос о

запутанности, о наличие корреляции не может не рождать идеи о том, что взаимодействие всегда усиливает меру корреляций в поведении двух систем. Оказывается, эта классическая интуиция не работает, частицы могут не взаимодействовать и при этом обладать максимальной запутанностью в своем поведении.

Возможное значение энергии, например, двух частиц, получается как значение одной частицы в первом, одной во втором состоянии, это практически то же что нам давал старый принцип Паули. Ни одно состояние не может быть взято дважды. Значит при вычислении средних значений одночастичных операторов наличие квантовых корреляций несущественно. Если нас интересует средняя энергия частицы, то она получается одинаковой как с факторизацией, так и с правильной симметрией. Это относится к системам без взаимодействия.

Общие физические соображения непрерывности подсказывают, что если взаимодействие тождественных частиц является слабым, то допущение возможности представить волновую функцию в виде произведения волновых функций двух состояний для каждой частицы, является хорошим приближением. Вырождение, присущее системам без взаимодействия, будет сниматься, уровни энергии начнут зависеть от спины, но если взаимодействие слабое, то эти изменения, например величина расщепления уровней, будут невелики. Получается вывод — для систем тождественных фермионов со слабым взаимодействием большая часть эффектов, обусловленных принципом Паули, учитывается старым принципом и совместимо сепарабельным представлениям вектора состояния.

Это результат, который объясняет, почему вообще в эту область удалось так близко так подойти. Когда мы смотрим проекцию логики на квантовую теорию, как только мы видим постулат  $S = 0$ , мы действительно должны спрашивать «откуда это взялось?». Надо всегда смотреть не на логическую проекцию, а на ее историческое описание. Вначале была старая квантовая теория, эта старая квантовая теория вплотную в себя идею занятых состояний и принципа запрета, когда пришлось продвигаться дальше и учесть взаимодействия все профессионалы уже хорошо понимали, что взаимодействие является слабым и может только немножечко сдвинуть уровни. Нам хорошо удается считать уровни, например, гелия с помощью использования принципа запрета, есть еще поправки, связанные с антисимметрией волновой функцией с требованиями принципа Паули, но эти дополнительные поправки являются относительно маленькими. Именно таким представлением мы пользовались, когда строили описание гелия с двумя одинаковыми орбиталями с разными спиновыми функциями.

Что касается малости взаимодействия — это актуальный вопрос. Мы все время проверяем его во всех моделях, потому что при наличии сильного взаимодействия ничего в описании системы добиться не можем. Если мы хотим сосчитать, например, поляризуемость, то расчет с достаточной точностью суммы огромного числа резко различающихся членов, это задача непростая даже в текущем десятилетии. Как далеко можно продвинуться в область многочастичных задач? Мы понимаем, что такая величина, как степень запутанности, должна сказываться на измеримых

характеристиках, то есть, наблюдая электромагнитное излучение созданное атомом при переходе между состояниями один и два, в зашифрованном виде должна содержаться информация о том, насколько запутано состояние один и насколько запутано состояние два. Здесь удивительно быстро на уровне простейших задач мы подходим к краю современной квантовой теории.

Принцип Паули меняет поведения системы таким образом, что взаимодействие в терминах потенциала становится мало существенной величиной. Раз так, то можно начать с модели, в которой взаимодействие нет вообще, а все, что есть это набор одинаковых частиц, у которых у каждой масса  $M$ , у которой есть заряд  $E$ , у которой есть спин равный  $\frac{1}{2}$ , это означает что частицы — электроны и таких количество частиц —  $N$ , помещенных в объеме  $V$ . В таких системах мы будем считать, что  $N \gg 1$  и отсюда делать вывод, что зависеть все будет от концентрации числа частиц в единице объёма. Мы собираемся строить квантовую теорию, поэтому в ответ должна входить постоянная планка  $\hbar$ . Такая модель будет образовывать идеальной ферми-газ, идеальный потому что мы не будем учитывать заряды, по крайней мере, в начальной части. Это очень рискованный трюк, предположение о том, что можно найти облачко электронов, в котором взаимодействие между ними можно пренебречь, а все взаимодействие списать на принцип Паули. Само по себе предположение требует доказательства.

Система волновых функций формируется следующим образом — будем считать, что все помещено ящик с ребром  $L$  и, следовательно

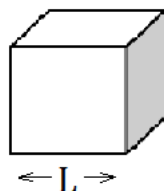


Рис. 10.2. Ящик с ребром  $L$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}\vec{r}},$$

где  $\frac{1}{\sqrt{L^3}}$  — это нумеровка, а  $\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ , где  $k_n = \frac{2\pi}{L} n$ .

Этим мы добились того, что есть плоские волны, которые, пройдя от одной границы до другой, дают набег фазы на  $2\pi$  на целое число. Спектр энергией является дискретным

$$e = 2\pi^2 \frac{\hbar^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Есть энергетический спектр и теперь можно вести расчеты всех величин, которые нас интересуют. В основном состоянии системы парами электронов будут заполнены

те состояния, у которых результирующая энергия является минимальной. При взгляде на функцию  $\psi$  при взгляде на выражение для энергии видно, что энергия пропорциональна квадрату волнового числа  $k$ , то есть можно представить в пространстве векторов  $\vec{k}_x, \vec{k}_y, \vec{k}_z$ , что там существует сфера, внутри этой сферы все состояния заняты, снаружи все состояния свободны. Эта сфера имеет радиус, который называется  $k_F$ . Ее поверхность — поверхность Ферми, ее радиус — волновое число Ферми, а энер-

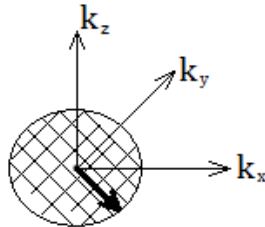


Рис. 10.3. Сфера Ферми

гия, которая соответствует максимальному значению — энергия Ферми. Мы знаем, что

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{p_F^2}{2m}$$

Система идеальный газ характеризуется значениями  $\frac{m_n}{\hbar}$ , наша задача выразить энергию Ферми, импульс Ферми, скорость Ферми, волновое число Ферми через три параметра, которые определяют модель идеального ферми – газа.

## Лекция 11 Описание электронного газа

### Модель Друде

В прошлый раз мы обсуждали влияние, требуемое шестым постулатом или принципом Паули, симметрии волновых функций на физические свойства систем, которые этим принципам подчиняются, и с разных сторон показали, что влияние «взаимодействия», которое привязано к антисимметрии волновых функций фермионов, является в наших простейших модельных системах весьма значительным, и настолько, что в игрушечных моделях мы видели, что она в разы превосходит прямое обычное взаимодействие.

Возникает вопрос: каковы свойства систем, в которых симметричное взаимодействие является основным настолько, что мы можем полностью пренебречь какими бы то ни было силовыми взаимодействиями. Такую модель мы назвали *идеальным ферми-газом*. В ней имеется или конечная система, в которых содержится  $n$  частиц в объеме  $V$ , или имеется бесконечное число раз повторенная система, в которой есть только один параметр – концентрация, которая равняется

$$n = \frac{N}{V}$$

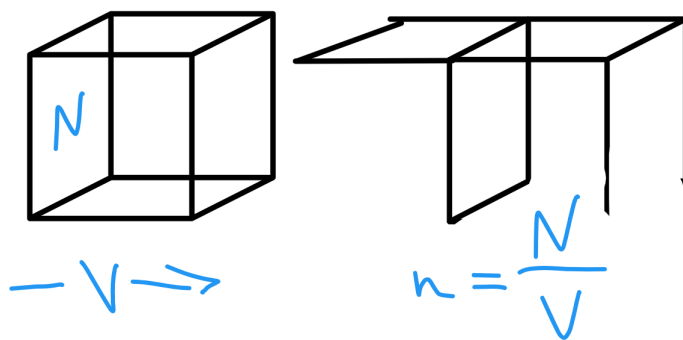


Рис. 11.1. Конечная и бесконечное число раз повторенная системы

Если не считать симметричного взаимодействия, то частицы являются свободными, характеризуются единственным параметром  $m$  – массой, и, поскольку мы работаем в квантовой теории, вся система в целом имеет возможность включать в свои характеристики постоянную Планка  $\hbar$ . Три параметра, которые характеризуют идеальной ферми-газ:

$$n, m, \hbar$$

Когда у нас есть три величины, легко проверить содержательными размерностями, из них можно построить длину, масса уже налицо, и время. Все остальные

характеристики будут выражаться через них. Первое – мы видим, что

$$[n] = \frac{1}{L^3} \Rightarrow [L] = n^{-1/3}$$

Мы помним, что энергия для свободной частицы, которая описывалась плоской волной с волновым вектором  $k$ , давалась выражением:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$$

Теперь мы видим, что сюда можно подставить величину, которая представляет собой длину в минус 2 степени. То есть

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{m} = \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}$$

Но для грубых оценок вполне достаточно. Если рассматривать системы, в которых концентрация электронов на уровне плотного газа (газ при комнатной температуре, где концентрация частиц =  $10^{19}$ )

$$E \simeq 10^{-11} \text{ эрг} = 0.1 \text{ эВ}$$

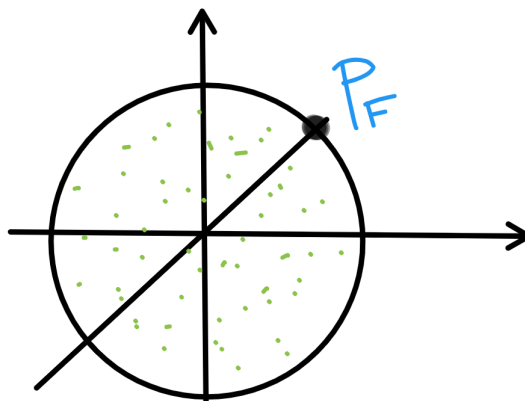


Рис. 11.2. Ферми-газ. Импульсное пространство. Фермиевский импульс.

Если у нас все масштабы порядка атомных или твердотельных, то у нас и все энергии будут получаться порядка атомных или твердотельных. Идея сводится к тому, что если у нас электроны с частицей этого идеального ферми-газа свободны, то основным состоянием будет то, в котором они будут занимать всю внутренность

поверхности в импульсном пространстве, радиус которой называется *Фермиевским импульсом*, число состояний в такой сфере есть

$$N = \frac{\Phi(E)}{(2\pi\hbar)^3}$$

Фазовый объем в импульсном пространстве:

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi p_F^3$$

Если еще непроницаемые стенки дают объем  $V$ , то получается

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi p_F^3 \cdot V$$

Работаем с системой частиц со спином  $\frac{1}{2}$ , для каждого состояния, заданного пространственной волновой функцией, есть 2 возможных ориентации спина. Значит состояний на самом деле вдвое больше, чем то число, которое я написал.

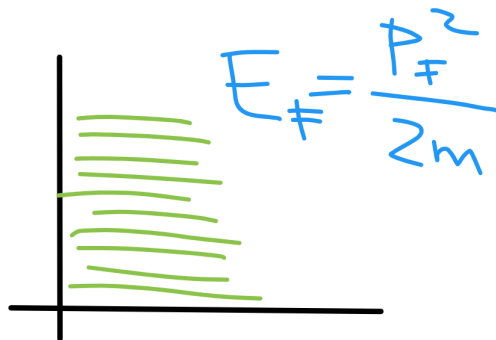


Рис. 11.3. Импульс Ферми

Импульс Ферми:

$$p_F = 2\pi\hbar \left( \frac{3}{8\pi \cdot n} \right)^{1/3}$$

В энергетическом пространстве заняты все одночастичные уровни до уровня с энергией

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$



Можно продолжить расчеты, найти скорость фермиевскую максимальную, скорость частиц в основном состоянии, найти волновое число фермиевское. Этими 4 величинами основной набор и ограничивается. Мы можем вычислить такие характеристики, как плотность состояний – у нас энергия нарастает вместе с импульсом, мы можем посчитать число состояний в сферическом слое ( $\pi^2 p_F dp$ ) и посмотреть какую толщину по энергии имеет этот слой.

В результате у нас получится выражение для плотности состояний при заданном импульсе:

$$W(p) = \frac{3}{p_F^3} \cdot p^2$$

Отсюда можно вычислить среднюю энергию частиц:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{4} E_F$$

Так можно двигаться дальше, но некуда, потому что нужно ответить на вопрос: «А какой физический объект мы будем моделировать, и каковы параметры лежащие в основе описания?»

- 1) Совершенно исключительный по важности объект – электронный газ в металлах
- 2) Электронный газ в сверхплотном веществе
- 3) Ядерная материя

Право на использование той или иной модели нуждается в подробном обосновании, которое различно в каждом из этих трех классов.



Рис. 11.4. Поль Карл Людвиг Друде

Электронный газ. Электрон как частица был открыт в 1897 году. В 1900 году Поль Карл Людвиг Друде предложил классическую модель, описывающую металлы и основанную на предположении наличия в металле свободных электронов, которые

взаимодействуют с электрическим и магнитным полями, не взаимодействуют между собой, а с ионами взаимодействуют кратковременными силами, вызывающими мгновенные изменения скорости электронов при соударениях. То обстоятельство, что эта теория основана на трех совершенно нереальных и взаимоисключающих произвольных постулатах, остается вне поля зрения.

Действительно, когда мы строили основной блок уравнений квантовой теории, у нас был постулат 4, который устанавливал *принцип соответствия*:

*Если есть классическая система, гамильтониан которой описывается функцией импульсов и координат частиц, и есть электромагнитное поле, которое описывается векторным и скалярным потенциалом, то квантовый гамильтониан системы получается заменой координат и импульсов на операторы, удовлетворяющие каноническому соотношению, перестановочному соотношению. Как взаимодействует в классике, так взаимодействует и в квантовой теории. Мы должны написать кулоновское взаимодействие электронов между собой, кулоновское взаимодействие электронов с ядрами, с ионами и, может быть, кулоновское взаимодействие ионов между собой – потому что мы знаем, что они могут двигаться и эти колебания составляют характеристику имеющегося твердого тела (присутствует в системе Фонона).*

Друде сказал, что ионы между собой не взаимодействуют вообще, электроны взаимодействуют с электрическим и магнитным полем так, как велят уравнения Максвелла, электроны между собой не взаимодействуют, а электроны с ионами взаимодействуют кратковременным потенциалом – то есть сталкиваются, меняют направление и далее.

Известные слова Пуанкаре о том, что рекомендовать кому-либо прочитать работу Больцмана он не может, так как не может рекомендовать изучение доказательств, в которых выводы противоречат предпосылкам.

Этот замечательный пример показывает, в чем принципиальное различие между концепциями математики и теоретической физики. Для физиков решающим является отсутствие противоречий не с предпосылками, а с наблюдаемыми экспериментами, измерением опытов. Задача физики – это описание наблюдаемых явлений природы на определенном уровне точности.

Теория Бора, которая лежит в основе нашей схемы, своим первым постулатом утверждает существование стационарных состояний, в которых система должна пребывать вечно. Экспериментаторы легко и точно фиксируют длины волн излучения, создаваемого системой при переходах между такими состояниями, в которых атомы, оказывается, живут не вечно. Первые 2 постулата противоречат друг другу – это никого не беспокоило в 1913 году и не беспокоит сегодня, потому что мы понимаем, что речь идет о смене теоретической модели в ходе процессов расчета.

Одно противоречие в теории – это не проблема. Но Друде пошел дальше, введя три разных, вместо того, чтобы сказать «любые две заряженные частицы в нерелятивистском приближении взаимодействуют потенциалом, который пропорционален

произведению зарядов частиц, деленного на расстояние между ними», как мы знаем из электростатики, он сказал «с внешним электрическим полем  $E$  будет действовать сила – заряд на напряженность поля с магнитным

$$\frac{EV}{c_E h},$$

а с полем другого электрона взаимодействовать не будет никак. Прекрасно понимаем, что если бы плохо кончилось, мы не узнали бы о работе Друде.

Модель Друде объяснила закон Ома, (сила тока пропорциональна напряженности поля), объяснила эффект Холла, дала хорошие оценки для комплексной диэлектрической проницаемости, объяснила закон Видемана-Франца и дала оценки для теплопроводности металлов. Теоретическое развитие было невозможно, потому что представление о структуре атомов, а с ними и твердых тел отсутствовали, но накапливались экспериментальные данные и стало принято считать, что концентрация свободных электронов равна концентрации валентных электронов. Надо было взять концентрацию атомов и умножить на валентность.

$$n = V \cdot n_A$$

Такое определение подозрительно: если открыть учебник по химии, то про железо можно прочесть, что его валентность равна обычно 2 или 3, а иногда 4 или 6.

Если этим воспользоваться, то окажется, что модель Друде в применении к железу рассчитывает на погрешность где-то 300% – то ли двойку ставить в качестве  $V$ , то ли шестерку.

Некоторые расчеты в рамках модели Друде, или как его стали называть с учетом соавтора за работу к модели – *Друде-Лоренса*, приводят к формулам для измеримых величин, в которые входит только одна неизвестная величина  $m$ . Есть результаты, которые, с одной стороны, могут быть измерены приборами, с другой, в них входят все нам известное и плюс величина концентрации, которые надо определить.

Пример – коэффициент Холла

$$R = -\frac{1}{nse}$$

$$\omega_p^2 = 4\pi \frac{ne^2}{m}$$

– в расчете диэлектрической проницаемости металла появляется квадрат плазменной частоты.

$$\omega = \omega_p \Rightarrow \epsilon'(\omega) = 0$$

– это означает, что электромагнитные волны при меньших частотах не проникают внутрь, решение является чисто затухающим и поле сосредоточено только в поверхностном слое. Если посчитать здесь коэффициент отражения, он оказывается очень близок к единице. Металл будет блестеть, пока частоты меньше плазменной частоты. Раз у нас есть такие величины, мы можем просто взять таблицу справочника и идти по ней, подставляя заряд электрона и массу электрона.

Опыт показывает, что для наиболее простых щелочных металлов, которые всегда одновалентные, у которых достаточно простые спектры и так далее, наша формула

$$n = V \cdot n_A$$

действительно работает, а поскольку у нас есть разные определения, мы можем получить разные значения  $n$  и их сравнить между собой. Оказывается, что точность таких выражений имеет относительную точность порядка 20%. Предупреждаю об опасностях: в некоторых случаях все доходит до катастрофы – у таких металлов, как бериллий ванадий и цинк, константа холла положительна. И тогда остается гадать – или носителями электричества являются не электроны, а какие-то другие частицы, или у электрона никак нельзя считать свободными.

Мы видим, что есть области веществ и параметров, где теория дает приличную количественную точность, а есть области, в которых она ошибочна качественно.

Если вернуться к излюбленному классу щелочных металлов, а самый часто упоминаемый пример - натрий, то получается:

$$n = 2.65 \cdot 10^{22}$$

$$p_F = 9.7 \cdot 10^{-20}$$

$$E_F = 5.16 \cdot 10^{-12} = 3.33 \text{ эВ}$$

Везде и всюду у нас расстояние между атомами всего в несколько раз больше поперечника атома, поэтому концентрация – примерно волновое число в атоме и в атомной системе единиц все выражения порядка 1. Величина  $n^{-1/3}$  – характерное расстояние, постоянно встречается в расчетах, ее никак не назвали, а вместо нее стали использовать величину:

$$r_S = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

– это среднее расстояние между электронами, между частицами идеального ферми-газа. Мы хотим применить эту модель для описания свойств электронного газа в металле, следуя Друде.

Насколько мала величина отношения потенциальной энергии двух электронов к их средней кинетической энергии? Насчет второй величины, здесь все ясно – когда мы не учитываем взаимодействие, вся энергия какая есть – это кинетическая энергия. Средняя энергия электрона у нас получилась три вторых энергии ферми. А вот потенциальную энергию мы будем оценивать так – мы разрежем наш идеальный ферми-газ на кусочки и будем считать, что у нас сидит по одному электрону в каждом кубике (рис 11.5).

Среднее или типичное расстояние между двумя электронами:

$$\langle r \rangle \sim n^{-1/3}$$

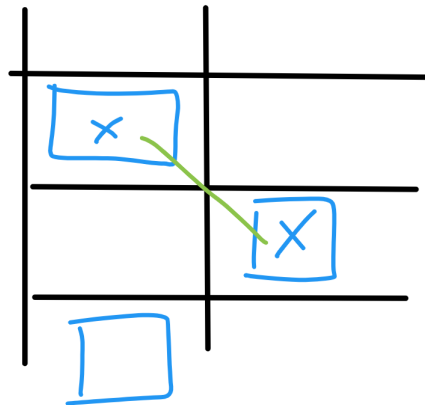


Рис. 11.5. Ферми-газ, разрезанный на кубики

Средняя потенциальная энергия:

$$\langle U \rangle \simeq e^2 n^{-1/3}$$

Средняя кинетическая энергия:

$$\langle T \rangle \simeq \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}$$

Если поставить все числовые коэффициенты, то мы придем к выводу

$$\varepsilon = \frac{\langle U \rangle}{\langle T \rangle} = 0.348 \frac{me^2}{\hbar^2} n^{-1/3} = 0.561 \frac{r_s}{a_0}$$

– есть отношение характерной потенциальной к характерной кинетической энергии. *Боровский радиус* – средний радиус орбиты электрона в основном состоянии в атоме водорода:

$$\frac{1}{a_0} = \frac{me^2}{\hbar^2}$$

Среднее расстояние между двумя близкими электронами в таком газе:

$$n^{-1/3}$$

Величина, которую мы вычислили, тем ближе к нулю, чем выше плотность электронного газа.

$$\varepsilon \sim n^{-1/3}$$

В классике было наоборот: газ был тем ближе к идеальному, чем меньше была его плотность. В квантовой теории, если мы начинаем с модели не взаимодействующих частиц, потом смотрим как ведет себя вклад кулоновского взаимодействия, мы получаем удивительную вещь — чем плотнее газ, тем слабее эффективно взаимодействуют частицы. Мы не знаем, какое у нас получится качество приближения, то есть, по крайней мере, одна модель, где этим качеством можно управлять в широких

пределах – электронный газ в сверх плотном веществе чем выше плотность, тем он идеальнее, и здесь ждут перспективы высокой точности.

Мы должны ориентироваться не просто на модель идеального газа, на модель, которая каким-то образом объясняет, почему вот это сильное взаимодействие можно считать отсутствующим. Вводится такая модель:

- 1) считается, что плотность идеального ферми-газа постоянна
- 2) вместо решетки ионов, в которых одно ядро приходится на элементарную ячейку, начинает рассматриваться равномерно размазанный фон, в котором ионы распределены в пространстве равномерно с той же самой плотностью (рис 11.6).

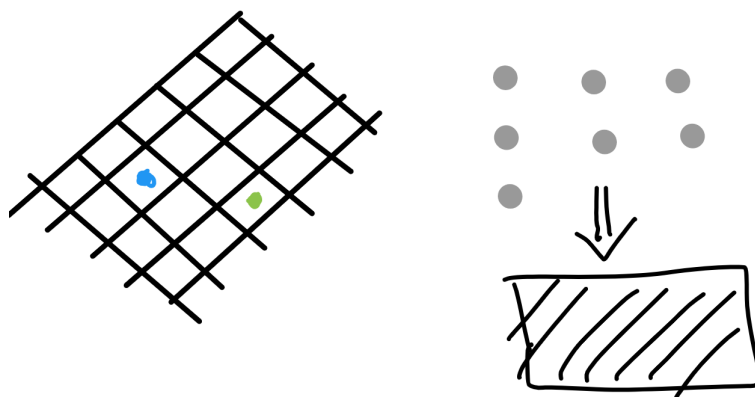


Рис. 11.6. Решетки ионов

Оказывается, что если я хочу посчитать кулоновскую энергию этой системы, я беру два кусочка, вычисляю, у меня получается заряд положительный ионный на заряд положительный ионный делить на расстояние пополам; заряд отрицательный электронный на заряд отрицательный электронный делить на расстоянии и опять по симметрии пополам; и заряд электронный на заряд протонный, на этот раз без коэффициента пополам:

$$\langle U \rangle = -\frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{2r} + \frac{e^2}{r} = 0$$

Если принять за основу модель, в которой считается, что кроме равномерно распределенных в пространстве легких частиц электронов, в системе присутствуют еще равномерно распределенные в пространстве положительные частицы, изображающие собой ионы, то в такой модели в низшем приближении среднее значение потенциальной энергии электростатического взаимодействия равно нулю (частицы являются свободными). Мы постулировали, что функция распределения равномерна, а вот этого нам никто не обещал. Дело в том, что в положении частиц могут быть корреляции – двум электронам находиться рядом друг с другом энергетически невыгодно, они будут отталкиваться слишком сильно, значит, скорее всего, мы обнаружим

в поведении системы такие свойства, что электроны будут отталкиваться друг от друга, маловероятно их нахождение на близких расстояниях, и это будет создавать определенные поправки.

Картина с размазанным зарядом ионного фона называется в литературе *модель желе* (Займанн — нам необходимо допустить существование такого желе, чтобы сделать нашу систему электрически нейтральной, иначе электроны немедленно разлетелись бы из-за сил кулоновского отталкивания, иногда поучительно рассмотреть упругие волны в такой среде, но, вообще говоря, ими можно пренебречь. Таким образом, свойства этого желе и есть свойства свободного электронного газа). Если мы работаем в модели желе, то наш электрон движется в однородном и выключенном потенциале, и можно считать, что его уравнение движения — уравнение движения свободной частицы. Но лучше модель, в которой ионы будут находиться в узлах решетки. А это значит, что электрон будет двигаться в периодическом потенциале (рис. 11.7).

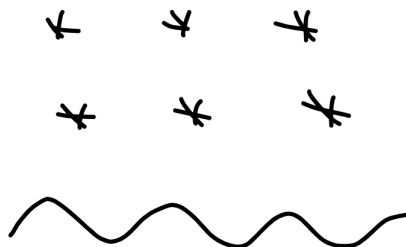


Рис. 11.7. Движение электрона в периодическом потенциале. Модель с ионами в узлах решетки

Была только модель периодическая с дельта ямами, дельта гребенка потенциалов Дирака. Мы видели, что срабатывает теорема плохо, которая говорит, что волновые функции представляют собой произведения периодических функций на экспоненту; величина, определяющая скорость изменения фазы экспоненты — это волновое число, и мы можем найти величину, которая играет роль эффективной массы:

$$m^* = \left( \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$$

Где у нас сказывается влияние решетки, закон дисперсии оказывается не таким, как у свободной частицы — у него другая кривизна. Никто не обещал, что электрон, помещенный в кусок натрия, при движении будет обладать такой же массой, как свободный электрон. Потому что мы знаем, что на него действует потенциал ионов, размещенных в решетке, он ему меняет закон дисперсии, он меняет кривизну функции зависимости энергии от  $k$ , и величина  $m^*$  может быть совсем не такой по сравнению с массой электрона. Если бы это было так, то были бы огромные проблемы с применением модели Друде. Если мы хорошо измерим такие характеристики



как постоянную холла, плазменную частоту, то мы увидим что  $m^*$  можно считать не очень сильно отличающимся от  $m$ . Для натрия:

$$m^* = 1.21m$$

Можно ли учесть влияние тех факторов, с которыми мне сейчас не с руки разбираться, изменением констант в простейших моделях? Если ответ оказывается положительным, в этом случае у нас громадный выигрыш — мы пишем в качестве волновых функций плоские волны, все делаем в простейшем возможном варианте и получаем улучшенное согласие теории с экспериментом.

Интерпретационная модель — мы сказали, что если измерить такие величины, как межатомное расстояние, поговорить с химиками насчет валентности, которая здесь есть, посчитать по нашим формулам  $k$ -фермиевское,  $p$ -фермиевское,  $v$ -фермиевское,  $e$ -фермиевское, то мы сошьем параметры игрушечной теоретической модели с показателями, которые позволяют считать, что мы можем использовать идеальный ферми-газ как модель реального металла. Следующий шаг — мы должны ответить на вопрос, что мы собственно будем вычислять.

3,2 эВ — это разность между энергией самого быстрого электрона в металле и самого медленного электрона в металле. Если сравнивать наши возможности с тем, что мы делали раньше, мы довольно быстро поймем, что так или иначе, систему надо заставлять совершать переходы. Переходы мы можем индуцировать в системе под воздействием фотонов внешнего электромагнитного поля.

Если шире взять — то внешнее электромагнитное поле может у нас доходить до статического, до поля нулевой частоты. Мы можем ставить задачи о том, как изменится энергия идеального ферми-газа электронного газа в металле, если наложить на него однородное электрическое поле или однородное магнитное поле. По величине изменения энергии можно будет найти соответствующие моменты, можно будет найти электрическую и магнитную проницаемости. С другой стороны, можно попробовать использовать гибридное описание.

Например, мы рисовали для сплошной среды приближение периодических ям, и одна из важных физических идей у нас состояла в том, что, если атомы находятся на больших расстояниях друг от друга, то электрон локализован на атоме и только с очень малой вероятностью может перейти на соседний. Отсюда у нас выросло приближение сильной связи, из которого получились простые формулы для энергетического спектра. Вопрос — нельзя ли сейчас попробовать скомбинировать идею сильной связи с результатами идеального ферми-газа?

У меня есть одиночный атом, у него есть уровень энергии, который соответствует границе фотоэффекта (красный). Электрон в основном состоянии, мне нужно минимум некоторое значение энергии передать ему для того, чтобы он перешел в непрерывный спектр. Теперь я начинаю собирать систему из таких атомов, (рис. 11.8) пока они находятся на большом расстоянии, потенциал ионизации у каждого атома — это характеристика, которая зависит от его ядра, числа электронов, но не от плотности



системы. Но когда я начинаю их накапливать, то происходят известные вещи: две ямы близки, возникает вероятность туннелирования, уровни расщепляются, верхний уровень начинает подниматься вверх.

Если у меня очень много систем и очень много электронов принцип Паули говорит, что будет густая решетка уровней, на каждом уровне будет сидеть по два электрона, и так до тех пор, пока не кончатся электроны, а дальше будут совершенно пустые уровни (рис. 11.8).

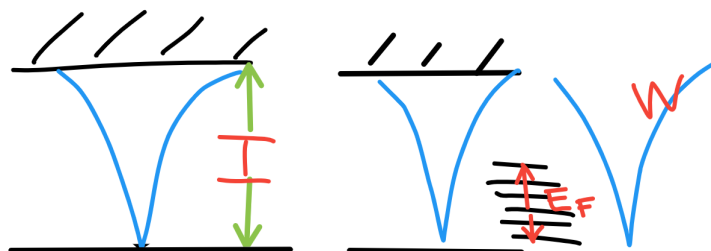


Рис. 11.8. Собираемая система. Основное состояние, густая решетка, пустые уровни

Энергия Ферми — это расстояние между энергией наиболее высокоэнергичного уровня и наименее высокоэнергичного уровня. Тогда я выясняю, что в системе, составленной из атомов, у каждого из которых потенциал ионизации  $I$ , за счет эффектов туннелирования сдвигается граница заполненных уровней на величину  $E_F$ , и для того, чтобы из такой системы электроны переходили в непрерывный спектр, мне нужно им добавить величину  $W$ , которая традиционно называется *работой выхода*:

$$W = I - E_k$$

Я взял с одной стороны модель изолированного атома, из нее списал потенциал ионизации, с другой стороны я взял модель идеального ферми-газа, я списал из нее величину  $E_F$ , но и с третьей стороны – феноменологическая модель металла, которая была сформулирована фразой «как открыт фотоэффект»

Для щелочных атомов (литий, натрий, калий, рубидий, цезий):

$Li$	$I = 5.39$	$E_f = 4,74$	$W_T = 0.65$	$W_e = 2.38$	$\delta r_0 = 73$
$Na$	$I = 5.14$	$E_f = 3.24$	$W_T = 1.90$	$W_e = 2.35$	$\delta r_0 = 19$
$K$	$I = 4.34$	$E_f = 2.12$	$W_T = 2.22$	$W_e = 2.22$	$\delta r_0 = 0$
$Rb$	$I = 4.18$	$E_f = 2.16$	$W_T = 2.33$	$W_e = 2.16$	$\delta r_0 = 8$
$Cs$	$I = 3.89$	$E_f = 1.81$	$W_T = 2.04$	$W_e = 1.81$	$\delta r_0 = 13$

$I$  – потенциал ионизации, эВ,  $E_F$  – энергия Ферми

$W_T$  – работа выхода теоретическая,  $W_e$  – работа выхода экспериментальная  
 $\delta r_0$  – относительная точность %

Оказывается, что среди щелочных металлов  $Li$  хуже всего описывается моделью свободного электронного газа, у него масса отклонений, поэтому первую строчку можно вычеркнуть, сказать, что здесь мы имеем дело с типичной литиевой аномалией. А вот следующие четыре очень даже хороши. Оказывается, что относительная погрешность нашей но крайне примитивной формулы имеет примерно 10% в среднем погрешность. У нас сложная задача – рассчитать энергетический спектр электронов в металле и найти зависимость фототока частоты.

Найденные в интерпретационной модели значения сулят через этот пример возможности получения характеристик отклика металлов на внешние воздействия с погрешностью на уровне 10%.

## Электронный газ в сверхплотном веществе

Существование сверхплотного вещества во вселенной было обнаружено астрономическими средствами путем открытия объекта, который теперь называют *Сириус-Б*. Обнаружен он был Фридрихом Бесселем в 1844 году по наблюдаемому отклонению траектории движения Сириуса от прямолинейной. Наблюдали с осцилляцией.

Интерпретация — перед нами система, в которой есть светящаяся звезда, у которой есть темный спутник, и вот центр масс этой системы движется по прямой, а каждая из компонент совершает движение по эллиптической орбите вокруг центра. Темную мы не видим, а эллипс, который описывает светлая звезда Бесселя, мы зафиксировали. По известному периоду и размеру большой полуоси из закона Кеплера определяется масса тёмного спутника. Она изначально была установлена как близкая к солнечной по современным данным.

В 1862 Алван Грейам Кларк впервые наблюдал этот спутник как звезду видимой величины 8.44. Вступает в силу стандартная паспортизация звезд, достаточно немногих измеренных звездных величин параллакс плюс цветной индекс плюс видимая звёздная величина, то есть интенсивность пятна, чтобы полностью определить все характеристики: по спектру излучения определяют температуру, по температуре через закон Стефана-Больцмана – плотность потока энергии излучения с единицы поверхности, по видимой величине – плотность потока энергии излучения у земли, по известному через параллакс расстоянию до звезды – полный поток излучения, откуда находится площадь поверхности звезды, а с ней и радиус звезды.

Когда все это сделали, оказалось, что радиус, несмотря на то, что масса солнечная примерно в 100 раз меньше солнечного (современные лучшие данные – в 119). Значит плотность оказывается в миллион раз выше солнечной, а как известно солнечная плотность чуть больше воды – 1.41. Вторую такую звезду сороковую Редана-Б наблюдали Рассел и Пиклинг в 1910 году. Она описывалась как слабая,

но белая. Третий пример - звезда Манана в 1917 году в созвездии рыб — это был принципиальный шаг, что перед нами не одиночный объект.

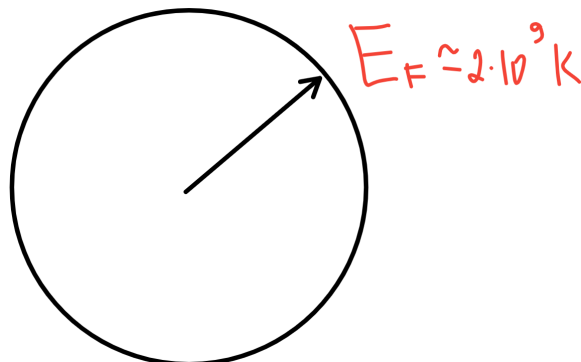


Рис. 11.9. Энергия Ферми. Вещество Сириуса-Б

Уже в 1926 году Фаулер Ральф обратил внимание на то, что при такой плотности электроны можно считать свободными. Расстояние между ядрами в 100 раз меньше боровского радиуса, параметр неидеальности  $\epsilon$ , который для натрия получался 2.56, для вещества Сириуса  $5 \cdot 10^{-3}$ . Если взять современные данные и считать вещество водородной плазмой, надо один электрон один протон, то концентрация электронов будет  $1.39 \cdot 10^{30}$ . Нормальный металл 10 авогадро в кубическом сантиметре, и нам еще третья модель предстоит, ядерное расстояние между нуклонами в ядре  $10^{-13}$  сантиметра, значит на один нуклон приходится  $10^{-39}$  кубического сантиметра, концентрация  $10^{39}$  нуклон в кубическом сантиметре. 16 порядков изменения концентраций, а модель продолжает работать. Звезда Сириус-Б по своей концентрации лежит примерно посередине между металлической и ядерной плотностями частиц. Все, что нам нужно – это энергия Ферми.

Энергия Ферми оказывается, раз концентрация на 7 порядков больше, здесь будут сотни тысяч электрон-вольт — энергия Ферми 0.228 МэВ. Такой энергии соответствует температура  $2 \cdot 10^9 \text{ K}$ . Вещество Сириуса-Б - довольно горячее, температура поверхности 25кК, центральная температура 22 МК. Даже последняя температура внутри звезды составляет  $\frac{1}{120}$  от температуры поверхности ферми, что позволяет рассматривать вещество белого карлика как идеальный ферми-газ, находящийся при температуре абсолютного нуля.

Наши комнатные температуры в отношении металла – это все равно абсолютный ноль, потому что заполнены все состояния до энергии ферми. С точки зрения электронов, металлы при комнатных температурах находятся при абсолютном 0. Возможность второй параллельной модели действительно вдохновляет, оказывается, что не очень далеко от нас есть объект, в котором даже центральная зона звезды с температурой 20 МК, ее можно обсчитывать, считая, что это все еще абсолютный ноль.

Идеальный ферми-газ позволяет мгновенно сосчитать уравнение состояния – видно, как энергия зависит от плотности, продифференцировать и приходим к отношению давления на объем в степени  $5/3$ . С помощью этого уравнения состояния можно получить распределение плотности в звезде и, в частности, получить значение радиуса звезды, и это происходит в приемлемом согласии с результатами измерений.

Заметьте год, когда Фаулер написал начал писать выражение для уравнения состояния идеального ферми-газа — это 1926 год. Это год, в котором появилось уравнение Шредингера.

## Ядерная материя

Эмпирический факт состоит в том, что плотность ядер постоянно. Ядро имеет радиус, который хорошо описывается формулой, некая фиксированная величина  $r_0$  умножить на число нуклонов в степени  $1/3$ . Это величина  $1.25 \cdot 10^{-13}$  сантиметра и следовательно, какое бы ядро вы не взяли, перед вами капелька вещества с заданной плотностью ( $6.11 \cdot 10^{37}$ ).

Отсюда получается значение импульса ферми, из которого получается скорость ферми в одну четверть скорости света. Мы работали с вами до сих пор с нерелятивистской механикой, от релятивистских поправок мы вообще обговаривались, потому что во многих задачах на уровне альфа в квадрате это четвертый знак, нам ничего про это знать не нужно, вдруг оказывается что у нас

$$\frac{V}{c} = \frac{1}{4}$$

– это уже значит, что в низшем приближении мы рассчитываем, что точность будет на уровне нескольких процентов. Энергия ферми 30 МэВ, тоже логично. Наши упражнения с задачей о дейтроне, о связанном состоянии протона и нейтрона, показывают, что неплохо получается, если считать, что глубина потенциальной ямы около 20 МэВ, а поперечник – это  $2.3 \cdot 10^{-13}$  сантиметр.

Если яму создали и начали увеличивать ее глубину, то дейтрон – это только что появившееся связанное состояние, отсюда идет своя дорожка, есть такая концепция, которая интересуется, как изменятся свойства нашего физического мира, если константы будут принимать другие значения. Вот одна из них – связанное состояние протона и нейтрона, очень чувствительна к величине константы ядерного взаимодействия — чуть-чуть ее уменьшить, и в нашем мире могло бы не существовать тяжелых стабильных ядер.

Придумал эту модель Ганс Бете в 1936 году. Кое-что из наблюдаемых не заложенных в модель подтвердил. Например, уменьшение энергии связи ядра при отклонении от равенства числа протонов и нейтронов. Значит, модель такая, есть сферический потенциал, имеющий фиксированную глубину где-то примерно 50 МэВ, глубину можно подогнать, интересуясь тем, какие значения момента все еще могут наблюдаться у связанных состояний нуклонов. Мы помним, что в краткодействующем потенциале

с ростом могут наблюдаться связанные состояния до  $l$  порядка корня из борновского параметра, а при больших будет разрываться система. Можно было подогнать этот параметр, посмотреть, вот теперь мы в него бросаем протоны и нейтроны, если их число не равно друг другу, а  $A$  равно константе, мы уходим от равновесия, у нас уровень энергии ферми в одной подсистеме понижается в другой повышается, ну а теперь надо посмотреть, что получится суммарно.

Большая величина скорости ферми дала серьезный импульс к изучению роли релятивистских эффектов структуры энергетических спектров ядер. Модели развивались про это я рассказываю с двумя целями:

Чтобы у вас не отождествлялся идеальной ферми газ с электронным газом в металлах. Три разных примера с разбросом параметров плотности на 7 порядков и серьезные количественные выдачи соответствующего метода – это конкретика, а абстрактный сюжет здесь такой: игрушечные модели, те, которые являются простейшими теоретическими воплощениями, в которых видим желаемый нами эффект, это и есть идейная сетка, на которой существует физика и на которую будет переходить все большая нагрузка по мере нашего движения вперед, а потому что требуемая сегодняшней прикладной технологической сферой точность, заставляет уже все большее число физиков пользоваться массивами больших данных, где человеческому мозгу просто нечего делать.

Но тем не менее, маленькие модели, которые качественно, и иногда полуколичественно позволяют ответить на вопрос как растет, падает, и примерно по какому закону, в обозримом историческом будущем (век или два) будут еще исправно служить.

Вернемся к электронному газу и спросим, что с него можно взять. Отклик на простейшие поля. Вспомним, как мы работали с атомом водорода, что нас интересовало - наложили однородное электрическое поле, пошли считать, получился *эффект Штарка*, интересные сдвиги, у разных уровней по разному появились поляризуемость. Оказалось, что все это видно в экспериментах, которые были поставлены еще сто лет назад. Магнитное поле, эффект Зеймана, есть такая область параметров, в которых есть вот такая структура изменения.

Электрическое поле плюс электронный газ:

$$\vec{E} + \text{электронный газ}$$

Пренебрегать взаимодействием электронов я смог только за счет того, что они были однородно распределены в пространстве. А здесь, как только я наложу на систему электрическое поле, у меня меняется распределение плотности — где-то электронов становится больше, где-то меньше, и задача становится довольно сложной, но есть один момент, который кажется достаточно простым.

У меня есть заполненный уровень ниже его все остальные заполнены, который отделен от пустого пространства вот этим треугольным барьером. Теперь я вспоминаю

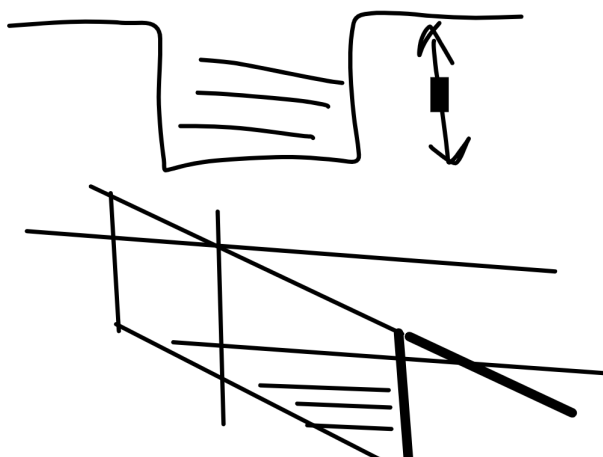


Рис. 11.10. Энергия ионизации и уровни, металл, электрическое поле

то, что видел при такой постановке задачи в отношении атома водорода. Наличие в пространстве области, в которую электрон может идти, туннелирова под барьером, ведет к тому, что у меня уровень из стационарного превращается в квазистационарный, у него появляется конечная ширина, и я могу говорить о скорости, с которой электрон проходит через этот барьер.

Когда речь шла об атоме, называлось это явление *автоионизацией*. Теперь, когда речь идет о куске металла, это явление называется *холодной эмиссией*. Холодная эмиссия – это фотоэффект на 0 частоте. Если фотоэффект нормальный – это явление, при котором поглощается один фотон, и электрон с этой энергии уходит, то здесь у нас число фотонов 0 частоты, который поглощает атом, пока не определено.

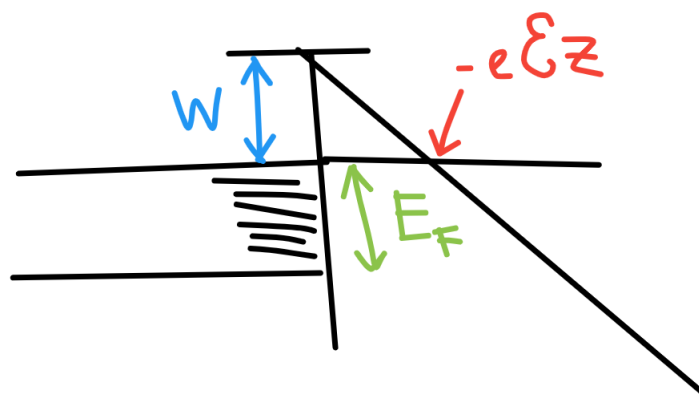


Рис. 11.11. Задача

Решим такую задачу (рис. 11.11):

$$J = (\text{плотность потока на стенку при максимальной энергии}).$$

·( коэффициент прохождения)

– ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА

$$J = env_F D(W, \mathcal{E})$$

$e$  – заряд электрона

$n$  – концентрация электронов

$v_F$  – скорость фермиевская

$D(W, \mathcal{E})$  – коэффициент прохождения, зависящий от  
работы выхода и от величины напряженности электрического поля

Есть электроны с разными энергиями, я постулирую, что концентрация электронов с разными энергиями такая же, как у идеального ферми-газа, чем выше энергия, тем больше скорость электрона, тем больше плотность потока, падающего на стенку. Чем больше энергия, тем тоньше барьер, тем больше коэффициент прохождения.

Передо мной задача о вычислении коэффициента прохождения электрона через барьер. Борновский параметр –

$$B = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2}$$

$B \ll 1$  – слабый потенциал

$B \gg 1$  – сильный потенциал

Я буду ориентироваться на те же воспоминания о порядках величин, которые у меня были связаны с атомными структурами, когда наблюдались эффекты сдвига электрическим и магнитным полем.

Возьму  $\mathcal{E} \simeq 10^4 \text{ Гс}$  и вычислю, чему тогда будет равно  $B$ . Оказывается, что

$$B = 3783 \gg 1$$

много больше единицы. У меня применим метод ВКБ, прохождение через треугольный барьер, нужен один-единственный интеграл между точками поворота от функции

$$\sqrt{x - bx}$$

и результат:

$$j = env_F \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e\mathcal{E}} W^{3/2}\right)$$

Мы получаем ответ, который включил в себя всю информацию, что будет, если заряд увеличить, что будет, если барьер увеличить, что будет, если поле увеличить — все нам здесь ясно.

Я хотел бы обратить внимание, что у меня никакая кинетика здесь не учитывалась. Я считал, что все электроны движутся с одной-единственной скоростью  $V_F$ . Имею ли я право? Ответ: нет, конечно. Но расчеты, которые здесь проделывались, показывают, что при всякого рода усреднениях здесь будут стоять коэффициенты  $3/5, 2/3$ .

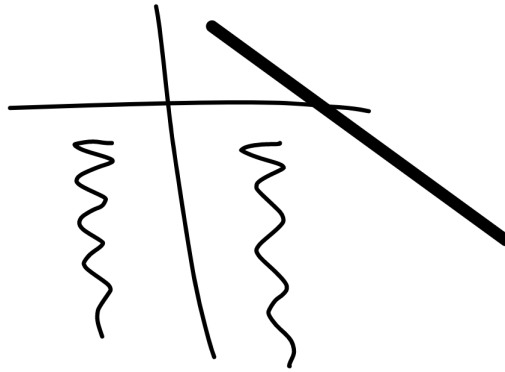


Рис. 11.12. Движение электрона под барьером

То есть на количестве уровне, это могут быть серьезные изменения, но на качественном они не очень важны. В общем, есть некая формула, которую хотелось бы сравнить с экспериментом и понять, можно ли ее модернизировать. Если да, то такую модернизацию произвести. Как я уже сказал – первая причина для модернизации: мы считаем, что все электроны в нашей системе одинаковы, они идут со скоростью  $v_F$  идут с той же самой энергией под барьером, а нам надо бы реально учесть, что у нас есть много разных других электронов. И заранее не очевидно, как это скажется на величине ответа. А второй момент оказывается гораздо более тонким и связан с тем, про что я мельком говорил. Как только мы накладываем электрическое поле, распределение зарядов теряет свою однородность, они перетекают от одного места в другое. У нас меняется концентрация, вот этот фактор меняется вместе с ним.



## Лекция 12 Ферми-газ

### Моделирование отклика на внешнее воздействие

Создав простую модель идеального ферми-газа мы наметили в качестве важнейшей области ее практической применимости описание электронного газа в металлах. Было рассказано, как выбрать параметры (в частности концентрацию свободных электронов), к каким следствиям это приводит в классической модели, и на какую точность квантовой модели это позволяет рассчитывать.

С помощью этой модели можно попробовать описать отклик на внешнее воздействие, в частности на постоянное электрическое и магнитное поле. В самом начале мы сталкиваемся с трудностью: кусок металла в электрическом поле будет иметь

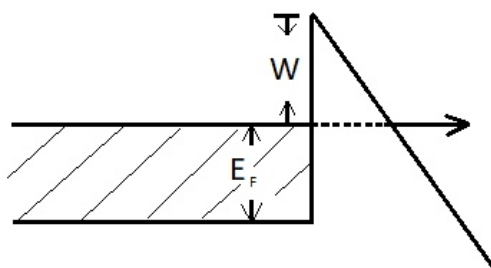


Рис. 12.1. Иллюстрация системы

неоднородное распределение заряда (вспомните электростатику). К такой задаче мы не готовы. Зато можно рассмотреть задачу о том, с какой скоростью будет выходить электрон из системы на рис.12.1. Где на металл с энергией выхода  $W$  наложено однородное электрическое поле. Для потока электронов, идущих через барьер треугольной формы с энергией  $W$  мы получаем уравнение для плотности тока  $j$ :

$$j = e \cdot n \cdot v_F \cdot \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{heE} \cdot W^{3/2}\right) \quad (12.1)$$

Степень экспоненты этой формулы посчитана по методу ВКБ, что означает, что скорости и энергии всех электронов одинаковы. Дальнейшее применение этой формулы будет требовать проверки применимости метода для исследуемой системы. Можно ввести величину характерной энергии

$$E_c = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{he} \cdot W^{3/2}$$

Так в эксперименте будет меняться величина поля  $E$ , а величина  $E_c$  будет оставаться неизменной для конкретной системы. Например, для натрия  $E_c = 8.23 \cdot 10^5$  Гс.

## Числовая оценка

Пусть  $E = 10^4$  Гс. Посчитаем сначала множитель перед экспонентой.

$$e \cdot n \cdot v_F = 5 \cdot 10^{-10} \times 2.6 \cdot 10^{22} \times 1.06 \cdot 10^8 \approx 1.5 \cdot 10^{21}$$

Сама же экспонента равна

$$\exp\left(\frac{E_c}{E}\right) = \exp\left(\frac{8.23 \cdot 10^5}{10^4}\right) = e^{-82.3} = 1.7 \cdot 10^{-36}$$

Совсем грубо  $j = 10^{-6}$  штук на квадратный сантиметр в секунду. Это соответствует прохождению одного электрона с одного квадратного сантиметра за 58 секунд. Получается, что при выбранном значении  $E$  тока не будет, однако формула показала сильнейшую зависимость от  $E$ , если начать ее увеличивать.

Так, уже при  $E = 10^5$  Гс значение  $j$  станет на 32 порядка больше соответствующего значения для  $E = 10^4$  Гс.

Как правило квантовые процессы описываются величинами по порядку сопоставимыми с порядком фундаментальных констант ( $e^-$ ,  $m_e$ ,  $h$ ). Для получения прироста величины примерно в 10 раз обычно требуется около 10 лет экспериментальной работы. Здесь же мы наблюдаем невероятный прирост величины.

Плотность тока в нашей задаче окажется равной примерно  $10^8 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$ , при норме в  $100 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$  в повседневной жизни. Видно, что при подаче электрического поля возникнет сверхсильный электрический ток, который разогреет металлический образец, что приведет к разрушению установки в кратчайшие сроки.

Однако какого-то результата мы все же достигли. Мы можем сказать экспериментатору, что интересный диапазон напряженностей поля это декада  $10^4 - 10^5$  Гс. На левой границе диапазона тока не будет, а на правой границе в установке появится максимальный (по энергетическим соображениям) ток. Таким образом ожидается, что зависимость тока от напряженности приложенного поля будет ступенчатой.

Возникает вопрос: «А правильно ли то, что мы сейчас записали». Электроны не все движутся в одну сторону, а имеют три компонента импульса, и только одна, направленная по перпендикуляру к барьеру, компонента скорости приводит к созданию потока, падающего на барьер. Функцию распределения по скоростям написать можно, но мы помним, что у нас получалась энергия электрона, как энергия Ферми - порядка десятка тысяч кельвин.

Получается, что в задачах об идеальном ферми-газе предположение о том, что система находится при абсолютном нуле, достаточно эффективно. Было бы неплохо оценить толщину слоя, дающего весомый вклад в ток. Ведь с уменьшением энергии барьер будет все менее проницаем. Толщина в эВ позволит сказать, что заметная

часть электронов ведет себя так, как мы описали ранее. Она может быть много меньше  $\text{эВ}$ , тогда появятся частицы с энергией в сотые доли  $\text{Эв}$  (наша комнатная температура), что заставляет нас записывать распределение к температуре, что усложняет задачу. Толщина может оказаться сильно больше  $\text{эВ}$ . Тогда решение придется пересматривать.

Продолжим решать следующим образом: для  $j$  выражение перепишем так:

$$j = \int v_z \cdot D(E_z) \cdot n \cdot w(p) dp \quad (12.2)$$

где  $w(p)$ -функция распределения в импульсном пространстве.

Рассмотрим хвостик  $n \cdot w(p) dp$  - концентрацию электронов в данном объеме импульсного пространства

$$n \cdot w(p) dp = 2 \frac{dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{(2\pi\hbar)^3}$$

Эта формула получается из формулы Вейля, а двойка в начале является следствием наличия двух состояний в каждой точке фазового пространства для частиц со спинами, направленными вверх и вниз. Введем поперечный импульс  $p_{\perp}^2 = p_x^2 + p_y^2$ . Тогда выражение для  $j$  переписывается так:

$$j = \frac{2e}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 2\pi \int_0^{\sqrt{2mE_F}} dp_z \int_0^{\sqrt{2mE_F - p_z^2}} \frac{p_z}{m} D(p_z) p_{\perp} dp_{\perp} \quad (12.3)$$

Также можно переписать показатель экспоненты формулы 12.1 для случая, когда частица лежит ниже энергии, с которой нужно проходить барьер.

$$= -\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{heE} \cdot (W + \epsilon)^{3/2} \quad (12.4)$$

Выражение 12.3 нужно проинтегрировать по величине, соответствующей переменной высоте барьера. Сама по себе величина  $D$  это экспонента, так как экспоненту в формуле 12.1 можно представить в виде  $\exp(-A - B \cdot \epsilon)$  воспользовавшись разложением в ряд Тейлора. Тогда можно представить  $D$  в виде:

$$D = \exp\left(-\frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{heE} \cdot W^{3/2}\right) \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{\sqrt{2m}}{heE} \cdot W^{1/2} \epsilon\right) \quad (12.5)$$

Первый множитель за знак интеграла выносится, а второй представляет собой убывающую экспоненту. В итоге формула для плотности тока имеет вид:

$$j^{(2)} = j^{(1)} \times \left\{ \frac{1}{32\pi^3} \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{me^2 E^2}{\hbar^2 n^{4/3} W} \right\} \quad (12.6)$$

Сильная экспоненциальная зависимость сохранилась, но доавился еще один множитель в фигурных скобках. Для значения  $E = 10^4 \text{ ГэВ}$  этот множитель будет равен  $1.3 \cdot 10^{-5}$ , для  $E = 10^5 \text{ ГэВ}$  -  $1.3 \cdot 10^{-3}$ . Видно, что ток стал меньше, но это и ожидалось от усовершенствованной модели, ведь количество частиц, падающих на барьер, стало меньше, их энергия и скорость стали меньше. Однако различие результатов в несколько порядков – вполне приемлемый результат, учитывая диапазон изменения самой величины.

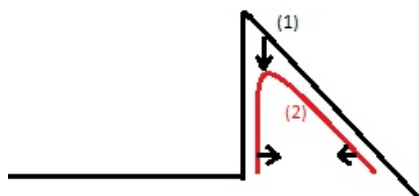


Рис. 12.2. Иллюстрация системы

У нас нет способа описания взаимодействия тождественных частиц. Но мы можем опереться на более продвинутой аналогии с классикой. Одна из подобных задач: к поверхности металла поднесен заряд. Тогда на поверхности металла перераспределится заряд так, что на поднесенный заряд будет действовать сила

$$F = \frac{e^2}{4z^2}$$

можем записать также потенциал

$$U(z) = -\frac{e^2}{4z}$$

Таким образом, перераспределение заряда в области перед барьером приведет к изменению формы барьера (рис.12.3). Красным цветом нарисован барьер, соответствующий потенциалу

$$W - Ez - \frac{e^2}{4z}$$

Можно вернуться к началу лекции, к моменту, когда мы рисовали форму барьера, и заново вычислить интеграл методом ВКБ для потенциала вышеуказанного вида. Заметно, что барьер, с изменением формы, стал ниже и уже, что приведет к изменению результата для плотности тока. Таким образом новое значение  $j^{(3)}$  будет больше  $j^{(2)}$  в  $10^3 - 10^5$  раз.

Мы рассмотрели три теории вычисления тока из металлов под действием однородного электрического поля. Вторая теория, учитывающая распределение частиц по энергии, была построена Фаулером и Норгеймом в 1928 году. Третья теория была предложена Норгеймом в том же самом году, потребовалось несколько месяцев на модификацию и расчеты. Сам процесс очень резкий, как же он выглядит в эксперименте? Эксперименты проводились незадолго до теоретических исследований

Фаулера и Норгейма. В них подтвердилось наличие резкого скачка тока при изменении поля в несколько десятков раз. Однако эксперимент проходит не при значениях, заданных еорией, а при значениях в двадцать раз меньших. На сегодняшний день это различие не объяснено.

## Сосуд с ферми-газом в однородном магнитном поле

Перейдем ко второй задаче. Есть сосуд с идеальным ферми-газом (рис.12.3), и мы накладываем на него однородное магнитное поле. Когда мы строили гамильтониан, пригодный для описания электронов в магнитном поле, мы включили магнитный потенциал  $\vec{A}$ . Уточнили, что тот же порядок величины, что и линейные по магнитному полю члены, имеют специальные добавки, описывающие наличие магнитно-

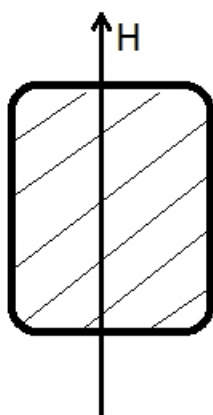


Рис. 12.3. Иллюстрация системы

го момента электрона, спинового магнитного момента, которые пишутся в простом виде, через матрицу Паули.

$$\hat{V} = 2 \cdot \mu_B \cdot \hat{S}_z \cdot H \quad (12.7)$$

Если на месте, где имелся один вырожденный электронный уровень, наложилось магнитное поле, то возникнет два уровня, соответствующих  $S_z = \pm \frac{1}{2}$  - у одного из них энергия на величину  $\mu_B H$  выше первоначального уровня, у другого, соответственно, на ту же величину ниже. Возникает вопрос: «Если взять идеальный ферми-газ, состоящий из таких электронов, и наложил магнитное поле, что произойдет с энергией такого газа?». На первый взгляд, у половины электронов энергия повысится, у половины – понизится, и в среднем энергия останется неизменной. Но это рассуждение не учитывает того, что частицы могут не сохранять все свои квантовые числа, присутствующие им до включения магнитного поля. Обсуждались плоские волны внутри ящика с газом, кинетическая энергия будет пропорциональна волновому числу, соответствующему плоской волне в ящике.

Рассмотрим зависимость энергии от волнового числа  $k$  до и после включения магнитного поля. Если бы магнитного поля не было, то мы бы наблюдали заполнение энергетических уровней снизу, заканчивая уровнем, обозначенным на рис. 12.4

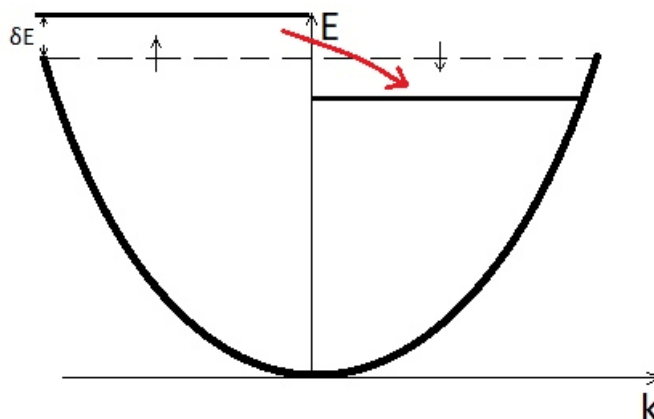


Рис. 12.4. Схематичная зависимость кинетической энергии от волнового числа  $k$

пунктиром. Прикладывая магнитное поле получим, что уровни для системы частиц со спином, направленным вверх, поднялась на величину

$$\delta E = \mu_B H,$$

со спином, направленным вниз – опустились вниз на ту же величину. Поскольку речь идет об энергии основного состояния, то можно сказать, что на освободившиеся «справа» на картинке уровни, перейдут частицы, у которых энергия поднялась после наложения поля. В итоге появится новый уровень энергии Ферми, который будет находится ниже исходного.

Выясним сколько уровней в слое, толщиной  $\delta E$ . Плотность энергетических уровней для идеального ферми-газа нам известна. Можем сразу сказать, что число уровней в данном слое

$$\Delta N = V \cdot \rho(E_F) \cdot \frac{1}{2} \cdot \delta E,$$

где множитель  $\frac{1}{2}$  добавлен для учета того, что эта формула записана лишь для половины частиц со спином, направленным вверх.

Для  $\rho(E_F)$  можно записать:

$$\rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

В итоге мы можем записать следующее выражение для изменения энергии системы вследствие наложения магнитного поля.

$$E(H) - E(0) = -\Delta N \cdot \delta E = -V \cdot \rho \cdot \frac{1}{2} \cdot \delta E^2 \quad (12.8)$$

Таким образом, учтя перераспределение электронов, изменили свои состояния немногие электроны из тонкого слоя толщиной, пропорциональной  $H$ . Суммарная энергия при этом изменилась на величину, пропорциональную  $H^2$ . Если мы захотим узнать, как энергия изменяется с ростом электромагнитного поля, получим величину

магнитного момента, которая будет пропорциональна  $H$ , что означает, что мы найдем также коэффициент пропорциональности между магнитным моментом и полем, приложенным к системе. Этот коэффициент называется *магнитной восприимчивостью*.

$$M = \frac{1}{H} \rho \cdot \delta E^2 = \chi_m \cdot H \quad (12.9)$$

А для магнитной восприимчивости можно записать:

$$\chi_m = \mu_B^2 \cdot \rho(E_F) \quad (12.10)$$

Игнорируя пространственное распределение зарядов, учитывая лишь взаимодействие спинового момента с магнитным полем, мы получили что энергия системы понижается, и, при этом, энергия равна  $-MH$ . Значит магнитный момент, как и магнитная восприимчивость, является положительной величиной. Этот эффект называется *парамагнетизмом*. То есть, наша модель утверждает: металлы-парамагнитны. Расчет по приведенной схеме был впервые произведен Паули, и эффект называется *парамагнетизмом Паули*.

### Влияние поля на пространственное распределение электронов

Магнитное поле также влияет на пространственное распределение электронов. Подобная задача уже рассматривалась. Мы брали векторный потенциал в виде линейной функции координат. При возведении в квадрат получался потенциал, локализуя движение заряженных частиц в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, с угловой частотой, которая не зависит от начальных условий. Система, частота которой всегда одинакова, уже есть в классической механике - гармонический осциллятор. При переходе в квантовую теорию мы говорим, что есть потенциал, который удерживает частицу, она локализована в направлении, поперечном полю, и

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{p_z^2}{2m}$$

Рассмотрим спектр с

$$\omega = \frac{eH}{mc}$$

- систему уровней с шагом  $\hbar\omega$  в магнитном поле  $H$ . Тогда, при уменьшении поля вдвое ( $\frac{H}{2}$ ), картину энергетических уровней типа гармонического осциллятора можно рассмотреть, как эффект расщепления каждого из уровней Ландау на две части, одна из которых поднимается вверх на

$$\delta E = \frac{\hbar\omega}{4} = \frac{\mu_B H}{2} = \frac{1}{2} \delta E_{sp},$$

а другая опускается вниз на ту же величину. Уменьшение напряженности магнитного поля в два раза ведет к расщеплению энергетических уровней дискретного спектра на дублет, расстояние между компонентами которого вдвое меньше, чем расщепление компонент дублета Паули. Таким образом, происходит уменьшение энергии на величину

$$\Delta E = E\left(\frac{H}{2}\right) - E(H)$$

Для подсчета этой величины рассмотрим выражение

$$E(H) - E(0) = E(H) - E\left(\frac{H}{2}\right) + E\left(\frac{H}{2}\right) - E\left(\frac{H}{4}\right) + E\left(\frac{H}{4}\right) - \dots$$

Отсюда видно, что нужно лишь просуммировать геометрическую прогрессию, откуда:

$$\Delta E = \tilde{\Delta E} \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{16} + \dots\right) = -\frac{4}{3} \tilde{E} \quad (12.11)$$

Также для магнитной восприимчивости для уровней Ландау:

$$\chi_m = -\frac{1}{3} \chi_P \quad (12.12)$$

Тот факт, что к результату Паули должна быть добавлена такая поправка, был впервые замечен Ландау, и получил название - *диамагнетизм Ландау*.

### Возбужденное состояние

Рассмотрим возбужденные состояния. Что можно сказать о точности вычисления энергии системы, где один электрон находится на уровне  $1s$ , а другой на  $2s$  или  $2p$ ? Мы уже записывали волновую функцию двух тождественных частиц в виде детерминанта, позже конкретизировали ее для случая двух фермионов со спином  $\frac{1}{2}$ . Получалось, что волновая функция имела волновая функция имела факторизованную по спину и координатам структуру. У нас была определенная симметрия перестановки у пространственной части, и определенная у спиновой. Можем пастулировать вид волновой функции:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \pm \psi_1(r_2)\psi_2(r_1)) \quad (12.13)$$

Используя этот вид, среднюю энергию системы, воспользовавшись формулой:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (12.14)$$

Средняя энергия примет вид:

$$\bar{E} = C \pm J, \quad (12.15)$$

где

$$C = \int |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (12.16)$$

- кулоновский интеграл

$$J = \int \psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (12.17)$$

- обменный интеграл



При рассмотрении системы двух взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем потенциале, при рассмотрении возбужденных состояний, в которых волновую функцию можно составить из двух орбит, одна из которых принадлежит основному, а другая-возбужденному состоянию, вычисленная по вариационному методу средняя энергия взаимодействия фермионов\* может быть представлены в виде 12.15.

Оказывается, что для первых возбужденных состояний величина кулоновского интеграла многократно превосходит обменный интеграл. Если первое состояние -  $1s$ , а второе -  $2s$ , то  $C = 0.416$ ,  $J = 0.043$ . Если второе состояние -  $2p$ , то  $C = 0.483$ ,  $J = 0.034$ . На примере атома водорода мы увидели, что часть, которая одинакова у всех электронных термов, и не меняется при перестановке, в 10 раз больше той части, что зависит от спиновой структуры функций, и меняется при перестановке.

Взаимодействие, которое можно приписать взаимной ориентации спинов, действительно мало. Можно сказать, что использование сепарабельной волновой функции приводит к поправке в форме кулоновского интеграла, и мерой погрешности можно считать отношение  $J$  к энергии нулевого состояния. Таким образом, точность фактеризованного представления  $\delta = 2\%$ .

## Лекция 13 Многоэлектронные атомы

### Правила построения моделей многоэлектронных атомов

Пусть есть энергия, зависящая от спина,  $E(S)$  и некоторое ответвление, которое обозначим как **долгоживущее состояние**, а главное ответвление — **правила построения моделей многоэлектронных атомов**.

На прошлой лекции рассматривалась задача об атоме Гелия. Мы взяли нулевое приближение, в котором электрон взаимодействует с ядром, но электроны не взаимодействуют между собой. Решили частичное уравнение Шредингера, то есть таким образом переписали то, что мы сделали (в своё время) для водородоподобного атома. Потом построили из этих волновых функций детерминанты, из которых вычислили с помощью теории возмущений первого порядка энергии состояний с заданными компонентами волновых функций. При этом выяснилось, что разность энергий двух состояний с одинаковыми волновыми функциями составляет приблизительно сотые доли от атомной единицы энергии (так называемый *обменный интеграл*).

Ради чего мы это делали? Учёт взаимодействия между тождественными частицами мало влияет на их энергию, потому что поправка даётся интегралом, в котором стоят функции, которые в отсутствие потенциала взаимодействия или при его постоянстве были бы ортогональны, а так это какие-то осциллирующие функции, поэтому поправка очень маленькая.

С другой стороны, что будет, если внешнего потенциала, который выстраивал частицы, не будет вообще? То есть, если две тождественные частицы будут взаимодействовать между собой потенциалом  $U(\vec{r})$ , а никакого внешнего потенциала  $V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)$  не будет.

Когда мы разбирали задачу о спектре молекулярного иона Водорода, мы с помощью приближения Борна-Оппенгеймера взяли задачу, в которой 2 протона точечны и фиксированы на расстоянии  $r$ , и для этой системы мы вычислили энергию как функцию расстояния. Эта величина называлась *электронным термом*.

Теперь, продолжив эту задачу, мы можем предположить, что ядра не просто точечные заряды, а тождественные частицы, два одинаковых протона. Мы знаем, как решаются такие задачи: вместо переменных  $r_1$  и  $r_2$  волновая функция  $\Psi$  строится в виде произведения функции относительного расстояния  $\phi$  и функции  $\Phi$ , описывающей движение центра масс:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \Phi(\vec{r}_1 + \vec{r}_2).$$

Последняя часть уравнения (с функцией  $\Phi$ ) обычно нам неинтересна. Мы можем записать плоскую волну движения центра масс в виде  $e^{ip(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$  (обе частицы совершают движение с одинаковым импульсом), или объявить импульс покоящимся и вычеркнуть функцию  $\Phi$ .

Рассмотрим функцию  $\phi$ . У нас есть требование, которое говорит: если частицы являются бозонами, то полная волновая функция должна быть чётной. Следовательно, при перестановке частиц функция  $\Phi$  останется неизменной, а функция  $\phi$  должна быть чётной. С другой стороны, перестановка частиц это замена одной системы координат другой — инверсия системы координат.

Когда мы проходили свойства волновых функций углового момента, мы столкнулись с похожей ситуацией и что оператор чётности состояния функции с определённым значением орбитального момента равна  $P = (-1)^l$ . Чётность волновой функции относительных переменных для двух бозонов должна быть положительной, тогда значение  $l$  должно быть чётным. Это означает, что два бозона, взаимодействующие между собой потенциалом  $U(\vec{r})$ , могут находиться только в состоянии с чётным значением момента  $0, 2, 4, \dots$

Если частицы являются фермионами со спином  $\frac{1}{2}$ , то повторяется та же арифметика, что для случая детерминантов.

Первый вариант. Есть спиновая синглетная функция

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle).$$

Очевидно, что эта функция является нечётной при перестановке частиц. Следовательно, пространственная волновая функция должна быть чётной, следовательно, разрешены только чётные значения  $l$ . И наоборот. Если спин равен 1, то спиновые волновые функции среди прочих тел имеют следующую структуру:

$$\chi_{\text{т}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle).$$

Эта спиновая функция чётная, следовательно, волновая функция при перестановке пространственных координат частиц нечётная, следовательно, значение  $l$  должно быть нечётное.

Вспомним, что движение в потенциале  $U(\vec{r})$ , когда нам приходится решать уравнение Шредингера для определения радиальной волновой функции  $R_{nl}(r)$ , определяется потенциалом  $V_{eff}$ :

$$V_{eff} = U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$$

Как бы ни был устроен потенциал  $U$ , увеличение  $l$  приводит к увеличению энергии уровня с данным номером. Если система находится в синглетном состоянии, то  $l$  может быть равно 0, энергия будет определяться как энергия малых нулевых колебаний в глубокой «ямке». Если речь идёт о триплетном состоянии, «ямка», как и её дно, будет выше.

Молекула водорода в синглетном состоянии называется молекулой *параводорода* и может иметь наименьший угловой момент равный 0, а молекула в триплетном

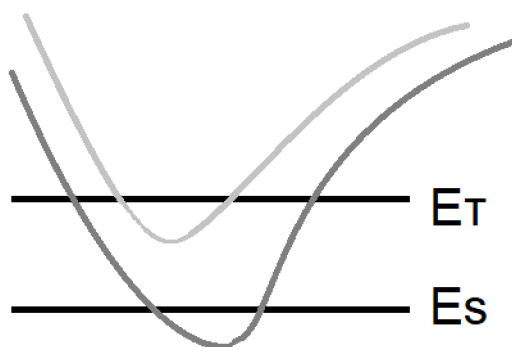


Рис. 13.1. Энергии уровней (в синглетном и триплетном состояниях)

состоянии называется молекулой *ортоводорода* и может иметь наименьший угловой момент равный 1, и уровень будет расположен выше.

Вспомним, что для ротатора системы, у которой есть момент инерции, энергия есть:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot J(J+1), \quad \Delta E = \frac{\hbar^2}{I},$$

где  $I$  — момент инерции, равный  $I = Ma^2$ .

$$\text{Частота } \omega = \frac{\Delta E}{\hbar} \simeq 10^{13} c^{-1}$$

Молекула водорода может находиться в состояниях двух типов, у которых полный спин равен нулю или единице пара- или ортоводорода, при этом разность частот при переходе между двумя нижними состояниями двух систем

$$\omega = 2.23 \cdot 10^{13} c^{-1}$$

Длина волны примерно 84 микрона, а если посчитать в температурных единицах, получится 171 К на постоянную Больцмана.

Оказывается, что для того чтобы молекулы водорода имели заметную вероятность заполнить возбуждённый уровень, нужно чтобы температура была существенно выше, чем 171 К.

Процесс превращения одной компоненты в другую настолько медленный, что молекулярный водород может рассматриваться как смесь двух веществ, которые могут даже не находиться в состоянии теплового равновесия.

Чередование интенсивности линий в спектре были отмечены для этой системы Эйкенем в 1912 году. Эйкен обнаружил особый ход теплоемкости водорода при низких температурах. Активное исследование началось в 1924 году и вскоре было отмечено, что такое явление наблюдается у молекул с одинаковыми ядрами. Одновременно начали вестись работы по изучению равновесия в системе пара-ортоводорода.

Объяснение этих свойств дал Гейзенберг в 1927. Он предположил, что ядра рассматриваемой молекулы обладают собственным вращением (спином) с величиной  $S = \frac{1}{2}$ , как у электрона. Предположил так же, что окончательным решением должна быть антисимметричная система. Тогда из очевидных комбинаторных соображений получается чередование интенсивностей линий с переходом 5 в 5, 3 в 3, 1 в 1 будут втрое интенсивнее, чем линии 4-4, 2-2, 0-0.

## Долгоживущие состояния

Почему нам удаётся хорошо работать с моделями, в которых уровни энергии считаются долгоживущими? Потому что скорость излучения, скорость перехода с возбуждённого состояния это маленькая величина. Как её оценить? Достаточно универсально. Нужно рассчитать скорость излучения полуклассически.

Объявим атом водорода переменным диполем. Умеем вычислять его матричные элементы. Диагональные матричные элементы константны (обычно нули), недиагональный матричный элемент это величина, меняющаяся по гармоническому закону (как и всякий матричный элемент)). Но дипольный момент, меняющийся по гармоническому моменту, это уже излучатель, и излучает он мощность порядка

$$P = \frac{\ddot{d}^2}{c^3} = \frac{e^2 a_0^2 \omega_{12}^4}{c^3}.$$

Теперь можем оценить скорость распада как

$$\Gamma = \frac{P}{\hbar \omega_{12}} = \frac{e^2 a_0^2 \omega_{12}^3}{c^3}.$$

Всё находится в атомной системе единиц, поэтому

$$\Gamma \sim \alpha^3 \left( \frac{\omega_{12}}{\omega_a} \right) \cdot \omega_a$$

Тогда

$$\frac{\Gamma}{\omega_{12}} \simeq 10^{-8}$$

*Разрешённый* переход — переход, у которого в нулевом приближении матричные элементы дипольного моменты отличны от нуля. Для одноэлектронной системы такая ситуация возникает, если момент начального и конечного состояния различается ровно на 1.

Запросы квантовой теории устанавливаются как всегда на основе экспериментальной техники, наличной на момент постановки задач, и уникальное историческое стечение обстоятельств было таким, что в момент, когда появилась первая теоретическая схема (схема Бора), оказалось, что эксперименты уже позволяют определять частоты переходов с точностью в 7 знаков.

Другой взгляд на ситуацию. Раз у нас есть возможность распада, то значит речь идёт о том, что у нас начальное состояние (возбуждённое) принадлежит непрерывному спектру и представляет собой группу состояний конечной ширины  $\Gamma$ , что означает, что вероятность ведёт себя по экспоненциальному закону  $e^{-\Gamma t}$ .

Можем теперь сказать, что в эксперименте спектральная линия будет иметь ширину  $\Gamma$ , а частота имеет какое-то значение. Оказывается, что величина  $\frac{\Gamma}{\omega_{12}}$  отвечает на вопрос, сколько знаков точности можно зафиксировать в эксперименте, работая с этим переходом и с его излучением.

Если вы работаете с разрешённым излучением в оптическом диапазоне, то у вас будут присутствовать в наличии 8 знаков точности. Много это или мало?

Основой для каждого исторического момента надо брать ту точность, с которой известны фундаментальные константы. Атомные единицы, например, измерены с точностью до  $10^{-8}$ . Есть физические величины, которые известны и с большей точностью, с меньшей ошибкой. Раскрывается некоторая философская концепция.

В квантовой теории возникали проблемы временные в расхождении с теорией эксперимента, которые потом обязательно налаживались. В качестве примера можно назвать *Лэмбовский сдвиг*, в частности проявляющийся в расщеплении энергетических уровней в атоме водорода.

Релятивистская модель атома водорода позволяет решить уравнение Дирака в точности и оказывается, что уровень энергии зависит от главного квантового числа и полного момента  $J$ . Поэтому, раз здесь совпадают оба значения, теория говорит, что уровни должны быть одинаковы. Но так выглядит модель, которая считает, что кроме Кулоновского взаимодействия электрона и ядра ничего нет. Но на самом деле есть электромагнитное поле, хотя и в вакуумном состоянии.

Намёки на то, что эти уровни расщеплены, были получены экспериментаторами около 1938 года. В 1947 году Бете на полурелятивистской модели получил величину расщепления между этими уровнями порядка 1000 МГц, а ещё через 3 года Лэмб и Резерфорд экспериментально измерили эту величину и нашли её 1000 МГц плюс-минус 50 МГц ошибка.

Есть целая исследовательская программа, которая говорит, что надо брать простейшие модели. Среди них мы и находимся: атом водорода, атом гелия, молекулярный ион водорода, молекулы водорода. С одной стороны, считать по возможности с большой точностью энергетические спектры, а с другой стороны — ставить эксперименты, которые позволят измерить эти значения, и сравнивать. Если окажется, что всё совпадёт, то перед нами дополнительная гарантия того, что никаких скрытых механизмов в квантовой теории не существует.

Всё это имеет непосредственное отношение к моделям, о которых было оговорено ранее. Матричный элемент перехода между двумя нижними подуровнями, между пара-ортоводородом, это 0, и, следовательно, система в таком состоянии будет жить

вечно. Для молекулы водорода оценку скорости перехода сделал Вигнер в 1929 году и получил значение  $10^{-10} \text{ с}^{-1}$ . Утверждение было такое: концентрация ортоводорода будет уменьшаться с такой скоростью.

Эта оценка десятки лет повторялась в литературе, однако в связи с развитием радиоастрономии около 1960 года возник следующий вопрос: в облаках межзвездного водорода температура от 50 до 150 К. При температуре 50 К достаточно, чтобы концентрация ортоводорода была на уровне десятков процентов. Должно наблюдаться излучение с длиной волны 84 микрона, а его нет. Тогда теоретики реализовали расчет Вигнера и обнаружили ошибку, на 10 порядков. Оценку скорости, которую далее открыли Райх и Гут в 1964 году, можно записать в виде

$$\Gamma \simeq 11\alpha^7 \zeta^7 \omega_a \simeq 7 \cdot 13 \cdot 10^{-21} \text{ с}^{-1},$$

$$\frac{\omega}{\Gamma} = 3 \cdot 10^{33}.$$

Иными словами, частота перехода больше ширины линии на 33 порядка. В сегодняшней спектроскопии это рекордный результат, который надолго может занять экспериментаторов. Если посмотреть последние десятилетия, то темп рост примерно 1 порядок в 5 лет.

## Схема описания многоэлектронных атомов

Основные упрощения.

1) Ядро

$$M \rightarrow \infty (\delta \sim 10^{-4})$$

\* Возможна поправка с теории возмущений.

Какой будет гамильтониан?

$$H = \sum \left( h_i + \frac{1}{2} \sum V_{ij} \right),$$

где

$$h_i = \frac{p_i^2}{2} - \frac{1}{r_i},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

2) Нерелятивистское выражение

$$H = \sum \left( h_i + \frac{1}{2} \sum V_{ij} \right) (\delta \sim 10^{-5})$$

\* Возможно использование теории возмущений.



Бессмысленно было бы «атаковать» уравнение Шрёдингера с размерностью  $3 \cdot n$  (где  $n$  — число частиц) в лоб. Так никогда не делали математики, хотя вероятно, при современных вычислительных способностях суперкомпьютеров, и такое возможно, но это неэффективное израсходование ресурсов. Стать умнее реального исторического процесса очень сложно.

На рубеже 20-30-х годов физикам, которые как максимум могли себе позволить механический арифмометр, приходилось выбирать оптимальные схемы для получения компактных результатов внятной точности. Что это могло быть?

- Электроны это система фермионов. Следовательно, можно было зацепиться за тот факт, что они слабо взаимодействуют между собой, и, так как мы это делали раньше, писать волновую функцию в виде детерминанта

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} |\psi_{n_i}(q_j)|$$

В чём здесь упрощение? Разве это не есть наиболее общая форма волновой функции ансамбля из  $n$  тождественных фермионов, находящихся во внешнем поле и взаимодействующих между собой? Ответ: конечно, нет.

Требование принципа Паули говорит нам, что любая волновая функция в виде такого детерминанта будет отвечать требованию перемена знака при перестановке частиц. Но раз каждая функция обладает этим свойством, то я могу взять суперпозицию нескольких. Волновая функция общего вида должна представлять собой сумму неопределённо большого числа таких функций с весовыми коэффициентами.

Есть предел точности, который связан с использованием одного детерминанта. Если мы ищем энергию основного состояния, зная, что она должна быть ниже всех приближений, чем мы способны получить, то мы знаем, что если добавим второй детерминант, то в принципе уменьшится энергия основного состояния. Значит, есть какое-то дополнительное влияние, связанное с числом таких определителей. Такие функции называются волновыми функциями с *разными конфигурациями* и про влияние этого фактора говорят как про *конфигурационное взаимодействие*. Но это сложно, трогать не будем.

3) Пропустим лишь один детерминант.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} |\psi_{n_i}(q_j)|$$

Однако работать с детерминантной волновой функцией невероятно сложно.

Вспомним результат, который у нас «проскочил» с положительной оценкой, а именно, что принцип Паули, запрещающий возникновение одинаковых квантовых чисел, более существен, чем требование симметрии. В прошлый раз обменное взаимодействие у нас было в 10 раз меньше, чем кулоновское. То есть если мы считаем, что волновые функции представляют собой набор волновых функций одночастичного гамильтониана без требования симметрии, мы всё ещё рассчитываем, что какая-то процентная точность у нас будет.



4) Запишем волновую функцию как

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_{n_i}(q_j)$$

Для того чтобы записать хотя бы приближённо соответствующие волновые функции, нам нужно в них разделить переменные. Можно постулировать, что каждая орбитальная функция  $\psi$  обладает квантовыми числами частицы, которая движется в центральном поле.

Вспомним, что когда движение происходило в центральном поле, то мы волновую функцию характеризовали величиной  $l$  орбитального момента, которая влияла на уровни энергии, величиной  $m$  проекции, которая не влияла на уровни энергии. При заданном  $l$  мы нумеровали радиальным заданным числом  $n_r$ . Мы могли указывать + или - в значении спиновой переменной. То есть было четыре компоненты

$$|n_r, l, m, \pm\rangle$$

Энергия зависела от  $E_{n_r, l}$ .

По традиции, идущей от номенклатуры в состоянии одноэлектронных атомов главное квантовое число  $n$  пишут как

$$n = n_r + l + 1$$

И совокупность всех электронов с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  называют *оболочкой*. Максимальное число состояний электронов, принадлежащих разным оболочкам  $(2l + 1) \cdot 2$ . Оболочка, содержащая такое число электронов, называется *заполненной*.

По номенклатуре надо записать состояния

$$|1, s, 0, +\rangle, |1, s, 0, -\rangle, |2, s, 0, +\rangle, |2, p, 1, +\rangle$$

Но так никто не делает.

5) Во-первых, выбрасывают спин. Во-вторых, сохраняют только 2 первых элемента: главное квантовое число и  $l$ . Их пишут друг за другом и в скобках. В качестве верхнего индекса указывают, сколько таких состояний присутствует в этом произведении. Например, выйдет  $(1s)^2$ .

Мы сделали одно предположение, которое имеет какую-то цену. Мы предположили, что каждый электрон движется так, как если бы он находился в центральном симметричном поле. Посчитаем, что потенциал похож на водородный. Тогда таблица Менделеева выглядела бы по-другому и ни о какой периодичности нельзя было бы говорить.

Правило заполнения электронных оболочек в реальной системе известно. Оно было найдено эмпирически и носит название **правило Маделунга**. Правило гласит:

- (a) Энергия увеличивается с ростом  $n + l$ ;
- (b) При одинаковых значениях  $n + l$  энергия увеличивается с ростом  $n$ .

Порядок заполнения орбиталей: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, (8s, 5g, 6f, 7d, 8p и 9s). Причина, по которой орбитали заполняют этот путь, заключается в том, что внутренние электроны экранируют заряд ядра. Орбитальное проникновение выглядит следующим образом:  $s > p > d > f$ .

Это полезное условие, и оно что-то даёт для условия выбора коэффициентов, относящихся к центрально симметричному полю. Логика такая: каждая заполненная оболочка, если посчитать её функцию заполнения заряда, является симметричной, в силу теоремы, которая говорит, что

$$\sum_{m=-l}^{m=l} |Y_m(0, \phi)|^2 = \frac{2l + 1}{4\pi}.$$

Если подсчитать форму функции распределения заряда, которая возникает у каждой заполненной оболочки, то это есть какая-то сферически симметричная функция. Следовательно, если взять один электрон, то можно выяснить, что на него действует электростатическое поле, создаваемое всеми заполненными оболочками, а это сферически симметричное поле, плюс какое-то поле, создаваемое незаполненными оболочками.

Значит мы (совсем грубо) ожидаем, что наихудшие последствия такого выбора моделирования сферически симметричным потенциалом будут в начале таблицы Менделеева.

Если действовать так, как мы действовали (брать одноконфигурационное приближение со сферически симметричными функциями), то получится погрешность в 0.84 электрон-Вольта (10 процентов). А если писать уравнение Шредингера, в котором электрон будет двигаться в потенциале, то такой расчет для атома Бора увеличивает точность до 1.7 процента (в 6 раз).

Мы сказали, что надо брать волновую функцию в виде произведения одноэлектронных волновых функций с квантовыми числами, соответствующими движению в центральном поле. А что делать, если известна форма волновой функции? Как воспользоваться этим результатом?

## Прямой вариационный метод. Система уравнений Хартри

Мы провозгласим правило формирования волновой функции так, как мы его сделали, а затем будем двигаться с помощью *прямого вариационного метода*, а именно:

- 1) запишем выражение для средней энергии;

- 2) учтём требование нормированности волновой функции (с помощью добавления члена с неопределённым множителем Лагранжа);
- 3) проэвалюируем соответствующее выражение.

В итоге получим систему уравнений, которое будет включать в себя все функции  $\Psi$  и теперь уже нужно будет использовать только их предполагаемую сферическую форму. Конкретный вид не будет нужен, по крайней мере для начала.

$$E_{\text{ср}} = \int \Psi^*(q) \hat{H} \Psi(q) dq,$$

где  $q$  — «стрелка» из всех возможных частиц.

Кроме того, мы знаем, что

$$\int \Psi^*(q) \Psi(q) dq = 1$$

Варьирования приводят к уравнению:

$$\int \delta \Psi^*(q) (\hat{H} - E) \Psi(q) dq = 0,$$

где  $\hat{H}$  — это оператор,  $E$  — переменная величина, множитель Лагранжа.

Чтобы выполнялось условие при произвольном виде  $\delta$  у нас получится стационарное уравнение Шредингера. Теперь можно сказать, что

$$\Psi = \prod \psi(q_i)$$

или, вспоминая, что есть спиновые части волновой функции и пространственная часть, то будет выглядеть так:

$$\Psi = \prod \psi(\vec{r}_i) \chi$$

Тогда после варьирования получим

$$\hat{h}_i \psi_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i),$$

где в  $\hat{h}$  входят кинетическая энергия частицы и потенциальная энергия частицы в поле ядра, а  $V_i(\vec{r}_i)$ :

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_k \int |\psi_k(\vec{r}_k)|^2 V_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) d\vec{r}_k$$

Перед нами нелинейное уравнение.

К одномерному одночастичному уравнению Шредингера добавляется член, представляющий собой сумму членов, изображающих плотность заряда, присущую  $k$ -ой частицы, и потенциал создаваемого ей поля.

Оказывается поле, действующее на систему, называют *самосогласованным*. Записанная система уравнений называется **уравнениями Хартри**.

Для многоэлектронных атомов оказалось, что существует способ построения искусственного приближения. Элементы этого приближения описываются системой нелинейных уравнений Хартри, приближённое решение которых возможно, и даёт наилучшее из имеющихся описаний энергетического спектра и волновых функций многоэлектронных атомов.

## Лекция 14 Потенциал ионизации

### Продолжение предыдущей лекции

На прошлой лекции мы построили схему, по которой пригодились описывать свойства спектра и волновых функций многоэлектронных атомов.

Мы выложили все возможные упрощения: уменьшили число степеней свободы, закрепили ядро, объявив его бесконечно тяжёлым; взяли нерелятивистский гамильтониан (что, кстати, недостаточно для получения спектроскопической точности); договорились описывать электронные состояния единственной конфигурацией (к каждому электрону были приписаны квантовые числа, свойственные частицам, движущимся в центральном поле); вместо общей формы мы взяли один детерминант; взяли сепарабельное приближение, в котором волновая функция — это просто набор произведений одноэлектронных волновых функций; использовали правило Маделунга для выбора конфигураций.

После этого у нас получилась некая пробная функция, достаточно близкая к тому, что свойственно электронам самим по себе. Мы начинали разговор с того, что в подсистеме нельзя указать состояние, что состоянием обладает квантовая система в целом (за исключением нескольких случаев). Но после наших упрощений оказалось, что мы работаем в области, где терминология типа «2 электрона в состоянии 1s» не только допустима, но и является основной.

Если  $\Psi$  равняется произведению волновых функций от набора динамических переменных и если гамильтониан  $H$  состоит в классическом случае из суммы одночастичных гамильтонианов (кинетическая энергия + потенциальная энергия  $i$ -ой частицы) плюс сумма попарных членов  $V_{ij}$ , которые учитывают кулоновский потенциал взаимодействия

$$\Psi = \prod \psi_i(q_i), \quad H = \sum h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij},$$

то, вычисляя среднюю энергию и варьируя её, мы приходим к набору уравнений Хартри, которые формально имеют вид, очень похожий на уравнение Шредингера: одночастичный гамильтониан, относящийся к орбитали  $\vec{r}_i$ , плюс «кусочек», который описывает взаимодействие  $V(\vec{r}_i)$ ,  $\Psi(\vec{r}_i)$ , равняется  $\epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i)$ :

$$\hat{h} \psi(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}_i),$$

где  $V$ :

$$V_i(\vec{r}_i) = \sum_{k \neq i} \int |\psi_k(\vec{r}_k)|^2 \cdot V(\vec{r}_i, \vec{r}_k) d\vec{r}_k,$$

где  $|\psi_k(\vec{r}_k)|^2$  — плотность вероятности частицы по номеру  $k$ , и

$$V(\vec{r}_i, \vec{r}_k) = \frac{e_i e_k}{r_{ik}}$$

Было сказано: 1. На первый взгляд, произошло что-то вроде разделения переменных.  $n$  электронов, перед нами  $n$  уравнений, которые надо решить. Зацеплены они или нет? 2. Они не просто зацеплены. Они, кроме того, что за счет членов  $v_i$  переплетены между собой, нелинейны, потому что в этом члене стоят три линейные по волновой функции выражения. 3. Это не дифференциальные уравнения. Это интегро-дифференциальные уравнения.

Когда уравнения Хартри были впервые выписаны на основе физических соображений, к математикам никто не обращался, потому что теория нелинейных интегро-дифференциальных уравнений находилась (и находится) в зачаточном состоянии.

Неявно предполагаем и, доводя расчёты до конца, убеждаем себя, что в атоме Гелия, где  $z = 2$  при 2 электронах, существует только одно связанное состояние с нормированной функцией (мы его приближённо описываем). Доказать, что у него нет другого минимума, мы не могли и не можем.

Что делать? Как решать такую систему?

Если у нас есть интегральные уравнения, то оказывалось, что для них часто процесс решения итерациями давал сходящееся выражение, и после некоторого числа итераций мы приходили к устойчивому предельному результату.

- 1) Нулевое приближение. Для того чтобы запустить процесс итерации, нам нужно постулировать образцы, на которые должно быть похоже решение. Ограничимся простейшим, но содержательным примером: атомом Лития.

Атом Лития в основном состоянии это ядро + 3 электрона. Прокручивая программу выбора конфигураций, по правилу Маделунга находим, что это 2 электрона в  $1s$  состоянии и 1 электрон в  $2s$  состоянии. А дальше рассуждаем так:

$$\Psi = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_3).$$

Мы помним, что радиус волновой функции растёт довольно быстро с главным квантовым числом. Поэтому для начала мы предположим, что у нас электрон в состоянии  $1s$  чувствует присутствие электрона  $1s$  и не чувствует электрона  $2s$ . То есть,  $\psi_{1s}$  решается из вариационного метода для двух электронов. Мы описываем систему как ядро  $z = 3$  и 2 близких электрона.

$$\psi_{1s} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}}\beta^{3/2}e^{-\beta r},$$

где  $\beta = z - \frac{5}{16} = \frac{43}{16}$ .

Будем считать, что внешний электрон находится в поле ядра плюс в поле двух электронов, каждый из которых описывается данной волновой функцией.

$$U = -3/r + 2\phi_{inner}(r)\phi_{inner} = \phi_i \text{ можем вычислить}$$

Поскольку у нас есть плотность распределения в пространстве, то мы можем найти соответствующий потенциал даже двумя способами.

2) по структуре Хартри можно вычислить интеграл, в котором будет стоять квадрат модуля функции  $e^{-\beta r}$  с довесками. В ней будет стоять множитель  $\frac{1}{r_{ik}}$ .

И теперь, поскольку волновая функция как внутреннего, так и внешнего электрона будут описываться сферически симметричными функциями, нам придется вычислять комбинацию сферически симметричная функция умноженная на  $V = \frac{1}{r_{ik}}$ . Мы уже знаем, как себя ведёт  $\frac{1}{r_{ik}}$ , мы обсуждали это вопрос при вычислении матричных элементов между сферическими волновыми функциями.

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_{>}} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} \left( \frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2)$$

Поскольку у нас всё сферически симметрично в волновых функциях, когда мы начнём интегрировать, окажется, что у нас вклад даст одно единственное слагаемое, у которого  $l = 0, m = 0$ . Тогда

$$\phi_i^{(0)} = \frac{1}{r} - \left( \beta + \frac{1}{r} \right) e^{-2\beta r}$$

Если  $r \rightarrow 0$ . Во-первых, здесь стоят сингулярные члены  $\frac{1}{r}, -\frac{1}{r}$ , они друг друга сокращают. Следующий член нулевой степени по  $r$  это  $-\beta$ .

На больших расстояниях ясно, что получается. Экспонента, которая изображает экранировку заряда, затухает, обращается в ноль, и на очень большом расстоянии потенциал, создаваемый оболочкой заряда, убывает по закону  $\frac{1}{r}$ .

Удобно описывать распределение заряда такой функцией. Эффективный заряд. Можно в данной точке, отстоящей на определенном расстоянии от ядра, взять потенциал, умножить на  $r$  и взять знак «-» и у нас получится тот заряд, который ещё к этой точке не скомпенсирован. Мы понимаем, что при малых расстояниях заряд будет 3. Мы подошли непосредственно к ядру, остальные электроны снаружи, ничего интегрировать ещё не удалось. А дальше этот заряд будет убывать и достаточно быстро, так что уже при  $r$  равном одному боровскому радиусу практически не видны отличия от 1.

Мы подтвердили своё предположение о том, что внутренние электроны чувствуют только ядро и друг друга, а внешним электронам безразличны.

Теперь в том же нулевом приближении можно попробовать найти волновую функцию внешнего электрона. Для этого нужно решить уравнение Шредингера с потенциалом

$$U = -\frac{3}{r} + 2\phi_i(r)$$

Когда мы строили волновую функцию, мы записали её в виде произведения волновой функции  $1s$  состояний и волновой функции  $2s$  состояния. Вспомним, что первый индекс это главное квантовое число (радиальное квантовое число  $+l+1$ ).  $l=0$ , про что говорит буква  $s$ , а  $n$  радиальное для первых двух функций равно нулю, для третьей функции равно 1. Радиальное квантовое число равно числу нулей волновой функции, которая соответствует конечным значениям  $r$  от ядра до бесконечности.

Значит, в качестве  $\psi_{2s}$  надо взять решение уравнения Шредингера, которое будет удовлетворять в начале координат условию линейному пропорционально  $r$ , на больших расстояниях должно сходиться по экспоненте и должно иметь один  $0$  в середине.

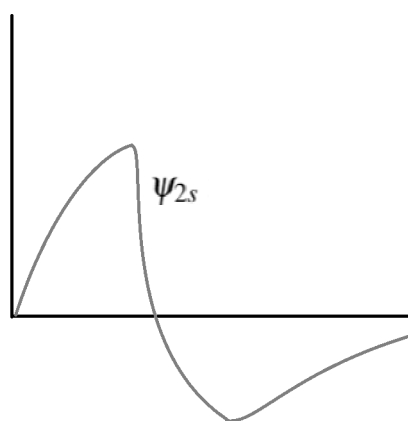


Рис. 14.1. Функция  $\psi_{2s}$

Мы такие уравнения решали неоднократно методом «стрельбы». Всё что нужно делать, это менять один единственный параметр, который входит в уравнение Хартри (параметр  $\epsilon$ ), и брать «вилку» и смотреть, когда у нас получится вот такое выражение, описывающее второе состояние дискретного спектра. Оказывается, что если всё сделать аккуратно, то величина  $\epsilon$  для внешнего электрона будет равна  $\epsilon_{out} = -0.1751$  ае.

Мы решили уравнение Шредингера (Хартри), в него входил потенциал, создаваемый ядром, в него входили потенциалы, создаваемые двумя внутренними электронами. Мы учли вклад в энергию, который дается взаимодействием двух электронов, и в результате мы получили, что энергетический параметр Хартри  $-0.1751$ . Это есть энергия связи внешнего электрона, и мы можем рассуждать так, что для того чтобы оторвать от этой системы один электрон, нужно это сделать с тем электроном, который связан слабее всех. Это внешний электрон, энергия его связи  $\epsilon_{out} = 4.76$  эВ и это наше экспериментальное предсказание.

Эксперимент говорит, что потенциал ионизации атома Лития это  $5.3917$ , следовательно, погрешность относительно нашего расчёта  $12$  процентов. Это очень хорошо, так как мы только начали процесс итерации. Волновые функции внутренних электронов мы просто угадали из другого приближения, а волновую функцию внешнего электрона мы нашли, решив один раз уравнение Хартри.



Следующий шаг. Поскольку мы знаем, какое у нас распределение электронов внешнего, мы можем сделать следующую итерацию.

$$U_1 = -3/r + V_{12}(r) + V_{13}(r)$$

Теперь мы можем вычислить  $V_{12}(r)$ ,  $V_{13}(r)$ , получить новый потенциал и решить уравнение Хартри ещё раз.

Поскольку у нас всё сферически симметрично, то работать придётся с одномерными уравнениями, снова работает метод «стрельбы» и оказывается, что волновая функция основного состояния, которую мы взяли из  $\beta$ -приближения и которую мы взяли из решения уравнения Хартри, расходятся между собой на очень маленькую величину. Максимальная величина расхождения для нормированных волновых функций 0.034.

Оказывается, что относительно того, что после нескольких приближений получается значение, достаточно хорошо совпадающее с экспериментом. Но всё проще. Уже после первой итерации точность нашего решения настолько хороша, что нам не имеет смысла продолжать «игру» дальше, потому что мы стартовали с того, что сделали 6 разных приближений и мы помним по нашим прошлым расчётам, что у нас всегда получались погрешности на уровне 5 процентов.

## Потенциал ионизации. Первое приближение

Интересующей нас величиной является **потенциал ионизации**.

**Потенциал ионизации** — это разность между полными энергия атома Лития и иона Лития, то есть конструкция из ядра и двух электронов. Это величина, которая говорит о том, какова минимальная энергия, которую нужно передать атому, чтобы из него вылетел один электрон.

Минимальная энергия для системы иона Лития это:

$$\min\langle E \rangle = - \left( z - \frac{5}{16} \right)^2 = -7.2226$$

Энергия, которая получается путём сложения энергетических параметров уравнения Хартри:  $E = 2\varepsilon_{in} + \varepsilon_{in} = -5.1261$ . Принять это за улучшение результата нельзя. Так как теперь в результате наших расчётов оказывается, что у нас энергия атома Лития больше, чем энергия иона Лития. Это означает, что если мы приготовили атом Лития, оставили его в пустом пространстве, то у него есть возможность выбросить один электрон и перейти в состояние иона Лития. Ещё реще наш результат расчёта показывает, что атомов Лития не существует. Наш результат показывает, что устойчивой формой такой системы является однократный ион Лития. Это совершенно неверный результат.

Но мы можем локализовать одну ошибку. Уравнение Хартри очень похоже по форме на уравнение Шредингера, поэтому возникает впечатление, что когда мы его пишем, то величина  $\epsilon$  читается как энергия  $i$ -го электрона. Если бы это было действительно так, то действовало бы правило: сложим энергии всех электронов, то найдём суммарную энергию систему. Но на самом деле уравнение Хартри устроено не так.

Рассмотрим тот же самый Литий и ту же волновую функцию. Гамильтониан  $H$  это сумма кинетических и потенциальных энергий электронов и сумма энергий взаимодействий:

$$H = T_1 + T_2 + T_3 + U_1 + U_2 + U_3 + V_{12} + V_{23} + V_{13}.$$

Теперь возьмём наши уравнения Хартри и запишем их гамильтонианы:

для первого уравнения Хартри

$$H_1 = T_1 + U_1 + V_{12} + V_{13},$$

для второго

$$H_2 = T_2 + U_2 + V_{12} + V_{23},$$

для третьего

$$H_3 = T_3 + U_3 + V_{13} + V_{23}$$

Теперь возьмём уравнения Хартри с этими тремя гамильтонианами, умножаем первое из них на волновую функцию  $\psi_1$ , второе на  $\psi_2$ , третье на  $\psi_3$  и получаем:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \langle T_1 + T_2 + T_3 + U_1 + U_2 + U_3 + 2V_{12} + 2V_{23} + 2V_{13} \rangle$$

Оказывается, если мы складываем между собой параметры из уравнений Хартри, то у нас получается не среднее значение гамильтониана, а существенно большая величина. Если мы хотим вычислить полную энергию, то нам надо записать

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - V_{12} - V_{23} - V_{13}$$

Энергия

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 - \langle V_{12} + V_{23} + V_{13} \rangle$$

Вычислить эти три величины можно легко, потому что волновые функции есть, функции сферически симметричны, придётся вычислять однократный интеграл по радиусу.

Результат оказывается такой. В первом приближении энергия для основного состояния атома Лития  $E = -7.4132$ , для потенциала ионизации  $I = 0.1906$  ае = 5.18 эВ. В результате оказывается, что относительная погрешность первого приближения

есть 4 процента. Уменьшилась в 3 раза. И это есть предел, который можно «выжать» из метода уравнений Хартри.

Параметры, входящие в уравнения Хартри, это не есть энергии электронов в данных состояниях, а некие вспомогательные величины.

## Согласование теории и эксперимента. Вырождение.

При внимательном рассмотрении полученных результатов оказывается, что есть проблема, связанная с тем, как оценивать согласие теории экспериментов. Если речь идёт о системе с одной степенью свободы, и то возникают трудности. Мы видели на примере использования квазиклассического приближения, что в нижней части хорошее согласие теории эксперимента, потом оно может ухудшаться, а затем снова улучшаться.

Даже если ориентироваться всё время на согласие теории эксперимента, то при взвешивании разных частей с разными весами, у нас будут получаться разные оценки. А если речь идёт о системе с несколькими степенями свободы, то непонятно, как, например, мы должны засчитывать согласие, если у нас в эксперименте видна группа близких уровней, а теория предсказывает нам наличие одного многократно вырожденного уровня. Как сравнивать 0 и не 0? Это серьёзнейший вопрос, и он входит в теории вычисления атомных спектров.

Что получается в методе Хартри. Мы, опираясь на метод Маделунга, выбрали одну единственную конфигурацию и дальше, когда мы выписывали уравнения Хартри, у нас получалось, что волновая функция, которую мы считали функцией частицы, движущейся в центральном поле, зависит только от конфигураций. Мы с самого начала заложили в теорию утверждение, что все уровни одной конфигурации имеют одинаковую энергию. Они вырождены, и здесь мы можем подсчитать, какова кратность этого вырождения. Если у нас на оболочке с  $l$  значением момента находится  $k$  электрона, то

$$g = \frac{(4l + 2)!}{k!(4l + 2 - k)!}$$

Это кратность вырождения состояния с незаполненной оболочкой. Если идти по таблице Менделеева, то впервые нетривиальный результат это Углерод  $(np)^2$ . Впервые у атома Углерода появляется простая незаполненная оболочка, для неё  $g = 15$ . Наиболее сложными в основных состояниях реально существующих атомов являются наполовину заполненные  $f$ -оболочки. Они встречаются в группах лантанидов и актиноидов. Кратность вырождения для них 3432.

Один из важнейших результатов, которые мы вынесли из теории возмущений, который у нас сыграл огромную роль при построении схемы для тождественных частиц, которые используют волновые функции заданной симметрии, это тезис о том, что сколь угодно малые возмущения может вызвать расщепление вырожденных

уровней, причём появившаяся волновая функция будет в случае 2 уровней наполовину состоять из одной, наполовину из другой базисной волновой функции. Маленькое возмущение вызывает огромную перестройку уровней.

Теперь мы понимаем, что если мы пойдём дальше уравнения Хартри, а это можно сделать несколькими способами, из которых первый способ таков: вместо того, чтобы писать функцию произведения, мы можем писать функцию детерминант. У неё будет правильная симметрия и она выдаст нам дополнительные члены возмещения.

Второй подход. Мы помним, что наше предположение о том, что потенциал, в котором движется каждый электрон, сферически симметричен, верно только в редких случаях, только для 4 первых элемента таблицы Менделеева. В целом потенциал сферически симметричен, но поправки есть. Даже малые поправки могут сильно перестроить волновые функции. Тогда окажется, что наше вырождение должно смениться расщеплением на какие-то группы уровней, которые, с одной стороны, прекрасно видны в эксперименте, а с другой, если мы хотим их определить, нам нужно их, во-первых, классифицировать, и, во-вторых, научиться их строить.

Ключевое слово «атомный терм». Название это пришло из спектроскопии. Когда стала ясна динамическая картина для многоэлектронной системы, под термом стало пониматься просто стационарное состояние атома как целого.

Поскольку атом — изолированная система, у него в классике должно быть 7 интегралов движения, полная энергия, 3 компонента импульса, 3 компонента момента. Затем начинается упрощения. Говорим, что 3 компонента импульса нам не нужны, мы будем рассматривать покоящийся атом. Говорим, что 3 компонента момента нам не нужны, потому что они не коммутируют друг с другом. Достаточно взять 2 комбинации, 1 проекцию момента и квадрат момента. Это то, что называется  $L$  и  $M$ .

Кроме того, это спиновые характеристики, которые в нерелятивистском приближении тоже сохраняются. Мы можем определить полный спин и проекцию спина на одно из направлений, которое обычно выделяется экспериментально как направление магнитного поля.

Есть альтернативный подход.  $l$  и  $s$  сами по себе сохраняются только в нерелятивистском приближении. Но сохранение полного момента изолированной системы это точная теорема, которая справедлива и в нерелятивистском, и в релятивистском случае. Интегралом движения является полный момент.

Возникает задача. Если задана конфигурация, то нужно определить, какие значения квантовых чисел системы в целом для неё возможны и указать термы, которые будут этим значениям соответствовать. Эта процедура называется *разложением конфигурации на термы*. Нужно быть очень щепетильным, так как и конфигурация, и терм это концептуальные понятия, их нельзя выделить в том смысле, в котором выделяется вещество.

**Пример.** Пусть у нас есть 3 незаполненные  $p$  оболочки, на которых есть 3 электрона. Конфигурация  $(np)^3$ . Для неё  $l = 1$ ,  $4l + 2 = 6$ , следовательно,  $g = 20$ .

На практике чаще всего приходится иметь дело в основном близком к таковому состоянию. Если есть какой-то терм с большим  $L$ , то можно заинтересоваться вопросом: какое максимальное значение  $L$  можно получить? У нас есть оболочка, на которой «сидят» 3 электрона с моментом равным 1 у каждого. Мы можем у одного из них дать момент  $+1$  проекцию и спин вверх, другому дать момент  $+1$  проекцию и спин вниз, третьему дать нулевое значение проекции момента и спин вверх. Максимальная проекция момента это 2. По правилам, величина момента это есть величина максимальной проекции момента, значит,  $L = 2$ . Спин равняется  $S = \frac{1}{2}$ . Значит, это терм  $2D$ . У него 5 ступеней для момента и на каждой из них по 2 ячейки для разных ориентаций спина. Соответственно, кратность вырождения для этого термина равна 10.

Нас интересует то, какой максимальный спин можно получить. У нас нет значений  $L = 2$ , у нас может быть значение  $L = 1$ . Можем получить значение  $S = \frac{3}{2}$ , а значение  $L = 0$ . Наш терм будет  $4S$ , а кратность вырождения 4. Значит, осталось 6 состояний. Теперь вспомним, что это  $(2s + 1)(2l + 1)$ . Тогда получаем терм  $2P$ . Кратность вырождения 6.

Надо сказать, что конкретный расчёт положения энергетических термов это серьёзное упражнение. Есть задачи, которые позволяют сосчитать отношение величин расщепления термов для не очень сложных конфигураций. Это частичный успех. Интереснее другое.

Мы до сих пор говорили о модели, в основе которой нерелятивистская концепция. При подсчёте величин расщеплений оказывается, что релятивистские эффекты (т.н. «тонкая структура») дают энергетический сдвиг примерно в 4-5 знака от спектроскопической единицы и имеют приблизительно ту же самую величину, что и энергетические сдвиги за счёт отклонения поля от центральной симметрии.

Полноценное описание спектра атомов должно включать в себя как эффекты, связанные с наличием нескольких конфигураций, так и эффекты, связанные с обменным взаимодействием, и с учётом релятивистских поправок.

## Уточнения

Задача **Уточнения**. Вернёмся к списку упрощений. Вопрос, какую дыру надо заклеить в первую очередь? Какое приближение самое грубое? В таком виде ответа вообще не существует.

Многодетерминантные приближения внесут самые большие поправки для тех атомов, у которых самая высокая кратность вырождения термов. Найти ответ, который сразу был бы приложим ко всей таблице Менделеева, это невозможно. Действуем поэтапно.

Этап состоит в следующем. Тот момент, когда мы брали волновую функцию

$$\Psi = \prod \psi,$$

нам надо свернуть и взять волновую функцию, которая равняется

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{Det} | \dots |$$

В этом состоит *метод Хартри-Фока*.

Основная работа Хартри приходится на 1927 год, а Хартри-Фок это работа Фока, который первым сказал, что надо использовать волновые функции полной симметрии, это 1931 год. Первый расчёт, который был сделан по сравнению с экспериментом, это 1934 год.

В «урагане» идей и открытий, с которых начиналась становление квантовой теории, тот факт, что работу пришлось отложить на 6-7 лет по сравнению с тем моментом, когда для неё созрели все предпосылки... Напомним, как в современной литературе детерминантная волновая функция хоть и называется *функцией Слейтера* и возводится к 1929 году, она в явном виде была выписана в основополагающих работах Дирака и Гейзенберга, вышедших в середине 1926 года. Как только появилось уравнение Шредингера, так тут же появилась форма, которую должно иметь решение этого уравнения для системы многих тождественных частиц.

В самом начале создания модели Хартри был сделан очень важный ход, который нам нужно повторить и разобрать. Это вопрос о том, как модель Хартри описывается асимптотически, если число электронов в атоме очень велико. Следует проявить осторожность. Длительный опыт показывает, что большой параметр в 5 единиц и малый параметр в 0.2 это приблизительно та граница, на которой мы ещё сможем убедить научное сообщество, что использование соответствующих экстремальных параметров легально.

## Лекция 15 Модель Томаса-Ферми

### Модель Томаса-Ферми

На прошлой лекции мы видели на примере решение простейшей нетривиальной модели уравнений Хартри для атома Лития. Эта работа достаточно трудоёмкая, даже в том случае, если нам нужно всего две орбитали. Если же речь идёт о тяжёлых атомах, то расчёт многих орбиталей требует весьма заметных числовых упражнений и, кроме того, остаётся неясность, имманентно присущая методу, который ради расщепления частичного уравнения пожертвовал их линейностью и их дифференциальной природой.

Уравнения Хартри это интегро дифференциальные уравнения и общие свойства таких уравнений известны настолько слабо, что условие существования единственного нормируемого решения известно далеко не для всех  $n$  (число электронов) и  $Z$  (заряд ядра).

Между тем простые вероятностные соображения показывают, что если посмотреть на таблицу Менделеева, то середина это атом с большим  $Z$ , порядка 50. Чтобы работать с произвольными веществами, нужны методы, в которых с одной стороны учитывается вся идеология метода Хартри, с другой стороны  $Z$  много больше 1.

Такой метод есть и в его основе лежит **уравнение Томаса-Ферми**. Основная идея такая: мы можем нарисовать потенциал, действующий на пробный заряд, следующим образом: там, где у нас  $r \rightarrow 0$ , там, где мы подходим к ядру на расстояние меньше боровского радиуса.

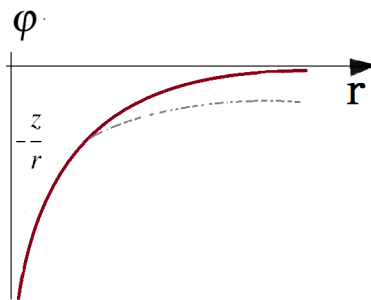


Рис. 15.1. Зависимость  $\phi$  от  $r$

Почти все электроны сосредоточены снаружи, никакой экранировки нет, следовательно, потенциал равен

$$-\frac{Z}{r}$$

По мере того, как мы движемся наружу, накапливается всё большая доля электронной плотности. Заряд ядра компенсируется зарядами электронных оболочек. Суммарный заряд, «сидящий» в ядре, начинает уменьшаться по закону, заведомо приводящему к потенциалу, который убывает заведомо быстрее кулоновского.



Следующий шаг, являющийся решающим во всей системе, состоит в следующем. Мы можем «вырезать» полоску вблизи  $r$  и сказать: если мы сюда насыплем газ идеальных электронов, то его энергия — энергия Ферми. Расстояние между наивысшей и наиминимей заполненными оболочками можно будет заимствовать из модели идеального ферми газа, которую мы разбирали в связи со свойствами электронного газа в металлах и родственных задачах.

Задача решается из соображений размерности. У идеального газа есть три параметра: масса частиц  $m$ , концентрация частиц  $n$  и постоянная Планка  $\hbar$ . Из этих трёх величин можно построить величину с размерностью энергии одним единственным способом:

$$E = C \cdot \frac{\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}{m},$$

где  $C$  — какой-то числовой коэффициент.

Теперь, идея состоит в том, что если у нас система находится в равновесии (в частности, в основном состоянии), то потенциал во всех точках пространства одинаков. Следовательно, для определения концентрации в данной точке пространства мы можем потребовать, чтобы энергия Ферми, которая зависит только от  $n$  в этой точке, равнялась разности потенциала общего и потенциала в данной точке:

$$E = \varphi_0 - \varphi$$

Взъём числовую константу из того расчёта, который мы уже делали, получим

$$E = C \cdot \frac{\hbar^2 n^{\frac{2}{3}}}{m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

Из этого соотношения мы получаем:

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left( 2(\varphi_0 - \varphi) \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Единственный пространственный масштаб связан с концентрацией, концентрация имеет размерность  $\text{мл}^{-3}$ , значит, длина это  $e^{-1/3}$ . Предпоследний штрих. Если мы рассматриваем нейтральный атом на большом расстоянии, то потенциал, создаваемый этим атомом, должен обращаться в ноль, потому что сумма положительных и отрицательных зарядов равна 0. Следовательно, можно положить  $\varphi_0 = 0$ . Тогда останется

$$n = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \varphi^{\frac{3}{2}}.$$

Второе уравнение это уравнение Пуассона, которое говорит: лапласиан от потенциала системы кулоновски заряженных частиц есть плотность заряда, умноженная на  $4\pi$ :

$$\Delta\varphi = 4\pi n, \quad \text{или} \quad n = \frac{\Delta\varphi}{4\pi}.$$



Тогда получим единственное уравнение, которое описывает пространственную эволюцию потенциалов.

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\varphi^{\frac{3}{2}},$$

это и есть **уравнение Томаса-Ферми**.

Как это уравнение решать? Во-первых, нужно определить граничные условия. Мы видим, что если функция плотности центрально симметрична, то в лапласиане остаётся только кусок, дифференцирующий по  $r$ , причём содержит вторую производную.

Мы знаем, что при очень малых  $r$  потенциал ведёт себя как  $-Z/r$ ; потенциал, умноженный на  $r$ , стремится к константе, равной  $Z$ , следовательно, при  $r \rightarrow 0$  у нас

$$r\varphi \rightarrow Z$$

И наоборот. Если  $r \rightarrow \infty$ , то заряд экранируется. Будучи умноженным на  $Z$ , получится выражение, которое стремится к нулю быстрее, чем потенциал, умноженный на  $r$ , следовательно

$$r\varphi \rightarrow 0$$

Нам нужно проинтегрировать численно это уравнение при дополнительных условиях. Функция  $r\varphi$  начинается со значения  $Z$  и уходит в значение 0 при бесконечном значении координаты.

Есть ещё один момент, которым обычно пользуются. Он связан с упрощением уравнения за счёт введения дополнительных шкалированных переменных. Во-первых, вводится константа, чтобы загнать в единицу ту константу, которая стоит в правой части уравнения

$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} = 0.8853.$$

Теперь  $r = xbZ^{-1/3}$ , где  $x = rZ^{-1/3}$ . Теперь можно записать функцию  $\varphi(r)$ :

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r} \cdot \chi \cdot \left( \frac{rZ^{-\frac{1}{3}}}{b} \right)$$

Про это мы уже немного говорили ранее. Видно, что замена переменных такого типа приводит к универсальному уравнению для  $\chi$ . Это значит, что все решения уравнения Томаса-Ферми для атомов с разными  $Z$  одинаковы, различаются только пространственным масштабом. И этот масштаб ведёт себя как  $Z^{-1/3}$ .

Чего мы ждём?  $Z$  порядка 100,  $\delta$  порядка  $\frac{1}{100}$ . Мы знаем, что нам редко доводилось иметь точность 1% или менее. Но здесь оказывается, что из-за нелинейности

и трёхмерности пространства нам приходится довольствоваться  $Z^{-1/3}$ . Мы можем с помощью нашей техники рассчитывать на точность в 20%, что тоже очень неплохо. Во-вторых, мы можем придумать пути уточнения расчётов по Томасу-Ферми.

Что даёт это нулевое приближение? Уравнение для функции  $\chi$ :

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}.$$

Нелинейное, обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка. Рисуя картинку 15.1 мы говорили, что начинается как  $1/r$ , а затем идёт быстрее. Если мы теперь умножаем эту функцию на  $r$ , то у нас получится от конечного значения  $Z$  пойдёт таким способом:

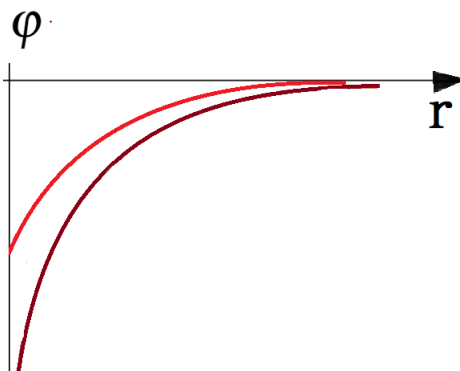


Рис. 15.2. Зависимость  $\varphi$  от  $r$  (ярко-красная линия)

У нас не так много выборов. Функция может убывать степенным образом, экспоненциальным образом, остаётся лишь грубо прикинуть, какой из этих результатов возможен.

Экспоненциальный отбросим сразу.

Если  $\chi \sim e^{-\alpha x}$ , то

$$\begin{aligned}\chi'' &\sim e^{-\alpha x} \\ \chi^{3/2} &\sim e^{-\frac{3}{2}\alpha x}\end{aligned}$$

На больших расстояниях правая часть гораздо меньше, чем левая. Значит, предположив такой закон затухания, мы «переускорим» затухание.

Попробуем степенной закон.  $\chi \sim Ax^{-n}$ , тогда

$$\chi'' \sim A(-n)(-n-1)x^{-n-2} = A^{\frac{3}{2}}x^{\frac{-3n}{2}-\frac{1}{2}}$$

Приравниваем показатели:  $n+2 = \frac{3n+1}{2}$ , то есть  $n=3$ .

Тогда посчитаем  $A$ :  $12A = \sqrt{A^3}$ , получаем  $A = 144$ .

То есть, есть такое решение, которое соответствует асимптотическому степенному затуханию функции  $\chi$  в уравнении Томаса-Ферми на больших расстояниях, показатель степени равен 3, а коэффициент равен 144. Тогда  $\chi = \frac{144}{x^3}$  — это, во-первых, есть точное решение эталонного уравнения, которое при  $x \rightarrow 0$  не удовлетворяет нашему граничному условию, но зато это есть асимптотическая форма интересующего нас решения при  $x \rightarrow \infty$ , то есть теперь у нас есть не просто уравнения, но у нас есть две трети его решения.

Ничего не мешает решить эту задачу с помощью метода «стрельбы»: положить  $\chi(0) = 1$ , добавить небольшие члены, приравнять коэффициенты и запустить вычисления. Впервые это было сделано в работе Томаса в 1927 году. Сейчас вопрос скорее стоит в другом. Во-первых, где можно доверять этому решению?

Просматриваем нашу запись приближений. Когда мы предположили, что в неоднородном потенциале можно воспользоваться результатом, который мы получили для однородного ферми газа, то мы неявно допустили, что в этой области волновые функции можно искать в виде

$$e^{ik(x)x}$$

Это привычное выражение, это квазиклассическая форма волновой функции. Мы говорим, что ищем решение в виде плоской волны, у которой медленно меняется длина.

Можно довести эту гипотезу до формального результата, показать, что если мы возьмём систему уравнений Хартри, сделаем с ними несколько упрощений обычного типа:

- весь потенциал сферически симметричный;
- все оболочки полностью заполнены;
- все радиальные волновые функции описываются функциями метода ВКБ, то есть

$$\frac{1}{\sqrt{p(x)}} \cos \left\{ \int p(x) dx \right\},$$

то из этих утверждений мы тоже получим уравнение Томаса-Ферми.

Итак, одна скрытая внутри гипотеза о квазиклассичности системы зарядов или о том, что волновые функции всех электронов могут быть описаны как плоские волны с медленно меняющейся длиной волны. Но ведь это и есть центральное условие применимости метода ВКБ. Есть импульс, поделили на  $\hbar$  и получили

$$\frac{p}{\hbar} \rightarrow k$$

записали

$$\lambda = \frac{1}{k}$$

теперь  $\lambda(x)$  (длина волны в точке  $x$ ); мы требуем, чтобы её производная была мала:

$$\left| \frac{d\lambda(x)}{dx} \right| \ll 1.$$

Теперь посмотрим, как это срабатывает в наших условиях. Во-первых, мы помним, что

$$\lambda = \frac{\hbar}{p(x)}$$

Значит,

$$\frac{d\lambda}{dx} = \hbar \cdot \left| \frac{dp}{dx} \right| \frac{1}{p^2}$$

Значит, теперь условие выглядит как:

$$\hbar \left| \frac{dp}{dx} \right| \frac{1}{p^2} \ll 1.$$

Теперь мы вспоминаем, что

$$p = \sqrt{2m(E - U(x))}$$

Тогда

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{m}{p} \cdot \frac{dU}{dx}$$

Теперь мы подставляем и получаем:

$$\hbar m \left| \frac{dU}{dx} \right| \ll p^3$$

Вот форма условия применимости квазиклассического приближения к описанию частицы, совершающей одномерное движение в потенциале  $U(x)$ . Если на одной дебройлевской длине волны частицы потенциал меняется на величину, сравнимую с кинетической энергией частицы, то пользоваться методом ВКБ нельзя. Потенциал должен быть медленно меняющимся, плавным, и тогда будет длина волна меняться медленно, а это и есть наше условие. Всё сошлось.

Теперь посмотрим, что это за условие при малых  $r$ . Когда мы находимся вблизи начала, то у нас потенциал

$$U = \frac{-Ze^2}{r} \quad (\text{кулоновский, экранировки ещё нет})$$

Можем сказать, что импульс пропорционален корню из потенциала, то есть  $p^3$  пропорционален третьей степени корня из потенциала, то есть

$$\hbar m \frac{dU}{dr} = \hbar m \frac{Ze^2}{r^2} \ll \left( 2m \frac{-Ze^2}{r} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Не очень сложные уравнения. Так как нам нужно значение  $r$ , то мы его легко находим:

$$r \gg \frac{1}{8Za_0}$$

Оказывается, что построенное нами уравнение Томаса-Ферми и найденные его решения позволяет нам описывать функцию распределения плотности заряда на расстояниях, превышающих долю боровского радиуса, причём чем больше  $Z$ , тем меньше это расстояние и тем выше точность нашего приближения.

Если же мы хотим посмотреть область больших  $r$ , то мы в качестве потенциала можем использовать функцию  $\chi$  и в результате получится такое неравенство:

$$\frac{Ze^2}{r} \cdot \frac{144}{x^3} = 100 \frac{e^2}{r^4} a_0^3, \quad \text{должно быть} \quad \frac{d\lambda}{dr} = \frac{\hbar r}{\sqrt{50me^2 a_0^3}} \ll 1,$$

тогда  $r \ll 7a_0$ . Это отличные новости.  $7$  здесь взялась как корень из  $50$ ,  $50$  взялось как  $100/2$ , а  $100$  взялось как  $144 \cdot b$ . А  $a_0$  — боровский радиус.  $7a_0$  это огромное расстояние, если учесть, что у нас заряд ядра  $Z$ , поэтому боровский радиус орбиты, на которой вращается внутренний электрон,

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

В  $Z$  раз меньше боровского радиуса атома Водорода.

Эти интервалы настолько хороши, что можно подсчитать, что содержащиеся в интервале

$$r < \frac{1}{8Z} a_0$$

и в интервале снаружи

$$r > 7a_0,$$

доля плотности заряда составляет

$$\Delta N \sim 1$$

Мы обсчитались на 1 электрон. Это довольно неплохо, если  $Z$  велико.

С другой стороны, наши расчёты дают нам совершенно своеобразную картину. Прежде чем двинуться дальше, нужно эту картину осмыслить.

Что может дать нам уравнение Томаса-Ферми? Мы постулировали некие правила для вычисления плотности состояний, мы нашли асимптотику решения, мы знаем, как найти численно решение уравнения для  $\chi$ , получили функцию  $\chi(r)$ . Что теперь мы можем сказать о свойствах атомов?

Целесообразно задать вопрос: а что с помощью модели Томаса-Ферми нельзя получить?

Многие свойства атомов, интересные для физики и химии, определяются электронами внешних оболочек по одной «двойной» причине. Внешние электроны это электроны, удалённые от ядра на максимальное расстояние. Мы знаем, что в этом случае у нас радиус затухания волновой функции оказывается самым большим. Чем меньше энергия связи, тем медленнее убывает волновая функция, тем дальше можно найти электрон.

Но у нас во все выражения для операторов взаимодействия мы включаем матричные элементы. Дипольный момент — заряд на длину, и т.д. Чем больше размер квантовой системы, тем сильнее она взаимодействует с внешним полем.

Поэтому мы так отбирали наши задачи, когда занимались изучением основ теории возмущений. Нас интересовала поляризуемость атомов Водорода. Когда мы разобрали формулу на мелкие кусочки, мы выяснили, что определяющий вклад в неё дают слагаемые, у которых наименьшая энергетическая разность в знаменателе, у которых самый большой вклад в момент и т.д.

Аналогично мы разбирались с устройством спектра атомов в магнитном поле. Мы знали, что очень многие характеристики определяются немногими наиболее сильно взаимодействующими с полем электронами.

Вспомним диамагнитную восприимчивость атома Гелия. Туда прямо входят  $r^2$ , квадрат среднего расстояния электрона от ядра. Надо просуммировать по всем электронам. Чем дальше от ядра, тем больше диамагнитная восприимчивость.

Ничто из этого в модели Томаса-Ферми не может быть воспроизведено. Тот факт, что решение уравнения Томаса-Ферми в обезразмеренном виде даёт одной единственной функцией показывает, что в рамках этого метода все атомы устроены одинаково в том смысле, что у них одинаковая функция распределения зарядов в пространстве. Что, конечно, совсем не так.

Вспомним наши уроки Хартри. Если у нас есть оболочка, на которой 1 электрон, и если у нас есть та же оболочка, на которой 6 электронов, мы ждём, что у нас вырастит пик плотности, соответствующий среднему расстоянию электрона от ядра для этого числа  $l$  и этого квантового числа.

Мы ждём, что в модели Хартри или в модели Хартри-Фока у нас при изменении  $n$  будут вырастать пики на плотности состояния, а в методе Томаса-Ферми ничего подобного быть не может по построению.

Возникает вопрос, а какие задачи остаются? Остаются задачи о сглаженной структуре, об усреднённом поведении. В частности, та, о которой мы говорили. Меняются масштабы, все распределения подобны друг другу и характерный масштаб ведёт себя как

$$a \simeq a_0 Z^{-1/3}$$

Увеличили  $Z$  в 100 раз, атом сжался: одна и та же функция, в 5 раз более сжатая.

Второе. Наша модель учитывает взаимодействие электронов, не предполагая его малым. У нас не было места, где мы бы сказали, что электронное взаимодействие мало по сравнению с взаимодействием электронов с ядром. Все взаимодействия мы брали на одинаковой форме требования. Значит, сейчас мы можем вернуться и проверить, как у нас срабатывает приближение Томаса-Ферми в отношении тех моделей, где мы руками вставляли предположение о слабости взаимодействия электронов между собой.

Приведём один пример. Для атома Гелия, когда мы рассчитали волновые функции основного состояния и посчитали, чему равно  $\epsilon$  отношения энергии взаимодействия, по теории возмущений:

$$\epsilon = \frac{\langle |V| \rangle}{\langle U \rangle}$$

Теория возмущений дала значение  $\frac{1}{6}$ . А по решению Томаса-Ферми, параметр получится  $\frac{1}{7}$ . Вышло 15 процентов ошибки, это не так плохо.

Вернёмся к моменту, основному для построения модели Томаса-Ферми. Было сказано, что в узкой полоске, где потенциал, действующий на электрон, можно считать постоянным, величина разницы между граничным потенциалом 0 и глубиной ямы равна энергии Ферми, а энергия Ферми это характеристика идеального электронного газа, в котором взаимодействия электронов между собой нет вообще.

Как говорил Займан, «Правильный взгляд на эту ситуацию, это взгляд через призму модели желе:» если у вас есть однородно распределённый в пространстве газ ионов и однородно распределённый в пространстве газ электронов, то полная кулоновская энергия имеет структуру электрон-электрон со знаком «+», плюс ион-ион со знаком «+», всё это делить на 2 (поскольку учитывается однократно кулоновская энергия  $i$  и  $j$ -ой частицы) и минус плотность электрона на плотность ионного фона (без деления на 2, поскольку есть конфигурация, где здесь электрон здесь ион, и конфигурация, где здесь ион здесь электрон, — они дают одинаковые вклады). В результате оказывается, что кулоновское взаимодействие выпадает и мы можем вести расчёты так, как если бы частицы были невзаимодействующие.

Внимательно читая то, что мы пропостулировали в ходе расчётов, мы видим, что неоднократно встречается слово «однородный». Но когда мы перешли к теории атома, у нас распределение плотности электронного газа никак не является однородным, и протон (шире взять наше ядро) в пространстве не размазан, следовательно, мы ожидаем, что у нас есть ещё поправки к уравнению Томаса-Ферми, которые включают в себя те члены, которые мы называли «обменными» и которые отличают приближение Хартри (простое перемножение орбиталей) от приближения Хартри-Фока (использование настоящих функций с правильной симметрией).

Вспомним как один из примеров

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \right) | \uparrow \uparrow \rangle$$

Среди наших базисных функций для двух фермионов во внешнем поле было четыре функций, одна из них такая. Утверждение говорит, что полная волновая функция должна быть антисимметричной, спиновая функция (последний член) очевидно симметрична, следовательно, функция координатная должна иметь ту структуру, которая здесь выписана, и эта функция должна быть антисимметрична в пространстве. Это означает, что при перестановке двух координат функция должна менять знак.

Отсюда следует, что  $\Psi(\vec{r}_1 = \vec{r}_2) = 0$ . Это означает, что несмотря на то, что наши волновые функции для частицы в ящике это плоские волны, фазы этих волн должны быть согласованы таким образом, чтобы обеспечить невозможность нахождения двух частиц с одинаковым значением спина в одной точке пространства.

Возникает интерес к такой величине, как  $W(r)$  — вероятность найти частицу в кубе, отнесённом на расстоянии  $r$  от начала координат, где находится, закреплена и точно описана частица с тем же значением спина. Теперь подумаем, как такая функция будет устроена.

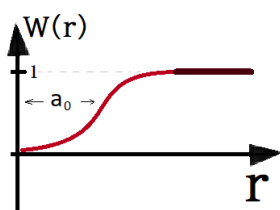


Рис. 15.3. Зависимость  $W$  от  $r$

Если расстояние очень велико, здравый смысл говорит: никаких корреляций между частицами, разнесёнными на микроскопические расстояния, быть не должно, значит, будет значение 1 (см. рис. 15.3). Но если мы находимся вблизи, то мы знаем, что начинаем с нуля и будет какой-то переход от 0 до 1. Какую ширину он будет занимать?

Волновые функции газа свободных частиц — плоские волны. Низкая энергия — большая длина волны. Мы поднимаемся — длина волны становится меньше. Доходим до энергии Ферми — минимальная длина волны. Мы уже считали такие величины для металлов, у нас получалось, что характерные размеры всё равно порядка боровского радиуса (с каким-нибудь коэффициентом).

Волновая функция не может меняться в пространстве быстрее, чем на один оборот за атомную длину волны, потому что нет таких заполненных волновых функций в нашей Ферми сфере. Отсюда мы приходим к выводу, что быстрее чем за 1, чем за  $a_0$  перейти от 0 к 1 нельзя. Выходит примерно схема, изображённая на рисунке 15.3.

Но если такую схему принять, то оказывается, что вблизи каждой частицы с данным направлением спина, в её малой окрестности, существует область, из которой все остальные частицы с тем же значением спина вытолкнуты. Это изменение в



тонкой функции распределения. Речь идёт о корреляции двух функций с одинаковыми значениями спина, а если значения разные, то у нас всё «отменится», потому что у нас будет возможность построить как антисимметричную, так и симметричную волновые функции и ответ будет тривиальный: если функции спина разные, то вероятность найти частицу с противоположным значением спина в этом месте это  $\frac{1}{2}$ .

Итак. Вот это изменение локальной плотности вблизи частицы с данной проекцией спина определяется чисто кинематическими требованиями. Нигде не появлялось выражение для потенциала отталкивания. Называется эта конструкция *фермиевской дыркой* и ведёт к сравнительно интересным следствиям.

Если мы вытолкнем из окрестности электрона другие электроны, то по сравнению с моделью, где у нас плотность была постоянной, у нас есть теперь недостаток членов электрон-электрон делить на расстояние. Каждый такой член положительный. Раз мы убрали эти члены и сказали «Их не будет из-за этого отталкивания», у нас энергия понизилась. Насколько?

Догадка. Мы знаем, что эта энергия может зависеть только от двух параметров: от величины заряда и от среднего расстояния между частицами. Это означает, что

$$V \sim -C e^2 n^{1/3},$$

где  $C$  — какое-то число. Если мы подсчитаем такую энергию по теории возмущений, то появится числовая константа, и она даст нам выражение

$$V = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{\pi} n^{1/3} \right) e^2$$

Называется это всё **аппроксимацией Слейтера** для обменного вклада в энергию.

Можно к потенциалу  $U(r)$  в модели Томаса-Ферми добавить обменный член — потенциал Слейтера и решать уравнение, в котором будут стоять два нелинейных члена. Такая программа была реализована Дираком в 1930 году. Он первым написал такое уравнение, показал, как его решать асимптотически. Оно осталось в литературе под названием *уравнение Томаса-Ферми-Дирака*.

Понятно, что решение для атома это некая нелинейная задача второго порядка, где надо угадать начальные наклоны кривых, для того чтобы получилось то, что нужно. Но можно вернуться еще раньше и сказать, что это выражение должно быть справедливо не только и в атоме, но и в идеальном Ферми газе. Мы считали, что заряды однородно распределены. У нас появилась фермиевская дырка, значит, у нас есть ещё один член, понижающий энергию.

Стандартное выражение улучшенной теории Ферми газа рисуется следующим образом. Считается, что энергия  $E$  должна выражаться в ридбергах, а длина  $r$  — в единицах  $r_s$ , которые пропорциональны  $a_0$ . Тогда энергия основного состояния  $E_0$  единицы объёма идеального Ферми газа это:

$$E_0 = \frac{e^2}{2a_0} \left( \frac{221}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right)$$

Первый член обратно пропорционален квадрату среднего расстояния, то есть, пропорционален концентрации в степени  $\frac{2}{3}$ . Это и есть обычный фермиевский член кинетической энергии. Второй член это то, что следует из выражения Слейтера. Здесь знак отрицательный, здесь поведение кулоновское, так что на малых расстояниях выигрывает кинетическая энергия, а на больших расстояниях — потенциальная энергия.

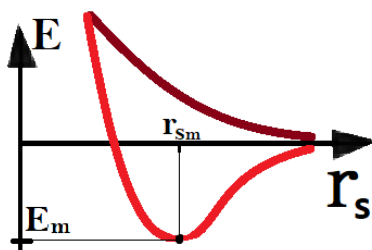


Рис. 15.4. Зависимость  $E$  от  $r_s$

Теперь у нас нет никаких подгоночных параметров, всё предельно универсально, и мы можем задать вопрос: что этот график (на рис. 15.4) означает? Если у нас будет уменьшаться объём системы, то полная энергия будет увеличиваться. Следовательно, если мы предоставим систему самой себе, она будет расширяться. Если же  $r_s$  очень большое, то система будет сжиматься, чтобы понизить свою энергию. Следовательно, существует такое значение  $r_s$ , при котором достигается минимальная энергия системы ( $E_m$  и  $r_{sm}$  на рисунке 15.4), и эта величина — энергия связи на частицу. Это та энергия, которая может быть посчитана как энергия разрушения системы, с которой мы работаем.

Теперь мы вспоминаем, что все параметры здесь определены, поэтому ответ примерно таков: все металлы с точки зрения теории устроены одинаковым образом. Для всех существует некая оптимальная плотность, даваемая значением  $r_{sm}$ , и эта плотность равняется 4.83. Если же посчитать соответствующую энергию, то энергия  $E$ , приходящаяся на одну частицу, равняется -1.29 эВ.

Для металлов, как мы знаем,  $r_s$  и вправду порядка нескольких единиц. Например, для Натрия это 3.93. Разница 20 процентов.

Первый член это  $\frac{3}{5}$  энергий Ферми. Второй член, в итоге мы получаем  $E_0$  для Натрия это -1.22 эВ, погрешность 7 процентов.

Какие выводы? Наши простейшие модели типа Хартри, Хартри-Фока и выжатая из них модель Томаса-Ферми и Томаса-Ферми-Дирака — всё это набор методов, который позволяет сориентироваться в числовых значениях с неплохой для примитивных приближений точностью на уровне десятка процентов.

## Распределение взаимно отталкивающихся частиц

Что мы знаем про взаимное распределение в пространстве частиц, которые между собой попарно отталкиваются кулоновским взаимодействием? Наверное, существует ещё один механизм, который создаёт «дырку», но только на малых расстояниях, только на этот раз и для частиц, у которых спины противоположны.

Мы говорили про «фермиевскую дырку», которая возникает за счёт требований к симметрии волновой функции и присутствует даже тогда, когда никакого кулоновского отталкивания нет, в каком-то воображаемом веществе, состоящем из идеальных фермионов. Мы пошли на ступень дальше, и оказалось, что сходное явление должно присутствовать, и возникает вопрос о том, как рассчитать эти изменения плотности и какой вклад они дают в суммарную энергию системы.

Здесь стоит остановиться, потому что нужны очень серьёзные подходы к тому, чтобы продлить это выражение.

Как отыскать энергию связи основного состояния система взаимодействующих частиц? Основываясь на понятном нам механизме идеального Ферми газа, это очень серьёзные проблемы. Первые сдвиги в них были получены в 1931 году, и по сей день продолжают исследования в этой сфере.

У нас есть очень много задач, которые позволяют нам найти энергетические спектры достаточно разнообразных систем. Атомные, молекулярные, модель металлическая, периодического потенциала, ядерные системы. С любой моделью мы довольно быстро подберём подходящие оценки и те методы, с помощью которых эти методы можно уточнять.

Почти всюду мы «бились» в определении свойств стационарных состояний. Почему?

Представим книгу по механике, в которой 90% страниц посвящено задачам статики, равновесия, отыскания тех конфигураций, в которых изменение параметров не происходило бы. Почему для нас так ценна именно структура стационарных состояний самых разнообразных систем?

Дело в том, что если мы собираемся описать эволюцию систем гамильтониан, которое является автономным, то у нас есть надёжный план. Мы берём волновую функцию в начальный момент времени, раскладываем её по базису стационарных состояний систем гамильтонианов:

$$\Psi(0, \vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{r})$$

А дальше мы в каждый член нашего выражения дописываем экспоненту  $\exp(-i\frac{E_n t}{\hbar})$ :

$$\Psi(t, \vec{r}) = \sum_n a_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$$

Если  $\hat{H} = \text{const}$ . Если нет члена, который зависит от времени.

Как обстоит дело в классике? Основная задача — задача многих тел, подчиняющихся закону всемирного тяготения. Ради этого бились в 17–18 вв. и только с середины 18 века начали делать продвижения.

В то же время есть два направления, которые не вписываются в наши результаты. Первое, это гамильтонианы, зависящие от времени. Вспомним, откуда они берутся в классике. Очевидный пример — Земля, Луна, ракета. С точки зрения общих правил, это автономная система. Как подходят к такой задаче? В таком виде задачу трёх тел не решить. Но если решить задачу двух тел, то получится приличное для теории возмущения приближение — ракета движется в поле Земли под воздействием переменного во времени поля Луны.

Формально, из-за того, что мы должны объединить в нашей системе все составные части, у нас может получиться не трактуемая система. Нам нужно будет разрезать её на куски, и по ходу такого разрезания мы можем получить большие выгоды, считая, что подсистема А действует на подсистему В, а обратного влияния нет. Отсюда и рождаются гамильтонианы, которые представляют собой блоки с функцией времени. Методы решения должны быть отличные от текущего.

## Квантовые переходы

Есть другой «кусочек» ещё более серьёзный, не проработанный наукой. Это такое явление, которое описывается как *квантовые переходы*.

**Квантовые переходы** (по Ельяшевичу) — скачкообразные переходы квантовой системы (атома, молекулы, атомного ядра, твёрдого тела) из одного состояния в другое. Наиболее важными являются квантовые переходы между стационарными состояниями, соответствующими различной энергии квантовой системы, — квантовые переходы системы с одного уровня энергии на другой. При переходе с более высокого уровня энергии  $E_k$  на более низкий  $E_i$  система отдаёт энергию  $E_k - E_i$ , при обратном переходе — получает её (рис. 15.5).

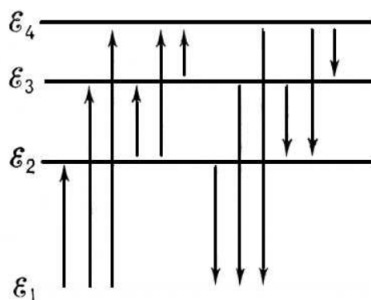


Рис. 15.5. Квантовые переходы

Если мы согласимся с Ельяшевичем, то нам придётся понять, а чего стоило всё наше предыдущее рассмотрение, если по нашим старым формулам мы обещали, что если частица попала в стационарное состояние, то там она останется навечно.

Если система состоит в суперпозиции двух стационарных состояний, то тут появляется возможность переходить из одного состояния в другое. Это происходит не мгновенно, а происходит за счёт изменения амплитуд вероятностей по тригонометрическому закону, причём частота соответствующих переходов пропорциональна матричному элементу взаимодействия между подсистемами.

Маленькое взаимодействие — система очень медленно переваривается из одного состояния в другое, сильное взаимодействие — очень быстро. Но в наших уравнениях, взятых из уравнений Шредингера, стоит

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt}$$

Но для того, чтобы эта производная имела смысл, нужно, чтобы волновая функция менялась во времени плавно, была дифференцируема.

## Лекция 16 Динамическая квантовая теория

Почти всё время до настоящего момента мы занимались вопросами стационарной квантовой теории. Настало время посмотреть, как решаются нестационарные задачи, поскольку именно они больше всего похожи на классические задачи.

Какие прикосновения у нас были? Мы рассматривали вопрос о том, как движется волновая функция, пакет в непрерывном спектре, как он падает на барьер и расщепляется на две части, проходящие вправо и влево. То есть какие-то элементы у нас были. Но даже понятийные системы мы до сих пор не строили.

### Динамическая квантовая теория — экскурс в историю

Как всегда, когда речь идёт о фундаментальных концепциях, лучше всего заглянуть в реальную историю и вспомнить, что уже в первом варианте динамической квантовой теории, в теории Бора был первый постулат, утверждающий существование стационарных состояний, в которых система якобы находится вечно, и был второй постулат, утверждающий, что при переходе между стационарными состояниями системы испускают квантор электромагнитного поля, частота которого равна разности энергий начального и конечного состояний, делённая на постоянную Планка.

Вторая часть явно кинетическая: рассказ о том, как меняются состояния системы. И в старой квантовой теории сформировалось предположение о том, что эволюция системы выглядит следующим образом: до какого-то момента система в первом состоянии, потом она находится во втором. Никакого уравнения для описания этого перехода старая квантовая теория не предлагала.

Сам Бор в своей первой работе осторожно пользовался для перехода термином «passing», что в переводе на русский значит «переход», «перехождение», окончание -ing подразумевает протяжённое действие. Бор дал не определение, а описание процесса перехода, сказав, что за ним следует испускание однородного («homogeneous» — монохроматического) излучения, и что сам переход не может быть описан на основе классической механики.

Последнее утверждение в какой-то степени лишнее, потому что выражение «может быть описан» зависит от того, что вы считаете описанием. Как всякому категорическому утверждению, нужно дать несколько минут на размышление и получится найти «щель», в которую надо свернуть для того, чтобы обнаружить контрпример. Правда ли переход не имеет ничего общего с классической механикой?. Имеет. Более того, это было так и в реальной истории.

Первоначально теория Бора не содержала никаких утверждений о кинете системы, а потом возник т.н. принцип соответствия старой квантовой теории, который

говорил, что скорость перехода между двумя атомными состояниями пропорциональна квадрату Фурье компоненты классического движения на частоте перехода между начальным и конечным состоянием.

Это описание приближённо, но тем не менее оно сыграло свою роль, потому что обратили внимание на поведение Фурье компонент, они потом были прочитаны Гейзенбергом как «матричные элементы», матрицы породили некоммутативность, и родилась алгебра квантовой теории, с которой мы работаем.

В квантовой теории старого образца есть некое зарождение связи с классикой. А вот сам процесс постепенно осмыслялся и получил название *квантового перехода*. Современные справочники дают такие определения:

**Квантовый переход** (по Ельяшевичу) — скачкообразные переходы квантовой системы (атома, молекулы, атомного ядра, твёрдого тела) из одного состояния в другое. Наиболее важными являются квантовые переходы между стационарными состояниями, соответствующими различной энергии квантовой системы, — квантовые переходы системы с одного уровня энергии на другой. При переходе с более высокого уровня энергии  $E_k$  на более низкий  $E_i$  система отдаёт энергию

$$E_k - E_i,$$

при обратном переходе — получает её (рис. 15.5).

Определение по другим источникам:

**Атомный электронный переход** — изменение электрона от одного квантового состояния до другого в пределах атома или искусственного атома. Оно выглядит как разрывное, в ходе которого электрон «прыгает» с одного энергетического уровня на другой.

На протяжении многих лет мысль о том, что такой процесс перехода занимает нулевое время, настолько широко распространилась, что в литературе последних десятилетий можно найти это утверждение даже с указаниями на «как показал Бор» или «как сказал Эйнштейн». Но такой быстрый рост информации приводит к тому, что возвращаться к классике никто не хочет и правду поэтому не узнают.

Об излучении Бор говорил с использованием клише: radiation emitted during the «passing» — излучение возникло на протяжении «перехождения». Это клише в работе Бора встречается 7 раз. Таким образом, филологический анализ (исследовав значение слова «during») фразы показывает, что Бор считал время переходов конечным.

Ещё более определённо высказался Эйнштейн. В своей работе 1916 года, содержащей построение кинетических уравнений для атомной системы в поле широкополосного излучения, при обсуждении члена, описывающего спонтанное излучение, он говорил:



«Принятый статистический закон соответствует радиоактивной реакции вообразимому элементарному процессу такой реакции, при котором излучаются только гамма-лучи. Нет необходимости допускать, что этот процесс не требует времени. Это время должно быть лишь пренебрежимо мало по сравнению с тем временем, в котором молекула находится в состоянии  $Z_1 \dots$ »

В этой точной, но несколько неразвёрнутой формулировке есть некий важный намёк. Дело в том, что Эйнштейн указывает на аналогию переходов в теории Бора с переходами, известными в учении о радиоактивности. А учение о радиоактивности начиналось с чисто эмпирического изучения законов радиоактивного распада, которое привело к выводу о том, что доля возбуждённых радиоактивных атомов со временем уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 16.1).

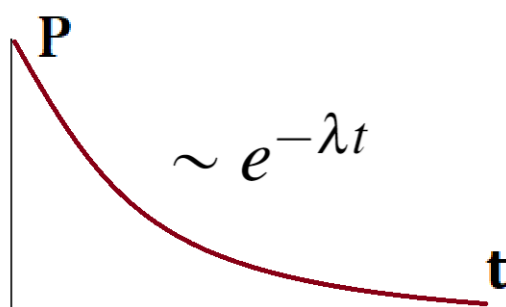


Рис. 16.1.

Причём это означает, что

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda P$$

— скорость радиоактивного распада в данный момент времени пропорциональна числу атомов радиоактивного вещества в данный момент времени, умноженному на константу  $\lambda$ , которая ни от чего не зависит.

Если подумать, что это значит для отдельного атома, то это означает, что вероятность распада на любом интервале времени для не распавшегося атома одинакова и равна

$$W = \lambda \Delta t$$

Следовательно, если мы берём интервал времени, умножаем его длительность на  $\lambda$ , мы получаем вероятность. Именно так в квантовую теорию вошло понятие вероятности. В теории Бора, например, всё детерминировано: атом или с энергией  $E_1$ , или в состоянии с энергией  $E_2$ .

Интересный вопрос. Да, переход занимает конечное время. Но на этом интервале времени в каком состоянии находится атом? Теория Бора не знает принципа суперпозиции и уходит от этого вопроса. Мы знаем одно, что мы подготовили атом в возбуждённом состоянии, подождали подольше, щёлкнул счётчик, мы записали — произошёл переход в нижнее состояние. Но найти, в каком состоянии был атом в процессе перехода — в теории Бора нет ответа на такой вопрос.



Таким образом, сложилось впечатление, что речь идёт о вероятности мгновенных переходов, которые определяются одной константой, характерной для распадающегося объекта, и продолжительности интервала, на котором мы наблюдаем. Такая теория была построена для радиоактивного распада Резерфордом и Содди. Свой геральдический герб, утверждённый в 1931 году, барон Резерфорд увенчал птицей киви — символом Новой Зеландии. На рисунке герба (рис. 16.3) изображена экспонента — кривая, характеризующая монотонный процесс убывания со временем числа радиоактивных атомов.



Рис. 16.2. Герб Резерфорда

Что происходило дальше. В теорию вошли термины для описания этого скачка. Термин «quantum jump» был введён Толменом в 1924 году, а термин «quantum leap» был введён Ван Флеком, в том же 1924 г. Какая бы не была стилистика, ясно, что речь идёт об очень быстром или мгновенном процессе. Выражение «quantum jump» стало физическим термином, который раньше применялся только в учебниках, а в середине 80-х годов 20 века приобрёл второе дыхание.

Выражение «quantum leap» было освоено англоязычной культурой как метафора скачкообразного изменения: например, появление вывода, минующего промежуточные рассуждения, или быстрого и значительного увеличения какого-то показателя.

Нужно помнить, что это термины в основном старой квантовой теории, потому что в современной квантовой теории понятие «перехода» отсутствует.

Как можно посмотреть на ситуацию? Если мы знаем, что в момент  $t_1$  система находится в состоянии 1, и если мы знаем, что в момент  $t_2$  система находится в состоянии 2, то мы можем утверждать, что между 1 и 2 моментом произошёл «переход» системы из состояния 1 в состояние 2. В большинстве случаев это так, но здесь есть некие проблемы. Они состоят, во-первых, в том, что эксперимент, удостоверяющий то, что система находится в состоянии 1, не всегда просто организовать, а во-вторых он может занять довольно большое время.

В качестве примера возьмём атом Водорода. В каком состоянии он находится? Например, в основном состоянии у него одна поляризуемость, в возбуждённом другая. Наложим электрическое поле и посмотрим, как он ускоряется. Если медленно ускоряется, то он в нижнем состоянии, если быстро — в верхнем. Но если мы наложили на него электрическое поле, то мы тем самым исказили его волновые функции и повлияли на состояние, в котором он находится. Этим самым мы перевели (с определённой вероятностью) атом Водорода из основного состояния в возбуждённое.

Во-вторых, вопрос, который считается в квантовой теории «неприличным». Можно найти у Бора, и у Шредингера, и у Гейзенберга рассуждения о том, что эволюция наблюдаемых должна рассматриваться обязательно вместе с описанием процесса измерения, который осуществляет регистрацию состояний.

Здесь начинается территория, которая, несмотря на огромные заложенные в неё усилия, до настоящего времени является плохо понятой. Существуют разные школы мысли, которые спорят между собой и которые сводятся к тому, что ответы на вопрос «Возможен ли сколь угодно быстрый переход между состоянием 1 и состоянием 2?»

Есть люди, которые считают, что ответ «Да», и они представляют собой один из постулатов квантовой теории. Постулаты можно проверить экспериментально. Но построить эксперимент, в котором счётчик срабатывал бы бесконечно быстро, мы не можем. Какие процессы регистрации могут быть осуществлены сегодня и в то же время дать нам минимальное время наблюдения — это очень большая тема, про существование которой надо помнить.

Сегодняшняя совокупность экспериментов такова, что мы можем считать, что никаких принципиальных ограничений на продолжительность перехода снизу не существует. В экспериментальных рекордах есть диапазоны  $10^{-17}$  –  $10^{-18}$  секунды. Мы действительно можем реализовать эксперимент по ионизации атомов. Проходит такое ничтожное время, и атом из состояния, когда электрон в нём связан, переходит в состояние, когда электрон в нём находится в состоянии непрерывного спектра и улетает.

Большое напряжение требуется для того, чтобы понять, что то, что мы исследуем, это на самом деле вероятности найти систему в состоянии  $k$  как функции времени:  $W_k(t) = ?$

Понятно, что если мы хотим измерить эту вероятность в момент  $t$ , нам надо набрать генераторы, создающие систему, набрать приборы, которые регистрируют состояние, набрать статистику — какие будут флуктуации, чем они определяются. Но самое главное это то, что у нас будет конечная продолжительность интервала, на котором срабатывает счётчик. Здесь и будет заложена погрешность наших расчётов в сравнении с экспериментом.

Есть теоретические значения, которые имеют погрешность, которая связана, с одной стороны с тем, что входящие в теорию параметры (например, константы, свойства частицы) известны лишь с погрешностью, с другой стороны есть экспериментальные данные, которые характеризуются с погрешностью, связанной с методикой измерения и с непонятными нам причинами.

Вопрос о том, как сравниваются между собой теория и эксперимент, скорее интуитивно формируется. Иначе у нас давно была бы схема рейтинга проблем, что сегодня является самой актуальной задачей, где входными параметрами были бы измеренные значения и их погрешности, расчётные значения и их погрешности.

Всё, что мы будем обсуждать дальше, будет проходить с забвением этого положения. Мы будем считать, что у нас есть удивительный прибор, который позволяет эти величины посчитать с нулевой погрешностью.

Мы уже говорили, что «магия» стационарной квантовой теории состоит в том, что если у нас есть гамильтониан  $H_0$ , не зависящий от времени, автономный, и мы научились определять его систему собственных функций  $\{\varphi_n(\vec{r})\}$  и его систему энергий стационарных состояний  $\{E_n\}$ , то любая задача об эволюции состояния, которое в момент 0 задано функцией  $\Psi(\vec{r}, 0)$ , решается в две строки.

Во-первых, эта функция раскладывается по базису стационарных состояний системы:

$$\Psi(\vec{r}, 0) = \sum a_n \varphi_n(\vec{r})$$

Во-вторых, в каждое слагаемое приписывается множитель  $\exp(-i \cdot \frac{E_n t}{\hbar})$ :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum a_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-i \cdot \frac{E_n t}{\hbar}}$$

## Характеристики переходов. Частота Раби

Мы можем сделать некоторые интересные выводы, в частности, пройдясь по двух-уровневой модели. Если по каким-то причинам мы можем интересоваться только двумя состояниями. Например, мы поймали электрон или протон со спином  $\frac{1}{2}$  в ловушке и внешним магнитным полем можем дать ему 2 ориентации, 2 энергетических уровня. Мы знаем, чему примерно равна энергия перехода — это магнитный момент на напряжённость поля. Мы можем наложить поле такой частоты, поперебрасывать систему. Или можем просто спросить, что будет, если у нас есть два состояния и их суперпозиция.

Есть формула:

$$\Psi(t) = \alpha |\psi_1\rangle e^{-i\omega_1 t} + \beta |\psi_2\rangle e^{-i\omega_2 t}$$

Мы можем посмотреть на это так: у нас есть мера сравнения волновых векторов, заведённая в самом начале. Если речь идёт о пространстве, описываемое нормируемое состояние, то векторы выбираются все единичной длины и мы можем двояко определить расстояние между двумя векторами.

Во-первых, мы можем определить его как квадрат разности двух векторов. Во-вторых, мы можем наоборот посмотреть на квадрат скалярного произведения двух векторов и помнить, что эта величина не может превосходить 1 и не может быть меньше 0, поскольку это есть квадрат модуля. Эта величина «fidelity»  $\mathcal{F}$  (степень совпадения) и получается:

$$\mathcal{F} = \|\langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle\|^2 = |\alpha|^4 + 2|\alpha|^2|\beta|^2 \cos \omega_{21}t + |\beta|^4$$

Формула показывает, что даже если гамильтониан системы не зависит от времени, мы приготовили довольно простое состояние, суперпозицию двух стационарных. Дальше, в ходе эволюции, у нас будет происходить изменение fidelity. Fidelity текущей и начальной волновых функций будет меняться со временем по гармоническому закону.

Амплитуда будет максимальной, наверное, когда  $\alpha^2 = \beta^2$ . Если у нас вероятность найти систему сверху и снизу одинаковая,  $\frac{1}{2}$ , то у нас получится амплитуда второго члена  $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ . Сложив всё, получается, что вероятность будет равна  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \omega_{21}t$ . Это означает, что будет происходить осцилляция от 1 до 0.

Оказывается, что мы можем устроить суперпозицию двух состояний, в которых будет происходить переход из одного состояния в другое, полностью. А сколько времени он будет занимать, решается величиной  $\omega_{21}$ . Продолжительность перехода из одного состояния в другое зависит от частоты  $\omega_{21}$  и больше ни от чего.

В большинстве случаев законы, в частности те, которые изучают в элементарной физике, строятся в виде утверждения «физическая величина определяется функцией от следующих параметров системы». Закон всемирного тяготения: «сила притяжения между двумя материальными точками пропорциональна произведению массы этих точек и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними» — и обязательно нужно добавить слова «и не зависит от положения точек в пространстве, от скоростей движения точек, ...». Великий принцип суперпозиции говорит, что гравитационные силы и электромагнитные силы могут складываться — это отдельная сторона, и опять она не зависит от наличия других типов взаимодействия.

Столько характеристик у нашей системы, а оказывается, что эволюция системы зависит только от одной — от разности энергий, от частоты перехода.  $\omega_{21}$  в литературе часто зовётся именно частотой перехода. Оказывается, частота перехода системы двух стационарных состояний между одним и другим состояний, если у них есть суперпозиция, если они начали из ненулевого значения каждого из коэффициентов, (то есть начали из точки общего вида), есть частота перехода  $\omega_{21}$  и не зависит ни от каких других характеристик.

Теперь какие задачи нам предстоит решить. Одной из самых распространённых считается задача, в которой гамильтониан устроен так: есть часть, не зависящая от времени, и есть слагаемое, которое описывает влияние внешней части на нашу квантовую систему и принципиально не учитывает обратное влияние:

$$H = H_0 + V(t)$$

Если у нас сидит в ловушке атом, то мы берём лазер и направляем туда излучение. Мы заранее уверены, что этот атом рассеивает кванты излучения, не внесёт нам никаких изменений, доступных регистрации, в свойства нашего лазера. Эта схема придумана давным давно — во второй работе Шредингера, где он рассматривал атом Водорода и писал уравнение, какое оно будет иметь вид, если на него действуют переменные электромагнитные поля.

Основная идея решения состоит в том, что мы а) будем эксплуатировать известную нам систему стационарных собственных функций  $\{\varphi_n(\vec{r})\}$  и б) запишем

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum a_n(t) \varphi_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t}, \text{ где } \omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$$

Мы можем любую функцию, взятую в любой момент времени  $t$ , разложить по известному нам базису. Это центральная догма квантовой теорией, мы ей часто пользовались. Что нового? То, что теперь у нас при нестационарной гамильтониане эти амплитуды могут зависеть от времени. Почему, когда у нас есть зависимость от координаты и зависимость от времени и мы вообще можем это не писать, мы зависимость от времени записываем с помощью двух математических структур? Ответ вскоре последует.

Идея следующая. Мы можем поставить получившееся у нас выражение в уравнение Шредингера.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + V(t)) \Psi$$

Когда мы будем подставлять это выражение в левую часть, нам придётся дифференцировать множитель  $a_n(t)$  и множитель

$$e^{-i\omega_n t}$$

Поэтому, когда функция  $H_0$  будет действовать на слагаемое  $\varphi_n(\vec{r})$ , она тоже выстрелит член  $\hbar\omega_n$  и они сократятся. Окажется, что у нас будут присутствовать только члены, содержащие производную по времени от  $a_n$ , и эти члены сократятся, и останется только матричный элемент  $V$ . Возмущение:

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = \sum_m a_m V_{km}(t) e^{i\omega_{km} t}$$

где

$$\omega_{km} = \frac{E_k - E_m}{\hbar}$$

$V_{km}(t)$  — матричный элемент возмущения:

$$V_{km}(t) = \int \varphi_k^* \hat{V} \varphi_m d\vec{r}$$

Выписанная система уравнений для амплитуд называется в квантовой теории *системой уравнений Дирака*. Её характерная особенность состоит в том, что пока мы её выводили, мы ничем не пренебрегали. Эта система в точности эквивалентна уравнению Шредингера. В 21 веке на это можно остановиться.

Мы говорили и видели на многих примерах, что описание системы с помощью волновой функции, представляющей собой суперпозицию десятка, десятков, сотен функций базиса, дают описание с количественной точностью.

Отдельный хороший вопрос, на который систематического ответа нет, — какая точность в физике считается нормальной. Вопрос тяжёлый, потому что одной из переменных здесь являются деньги. В некоторых случаях есть субъективная уверенность, что при достаточно большом приборе можно получить высокую точность, но денег на такое не выдают.

Но мы знаем, что понимание реальных закономерностей опирается гораздо в большей степени на приближённые методы решения. Можно записать систему обыкновенных дифференциальных линейных уравнений. Это даёт потрясающий материал для оценки скоростей изменения и т.д. Поручить решение этого компьютеру это простая вещь, но при этом понять сущность физических процессов будет сложно.

Когда мы смотрим на эту систему уравнений и спрашиваем себя, какова скорость изменения амплитуд, мы делаем обычные упрощения. Говорим, что допустим в правой части одно слагаемое. Тогда скорость изменения пропорциональна  $V_{km}$ . Возьмём самое большое значение — 1. Тогда скорость изменения амплитуд, которая порядка 1, есть

$$\dot{a} \sim \frac{V_{km}}{\hbar} = \Omega_{km}$$

Величина матричного элемента перехода между состояниями  $k$  и  $m$ , делённая на постоянную Планка, часто обозначается в современной литературе как  $\Omega_{km}$  и часто в литературе носит название **частоты Раби**.

Раби — известнейший физик-спектроскопист, который занимался ядерным магнитным резонансом. Он в своих работах впервые наблюдал и теоретически описывал процессы, в которых можно было использовать 2 уравнения из этой системы. Понятное дело, этикет не давал ему дать этой величине название. Тогда появились лазеры и оказалось, что эта система уравнений прекрасно описывает эволюцию атомных состояний, где  $V$  — поле оптического диапазона. Вот в 1969 году появилось название «частота Раби», которое по экспоненте чаще употреблялось, и теперь этот термин общепринят.

Приведём простой пример. Атом, на который действует слабое поле излучения (лазерная указка). Мощность  $P = 3 \cdot 10^4$  эрг/с. Нас интересует плотность мощности. Площадь  $S = 0.1$  см<sup>2</sup>. Значит, радиус примерно  $r = 1.5$  мм. Интенсивность излучения

$$I = \frac{P}{S} = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{эрг}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}$$

Вспомним классическую электродинамику. Средний поток мощности излучения плоской электромагнитной волны с амплитудой электрического поля  $E$ . Что такое «плотность мощность»?

$$I = \frac{c\mathcal{E}^2}{8\pi}$$

Значит  $\mathcal{E}^2 \simeq 1.6 \cdot 10^{-2}$  Гс.

Теперь  $V = -\vec{d}\vec{E}$ . Эту формулу мы много раз выводили и говорили, что энергия взаимодействия электрического поля с системой зарядов в первом приближении представляет собой произведение напряжённости поля на дипольный момент. Дипольный момент  $d \sim ea_0 = 2.5 \cdot 10^{-18}$ . Тогда

$$\Omega_{mk} = \frac{2.5 \cdot 10^{-18} \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}}{10^{-27}} \simeq 10^7 \text{с}^{-1}$$

Мы подходим к области интересующих нас задач с разных сторон.

Первый подход у нас был с помощью стационарного гамильтониана и нестационарных волновых функций. Мы взяли их суперпозицию и посмотрели, как происходит движение вектора в гильбертовом пространстве. Выяснили, что частота перехода — это частота перехода (в оптическом диапазоне это порядка 10–15 обратных секунд).

Теперь мы подошли с другой стороны. Взяли слабое электромагнитное поле излучения и обнаружили, что частота перехода, скорость перехода, зависит только от величины частоты Раби и больше ни от чего.

Оказывается, что в принципе в общем решение у нас уравнение скорости эволюции зависит от двух разных вещей: и от частоты Раби, и от частоты перехода. Если мы вспомним, что мы поле пишем как

$$\vec{d}\vec{E} \cos \omega t,$$

то мы и в системе уравнений Дирака должны написать

$$e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}$$

Тогда уточнённое описание будет такое:

$$\int \dot{a} \sim \frac{V_{km}}{\omega_{km} - \omega}$$

Теперь у нас есть 4 разных параметра.

- 1) величина  $\omega_{km} \sim 10^{15} \text{с}^{-1}$ ;
- 2) величина расстройки  $\Delta = \omega_{km} - \omega$ , где  $\omega$  — частота внешнего поля,  $\Delta$  может быть от 0 до  $10^{15}$ ;
- 3) частота Раби  $\Omega \sim 10^7 \text{с}^{-1}$  (для лазерной указки).

Мы имеем право писать систему Дирака и считать её точной только в том случае, если каждое состояние гамильтониана  $H_0$  мы можем рассматривать как по-настоящему стационарному. Но как мы неоднократно видели, возбуждённые состояния многих тел, и в первую очередь атомов, никак не стоит таковыми считать, поскольку происходит процесс спонтанного излучения.



- 4) Вероятность найти атом в возбуждённом состоянии уменьшается по экспоненциальному закону. Эта величина у нас примерно равна

$$\Gamma \sim \frac{P_{\text{кл}}}{\hbar\omega} \sim \frac{d^2\omega^3}{\hbar c^3} \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$$

Простейший набор задач об эволюции атомной (молекулярной, ядерной, ...) системы с монохроматическим внешним полем, типично с излучением лазера, представляет собой систему, которая характеризуется четырьмя разными масштабами с возникшими из параметров задачи и имеющие размерность обратного времени. У нас оказывается весьма специфический набор.

Оказывается, что скорость изменения амплитуд, пропорциональная частоте Раби, ничтожно мала по сравнению с частотой перехода, на 8 порядков меньше. Это и является причиной того, что при построении уравнения Дирака пишут отдельно амплитуды, зависящие от времени, и отдельно экспоненциальный множитель. Причина состоит в том, что скорости изменения этих величин различаются в данном примере на 8 порядков.

Если мы захотим решать эту систему численно, то нам нужно будет делать шаг интегрирования маленький, по сравнению с периодом изменения наших существенных величин. Если мы не будем знать про эту разность скоростей и запишем только амплитуду, зависящую от времени, она у нас осциллирует с периодом  $10^{-15}$  с. Если мы хотим хорошую схему интегрирования, мы этот интервал должны поделить ещё на 10 или 100 частей. Значит на один период поля мы должны сделать 100 шагов интегрирования.

У нас лазерный импульс приходит на систему. Вопрос: что будет в конце? Наша методика расчёта:  $10^{-17}$  с период, какая длительность лазерного импульса?  $10^{-9}$ . Ответ: в нашей системе понадобится сделать  $10^9$  шагов интегрирования, чтобы дойти до конца. При этом 90% того численного материала, который мы получим, к физике не будет иметь отношения.

Причина, по которой система строится так, как строится, это наличие двух резко различных скоростей эволюции. Поэтому в основном задача строится так, что считается, что 2), 3) и 4) скорости много меньше 1). Там, где надо, членами типа

$$\frac{\Omega}{\omega_{k_m}}, \frac{\Delta}{\omega_{k_m}}, \frac{\Gamma}{\omega_{k_m}}$$

пренебрегают.

Второе замечание. Есть простейший участок, с которого всё начинается. И это в каком-то смысле подгонка под наши предыдущие методы. Вспомним слова «преобразование дифференциальных уравнений в интегральные имеет то преимущество». Эффективное правило состоит в том, что если дифференциальное уравнение преобразовали в интегральное, то теперь есть возможность решать это уравнение с помощью известного нам метода.



Стандартное приближение состоит в том, что мы считаем, что  $a_m(0) = \delta_{mn}$ , где  $\delta$  — символ Кронекера. Самое хорошее приближение, которое говорит: будем считать, что в отсутствие внешнего поля до начала включения этого поля, мы имели дело с системой, которая находилась в одном единственном состоянии  $n$ . И теперь мы готовы ответить, с какой амплитудой и с какой вероятностью эта система перейдёт в  $k$ -ое состояние.

## Учёт прочих процессов

Почему, решая эти уравнения, мы не должны учитывать, например, вот эти процессы? У нас есть очевидный критерий — у нас есть частота Раби и скорость затухания. Мы получили реалистичные оценки. Слабый источник даёт частоту Раби примерно такую же, как скорость затухания. Если берём источник посильнее, то частота Раби становится больше  $\Gamma$ . И понятно, медленной эволюцией, связанной со спонтанным излучением, мы можем пренебречь в сравнении с эволюцией, которая вызывается во внешнем поле.

Случайно лазерная указка заимела те параметры, при которых проходит граница между слабым полем и сильным полем. Будем и дальше думать, что мы решаем задачи о сильном поле. Нам придётся это пространство параметров расщепить на части, внутри которых мы сможем что-то рационально делать. Но если перед нами задача, где мы не видим малого параметра, то можно выписать систему для медленных амплитуд, выбираем матричные элементы, сколько хватит средств, и вперёд.

Что нам интересно? Есть много разных классов задач, один из них связан с эволюцией, которая изображается следующим законом:

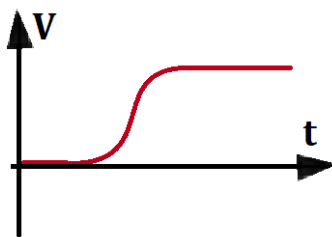


Рис. 16.3.

Возмущение включается, а потом не выключается. Как это возможно? Система разваливается на части, и одна из частей улетает на бесконечность. Тогда в начале у нас была система в сборе и возмущение было нулевым, а в конце  $V(t)$  — это то, что осталось, когда одна часть улетает на бесконечность.

**Пример 16.1.** Атом Трития. Ядро включает протон и 2 нейтрона. В атоме Трития 1 электрон. Время от времени происходит  $\beta^-$ -распад ядра — это значит, что из ядра вылетает электрон и ядро превращается в ядро Гелия-3 (2 протона и 1 нейтрон). Значит, в начале заряд 1, в конце заряд 2. Раз заряд изменился, раз он

менялся во времени, у нас в начале была одна волновая функция, а в конце... Если изменение гамильтониана будет происходить очень быстро, то можно пренебречь изменением волновой функции в таком случае.

### Доказательство.

Мы опять смотрим на вот эту структуру. Если у нас величина возмущения конечна, а время, в течение которого возмущение меняется, очень мало, то величину, которая описывает приращение волновой функции  $\Psi_2$  от  $\Psi_1$ , можно описать как интеграл от этого выражения по маленькому интервалу времени, а остальные величины конечны. ■

**Вывод.** Мы можем ответить на вопрос «какова вероятность того, что атом будет найден в основном состоянии?» просто посмотрев, чему равняется fidelity:

$$\|\langle \Psi_{1s}^{(\text{H}_3)} | \Psi_{1s}^{(\text{He})} \rangle\|^2 = 0.702$$

Само по себе число не может быть интересным или неинтересным. Физический интерес в таких проблемах возникает, если ставить их в экспериментальный контекст. Одно из важнейших событий, которое определяет нашу текущую повседневность, состоит в том, что в середине 20 века стало возможным изменение энергонасыщенности тех схем, которые мы в состоянии собрать, от примерно одного 1 эВ на частицу до 1 МВ на частицу. Это энергия, которая выделяется при распаде ядра Урана или которая возникает при синтезе альфа-частицы.

Очень интересно проследить за явлениями, которые с одной стороны определяются ядерными масштабами энергиями, а с другой стороны — электронными.

Где здесь в схеме, которую мы указывали, записано то выражение, что процесс превращения ядра является ядерным и исключительно энергонасыщенным? Это наше предположение, что изменение состава ядра происходит мгновенно. Это означает, что электрон, вылетевший из ядра, прошивает волновую функцию области, где сосредоточен электрон, за время, много меньшее чем атомная единица времени.

## Лекция 17 Адиабатическое приближение

### Обобщение прошлой лекции. Гамильтониан системы

В прошлый раз мы начали рассматривать задачи о вероятности переходов в квантовых системах, которые могут быть описаны нестационарными гамильтонианами, для которых можно представить оператор гамильтона  $\hat{H}$  как сумму двух величин, одна из которых  $\hat{H}_0$  описывает автономную систему (например, атом, молекулу или ядро), а внешнее воздействие описывается как заданная функция времени  $\hat{V}(t)$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$

Имеется в виду такая философская схема: есть система  $S$  и есть источник внешнего воздействия. Внешняя система влияет на систему  $S$ , обратного влияния наша модель не учитывает. Такое срabатывает, если источник возмущения велик (например, макроскопический оператор внешнего светового поля), так что судьбу одного атома мы прослеживаем в предположении, что лазер, который его накачивает, от состояния атома не зависит.

Вместо нестационарного Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) \Psi$$

мы обращаемся к системе, которая описывает коэффициенты разложения функций по базису  $\hat{H}_0$ .

Здесь и далее мы предполагаем, что нам известна полная система собственных функций гамильтониана невозмущённой системы  $\{\varphi_n(\vec{r})\}$ , известен набор энергетических уровней  $\{E_n\}$  и известны функции, которые этим уровням соответствуют. Тогда  $\Psi$ , которая выражается как

$$\Psi = \sum_k a_k(t) \varphi_k(\vec{r}) e^{-i\omega_k t}$$

– это волновая функция, в которой выделены медленно зависящие от времени амплитуды и отдельно экспонента с большой скоростью вращения. Это довольно важное обстоятельство, если мы собираемся рассматривать не очень сильные поля. Тогда мы получаем систему

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = \sum_m a_m(t) V_{km}(t) e^{-i\omega_{km} t}$$

Здесь никаких приближений сделано не было, но решать такую систему неудобно, потому что она охватывает бесконечно большое число уравнений. Важный шаг – это начальные условия, которые говорят, что

$$a_m(0) = \delta_{mn}$$

На практике это означает, что вся система с достоверностью находится в одном состоянии, и в подавляющем большинстве случаев это основное состояние системы, куда она рано или поздно скатится за счёт процессов релаксации, процессов спонтанного излучения, процессов генерации фононов в решётке твёрдого тела и т.д.

После этой «манипуляции» задачу можно решать методом итераций, подставив в правую часть вместо  $a_m$  начальные условия, и тогда на первом шаге мы получаем

$$a_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt'$$

Фурье амплитуда состояния  $k$  в момент времени пропорциональна Фурье компоненте внешнего возмущения (матричного элемента), действующего на систему на частоте перехода, взятую на интервале времени от начального момента до текущего момента  $t$ .

Начинает звучать тема, которая говорит примерно с таким содержанием: есть частота перехода и из всего спектра возмущения, который есть, только одна эта частота и важна. Как устроена  $V_{km}(t')$ ? По-разному: это могут быть какие-то «пики» или «ступеньки», или это могут быть импульсы, или радиоимпульсы, огибающие внутри синусоида. Всё вертится вокруг одной этой качественной идеи. Если мы будем варьировать параметры, то наиболее эффективным то воздействие, при котором матричный элемент даст нам самую большую Фурье компоненту.

Мы ничего важного не сказали. Мы просто словесно пересказали формулу. Чтобы она заиграла количественными аспектами, нужно хоть немного посмотреть на примеры и сделать для себя выводы относительно того, как меняется характер такого интеграла, если варьировать параметры задачи.

Мы всегда можем представить  $V_{km}(t)$  в виде какой-то формы, которая идёт на интервале  $(-\infty, +\infty)$  и рассматривать задачу, в которой начальные условия заданы когда-то давным давно, а конечные состояния считаются в каком-то далёком будущем, когда всё возмущение  $V(t)$  перестало действовать.

Мы показывали, какие масштабы времени существуют у задач, и среди них мы упоминали такую вещь, как *время релаксации*. У нас в постановке задач есть замысел, который говорит: оставим систему в покое, она обязательно перейдёт в единственное стационарное состояние. Мы не учитываем это время в наших уравнениях. Значит, нашим уравнениям можно верить, только если мы рассматриваем события, в которых эта длительность импульса на самом деле существенно меньше, чем время релаксации.

Это всегда можно проверить, для современной экспериментальной техники остаётся замечательная часть во много порядков по длительности и интенсивности. Мы задерживаемся на этом потому, что именно так строилась теория возмущений в теории переходов в самом начале построения квантовой теории. И тогда основной интерес представляли явления в оптическом диапазоне, которые были хорошо освоены экспериментальной техникой.

А вот источников, которые могли бы тоже создавать световое поле в виде хорошо определённого импульса, в котором шумы пренебрежимо малы, в те годы было совершенно недоступно. Теория развивалась по принципу формальной простоты — выберем те задачи, где легко провести интегралы и обеспечить их исследования. Прошли десятки лет, прежде чем эти задачи приобрели физическое содержание.

Теперь смена обозначений. Раз время тянется от  $-\infty$  до  $+\infty$ , то интеграл представляет собой следующее. Если мы договоримся считать, что  $V(t)$  равняется произведению какого-то оператора  $\hat{V}$  и функции  $f(t)$ , то тогда матричные элементы  $V_{k_n}$  выйдут за интеграл, а под интегралом останется

$$\int f(t)e^{i\omega_{k_n}t} dt$$

Эта величина называется *спектральной амплитудой*  $g$ , так говорится в теории Фурье преобразования. Там есть конвенция, которая говорит, что интеграл надо вычислять с экспонентой, где стоит знак минус, значит у нас  $g(-\omega_{k_n})$ . Но это мелочь, потому что если возмущение описывается действительной функцией, то  $f(t)$  — действительная функция, интеграл должен быть действительной функцией. А это значит, что как функция, так и комплексно сопряжённая ей должны даваться одним и тем же выражением, а следовательно спектральная амплитуда на частоте перехода снизу-вверх и на частоте перехода сверху-вниз одинакова.

Мимоходом мы получили результат, имеющий большое значение при построении адекватных моделей. Оказалось, что, зацепившись за базовые требования эрмитовости гамильтониана, которая выражается вещественностью функции  $f(t)$ . Когда мы будем рассчитывать вероятности перехода, нам всё равно, при заданном импульсе из состояния  $n$  система идёт в состояние  $k$  или из состояния  $k$  в состояние  $n$ , скорости переходов при заданном воздействии на систему, амплитуды переходов одинаковы.

Если на систему действует заданное внешнее поле, то какой бы формы оно ни было, мы можем ожидать, что система при больших временах придёт в состояние, близкое к равновесию — вверху будет столько же вероятность, сколько и внизу. Это вербальная догадка, но она подкрепляется нашими формулами. Но с другой стороны за ней стоит физика. В нашей модели нет процессов релаксации, нет указаний на то, в какую сторону должна эволюционировать система. Мы виноваты в этом сами, построив такую модель. Кольцо замыкается: пренебрежение релаксацией сводится к тому, что переходы сверху-вниз и снизу-вверх равновероятны.

Поскольку у нас вероятность это есть квадрат амплитуды, то мы можем для вероятности перехода записать

$$W_{k_n} = \frac{|V_{k_n}|^2}{\hbar^2} \cdot |2\pi g(-\omega_{k_n})|^2$$

Мы сами сказали, что это результат, который получен после первой итерации. То есть это есть результат первого порядка теории возмущений — perturbation theory 1 (PT<sub>1</sub>).

Трудно судить, как часто этого результата хватает. Но глазомерно — 75% вероятностей, с которыми приходится иметь дело на практике, описываются этими формулами.

Теперь конкретней. Величина возмущений определяется оператором, а  $f(t)$  с продолжительностью  $\tau$  мы сделаем таким образом:

$$f(t) = \frac{1}{1 + (t/\tau)^2}$$

— обычная лоренцева форма (рис. 17.1).

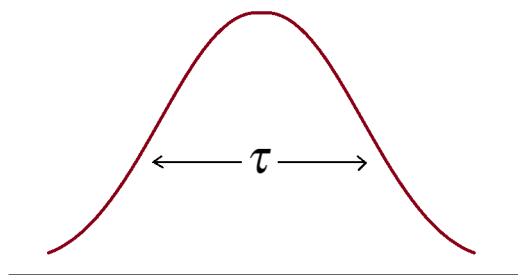


Рис. 17.1.

Теперь надо сосчитать интеграл Фурье. Надо посмотреть, где находятся полюсы подынтегрального выражения, окружить контуром и утверждение будет, что интеграл по этому контуру будет равен  $2\pi i$  на вычет в полюсе, окружённом контуром. Из этого выражения видно, что у нас есть полюсы в точке  $t = i\tau$  и  $t = -i\tau$ . Тогда

$$g(\omega_0) = \frac{\tau}{2} e^{-|\omega_0|\tau}$$

Привычная вещь. Подчеркнём одну деталь. Эта деталь говорит — чем больше  $\omega_0$ , чем больше характерная частота, тем меньше Фурье амплитуда и это убывание очень часто, но не всегда, происходит по экспоненциальному закону.

Мы соберём всё, что у нас есть, подставить в исходную формулу и получим

$$W_{kn} = \Omega^2 \pi^2 \tau^2 e^{-2|\omega_0|\tau},$$

где  $\Omega = \frac{V}{\hbar}$  — частота Раби.

Если у нас фиксированная  $\omega_0$ , частота перехода между двумя состояниями, и мы варьируем длительность  $\tau$ . Что мы обнаружим?

При  $\tau \rightarrow 0$  (красная линия, рис. 17.2):

$$e^{-2|\omega_0|\tau} \rightarrow 1, \tau^2 \rightarrow 0$$

При  $\tau \rightarrow \infty$ :

$$e^{-2|\omega_0|\tau}$$

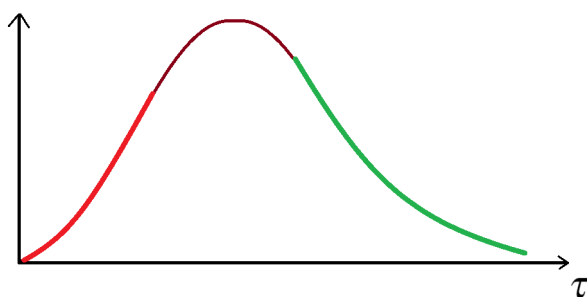


Рис. 17.2.

убывает по экспоненциальному закону (зелёная линия, рис. 17.2). Достаточно грубый рисунок зависимости вероятности перехода от длительности импульса оказывается таким.

**Вывод.** Если мы можем варьировать только длительность импульса, а его величина у нас технически зафиксирована, то окажется, что для получения максимальной вероятности перехода мы должны подобрать импульса такой, чтобы  $\tau \sim \frac{1}{\omega_0}$ . Максимальная эффективность.

Сосчитанная здесь модель «игрушечная». Это значит, что конкретный вид функциональных зависимостей взят «с потолка» таким образом, чтобы проще было выполнить расчёты. Но вместе с этим у нас есть внутренняя уверенность в том, что при любом колоколообразном импульсе качественный результат останется тем же самым.

Мы вставляем в теоретические формулы формулы, которые нам дают максимальную простоту расчётов, а потребляем результат так: мы считаем, что в качественном аспекте результаты для других количественно иных, но качественно схожих систем останутся теми же самыми.

Скорость роста и скорость убывания сильно различаются. Степенной закон в одном случае и экспоненциальный в другом. Вообще, в теоретической физике экспоненциальные факторы это то, что может сгенерировать очень большие или очень малые числа. Некая общая схема: если мы решаем задачи, в которых у нас фиксированные основные масштабы.

**Пример 17.1.** Если мы решаем задачи об атомах или простых молекулах, то у нас все энергии порядка эВ, все характерные длины порядка Ангстрем, и т.д. Мы не ожидаем получить результат, в котором будет какая-то энергия где-то  $10^{12}$  эВ или длина  $10^{-15}$  см. Но появление экспоненциальной функции всё меняет, потому что она легко может принять значение, составляющее несколько или много порядков величины.

**Пример 17.2.** Замечательный пример — Гамовская теория  $\alpha$ -распада ядра.  $10^{-23}$  с период между последовательными соударения  $\alpha$ -частицы с границей ядра, которую



эта  $\alpha$ -частица видит как потенциальную стенку.  $10^{-40}$  вероятность прохождения через этот барьер. Мы получаем продолжительность жизни такого состояния на уровне миллиардов лет.

Если мы хотим рассматривать такую задачу: у нас есть атом и мимо него пролетает заряженная частица, то вопрос: какова будет вероятность того, что система перейдёт из нижнего состояния в верхнее? Сосредоточимся на оценке экспоненты.

Что такое  $\omega_0$ ? Это оптическая частота. Расстояние между основным электронным термом и возбуждённым обычно порядка нескольких эВ. (В атоме Водорода это 12 эВ, а  $\omega_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ .)

$\tau$  это время, за которое заряженная частица пролетит мимо нашего атома. Для этого нам надо знать прицельный параметр  $p$  и поделить на  $V$ . Прицельный параметр мы можем взять так: если у нас газ (например, воздух), то нам известно число концентрации его частиц  $n$ . Тогда параметр  $p = n^{-\frac{1}{3}}$ .

Вероятность будет равна

$$e^{-2\omega_0\tau}$$

и мы можем её оценить при известных параметрах.

## Адиабатическое приближение

Медленное воздействие на систему (с точки зрения системы) не приводит к переходам к ней. Это качественный результат.

**Определение 17.1.** *Адиабатическое возмущение* — возмущение, характерное время изменения которого значительно больше, чем характерные времена эволюции системы.

Этот термин широко используется в термодинамике. Был введён Уильямом Ренкином в 1859 году для обозначения термодинамического процесса, проходящего столь быстро, что теплообмен между телом и его окружением не успевает произойти.

В современной физике не менее часто термин «адиабатический» обозначает «медленный».

Корень уходит в работы второй половине 19 века и удобно считать начальной точкой работу Рэля 1902 года, в которой он показал, что для систем с гармоническим законом движения (например, маяка) при медленном изменении параметров отношение энергии к частоте колебаний остаётся постоянным.

В 1902 году уже родилась квантовая теория, уже возникают соответствующие вопросы, в первую очередь касающиеся гармонического осциллятора. Лоренц сформулировал вопрос так: будет ли квантованный маятник находиться в квантованном состоянии, если его подвес укорачивается? Эйнштейн дал ответ: если длина маятника изменяется бесконечно медленно, энергия его остаётся равной  $\hbar\nu$ , коль скоро она была равна первоначально  $\hbar\nu$ .



Номер уровня при медленном изменении параметров не меняется. Это по существу то же самое, что мы сейчас показали. Раз номер уровня не меняется, то переходов нет. Величина  $S$ , отношения действия энергии к частоте, мы с неё и начинали наше построение квантовой теории ввиду того, что википисты декларировали ограниченность применимости квантовой теории областями, в которых это отношение близко к единице, что, как мы неоднократно показывали, есть ложь или ошибка, потому что квантовая теория не только работает в любую сторону при  $s \ll 1$  и при  $s \gg 1$ . В гигантских пространственных, временных и массовых масштабах мы описываем явления с помощью феноменологической общей теории относительности, в которой нам пока совершенно не ясны аспекты квантовых явлений.

Слово «квантоны» в применении к уровню энергии понятно, что означает. Старая квантовая теория строилась на предположении, что т.н. адиабатические инварианты удовлетворяют следующим соотношениям:

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq, \quad I = n\hbar, \quad n \in \mathbb{Z}$$

Мы знаем, что квантовая теория на самом деле тоньше. Там должно стоять не  $n$ , а  $n + const$ , эту константу нужно определять в зависимости от деталей формы потенциала, чаще всего там стоит половина, и т.д. Эти все высказывания хорошо монтируются друг с другом. В классической теории величина адиабатического инварианта при бесконечно медленном изменении сохраняется, а отражение квантовой теории этого результата состоит в том, что никаких переходов в это случае не возникает.

Интересно отметить, что есть несколько групп задач в такой области, что сам вопрос о том, насколько сильно меняются адиабатические инварианты в классической теории, был решён классической механикой в 1963 году.

Сменим задачу с вопроса о вероятности переходов под действием импульса на задачу, в которой на систему будет действовать *гармоническое поле*.

$$V(t) = \hat{V}_0 \cdot \cos \omega t$$

Постановка задачи ясна. В спектре импульса у нас очень много разных частот — одни неэффективные, другие нет. Мы ответили на главный вопрос, что вероятность перехода будет максимальна, когда длительность импульса будет приблизительно равна обратной частоте перехода. Возникает идея.

Оказывается, что у нас есть возможность создать излучение, воздействие, возмущение, у которого будет одна единственная частота. Теперь, варьируя эту частоту, мы, наверное, можем менять, во-первых, состояние системы сильно, а во-вторых система должна быть чувствительной по отношению к выбору нашей частоты.

Если быть реалистами, то мы должны когда-то задать начальные условия. Например, сказать, что до момента 0 ничего не было, а потом пошла косинусоида. Тогда

$$a_k(t) = -\frac{i}{\hbar} V \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{k_n} t'} dt'$$

где

$$\cos(\omega t') = \frac{1}{2}(e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'})$$

Тогда интеграл распадается на два, в одном из них в числителе стоит сумма  $\omega$  и  $\omega_{k_n}$ , а в другом — разность. Но интегрируются они мгновенно, и мы получаем

$$a_k(t) = \frac{V_{k_n}}{2\hbar} \cdot \left( \frac{e^{i(\omega_{k_n} + \omega)t} - 1}{\omega_{k_n} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{k_n} - \omega)t} - 1}{\omega_{k_n} - \omega} \right)$$

Вспомним, что нам нужна величина

$$W_{k_n}(1) = |a_k(t)|^2$$

Простейшая задача. Одна частота. Мы ожидаем получить простой результат. Ожидания не оправдываются. Но посчитать надо.

$$W_{k_n}(1) = |a_k(t)|^2 = \frac{|\Omega_{k_n}^2|^2}{2} \cdot \left( \frac{1 - \cos \Sigma t}{\Sigma^2} + \frac{1 - \cos \Delta t}{\Delta^2} + \frac{\cos 2\omega t - \cos \Sigma t - \cos \Delta t + 1}{\Sigma \Delta} \right)$$

где

$$\Sigma = \omega_{k_n} + \omega,$$

$$\Delta = \omega_{k_n} - \omega$$

Исследовать данное выражение не так сложно.

Во-первых. непосредственно из выражения для амплитуд видно, что часть, содержащая разность частот ( $\Delta$ ), которую обычно называют *расстройкой*, может быть очень малой и даже нулевой. Если исследовать данное выражение при  $\Delta \rightarrow 0$ , то после нескольких упрощений и сокращений будет видно, что ничего опасного не происходит. Если у нас  $\Sigma \gg \Delta$ , то главным членом становится

$$\frac{1 - \cos \Delta t}{\Delta^2}$$

Мы видим, что у нас в этом приближении вероятность перехода ведёт себя от времени по косинусоидальному закону.

По нашим теориям, если мы на систему с определённой частотой перехода даём поле частоты близкой к резонансу, то есть расстройка у нас намного меньше, чем сама частота перехода, то мы обнаружим, что у нас система в начале переводится снизу-вверх, а потом сверху-вниз. А дальше видно вот что: чем больше амплитуда

поля, тем больше частота Раби, тем больше вероятность перехода. Но частота осцилляции совершенно не зависит от  $\omega$ . И наоборот, частота зависит от расстройки, но совершенно не зависит от амплитуды. Это означает то, что зависимость достаточно простая.

Сразу можно сказать, что нашему результату нужно доверять только с оговоркой. Если мы захотим выяснить, чему равна средняя вероятность перехода, то мы в нашей формуле все косинусы заменим нулями, рассортируем на большие, средние и маленькие:  $\frac{1}{\Sigma^2}$  – маленький,  $\frac{1}{\Sigma\Delta}$  – средний,  $\frac{1}{\Delta^2}$  – большой член. Теперь мы получим

$$\bar{W} = \frac{\Omega^2}{2\Delta^2}$$

Но  $W$  у нас — вероятность. Вероятность не может быть больше 1. Одно из главных требований абсолютных квантовой теории состоит в том, что в правильном расчёте сумма вероятностей всех возможных исходов эксперимента должна быть равна 1. Это идеальная норма. В жизни, когда мы делаем приближённые расчёты, мы можем воспользоваться и в обратную сторону, а именно, обнаружив, что вероятность отклоняется от 1. По величине отклонения мы можем установить границы применимости нашего приближения.

## Расхождение с теорией. Расстройка

Мы можем доверять нашей теории только в том случае, если  $W$  не будет превосходить 1.

**Определение 17.2.** Будем считать, что

$$W \lesssim \beta = \frac{\Omega}{\Delta} \ll 1$$

Здесь  $\beta$  — (малый) параметр нестационарной теории возмущений.

Можно писать решение при любых значениях  $\beta$ . Но формулы будут бессмысленные. Мы виноваты в том, что ограничились лишь первой итерацией. В то время как настоящее решение уравнения Шредингера должно быть получено как результат суммирования ряда, возникшего в течение бесконечного числа итераций.

Выход ясен. Надо вернуться к исходному уравнению, взять полученное выражения для амплитуд и продолжить расчёты. Но мы этим заниматься не будем, так как здесь у нас есть много интересных дел.

Что же делать, если расстройка в точности равна 0? Надо довести правило Лопиталя до конца. Мы увидим, что у нас во втором члене  $\Delta^2 t^2 / 2$  сократится и мы получим вероятность перехода в случае точного резонанса от времени, растущую по квадратичному закону и пропорциональную (рис. 17.3):

$$W = \frac{\Omega^2 t^2}{4}$$

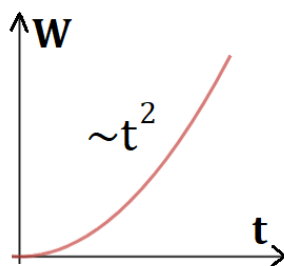


Рис. 17.3.

Это выражение не годится при любых  $t$ . Рано или поздно оно превысит 1. Но если мы следим за результатом, то можем сказать, что наша формула справедлива на ограниченном интервале времён, пока  $t < \frac{1}{\Omega}$ .

Этот результат надо запомнить. Он генерирует одну из самых важных формул квантовой теории переходов, к которой мы сейчас подойдём.

Как бы ни был устроен дискретный спектр системы, варьируя частоту перехода мы всегда можем сделать одну из разностей равной 0 и получить формально бесконечное выражение для амплитуды, которое после ликвидации неопределённостей даст неограниченный квадратичный рост. Особый интерес представляют случаи, когда частота внешнего воздействия попадает в ту область спектра, где имеется много близко расположенных уровней.

**Пример 17.3.** Плотность состояний колебательных уровней молекулы можно грубо оценить с помощью модели нескольких гармонических осцилляторов, связанных между собой. И дальше, используя формулу Вейля, можно увидеть, что эта плотность для одномерного осциллятора является константой, для двумерного осциллятора — растёт по линейному закону, если  $k$  осцилляторов, то растёт по закону  $e^k$ . Получается, что при очень умеренных энергиях могут быть плотности во много десятков, сотен, тысяч уровней на привычный интервал энергии, на один колебательный квант.

Но это полдела. Вторая половина дела состоит в том, что мы можем рассмотреть воздействие переменного поля на систему, у которой есть непрерывный энергетический спектр. И вот тогда наверняка существуют состояния, у которых резонансная расстройка равна 0. Если у нас частота фиксирована, но мы имеем дело с системой, у которой очень плотный дискретный спектр или вообще непрерывный спектр, то у нас наверняка есть в этом спектре уровень, который находится в резонансе с частотой перехода, для которого

$$\omega_{k_n} - \omega = 0$$

Теперь постановка задачи. Представляет интерес определение скорости перехода во все такие состояния. Почему?

В простейших случаях по экспериментальной постановке. У нас есть атом Водорода. Мы действуем на него высокочастотным (в частности, ультрафиолетовым) полем. У нас отрываются электроны, они улетают — фотоионизация. Мы регистрируем вылетевшие электроны. Если мы регистрируем просто электроны, не интересуясь, чему равна их энергия, то для того чтобы рассчитать эту величину, нам нужно рассчитать разные скорости переходов и взять их сумму.

Для того чтобы заняться вопросом о том, с какой в точности энергией улетел электрон, — это очень экспериментально требовательная задача и нес улит никаких взглядов на новые свойства природы. Оказывается, что во многих случаях нас интересует именно скорость суммарная процессов переходов во все группы плотных состояний дискретного спектра или соответствующую группу состояний непрерывного спектра.

Остаётся арифметика. Мы сохраним большие члены, оговоренные ранее, выкинем средние и малые, также оговоренные ранее. Вероятность перехода в одно резонансное состояние это

$$W_{k_n} = \frac{|V_{k_n}|^2}{2\hbar^2} \cdot \left( \frac{1 - \cos \Delta_k t}{\Delta_k^2} \right)$$

Теперь мы должны это просуммировать по всем  $k$  и получится величина  $W$  суммарная

$$W_{\Sigma} = \sum_k \frac{|V_{k_n}|^2}{2\hbar^2} \cdot \left( \frac{1 - \cos \Delta_k t}{\Delta_k^2} \right) = \sum_k \frac{|V_{k_n}|^2}{\hbar^2} \cdot \left( \frac{\sin^2 \frac{\Delta_k t}{2}}{\Delta_k^2} \right)$$

Посмотрим, что с этим выражением можно сделать. У нас есть величина  $\Delta$ , который мы управляем, изменяя частоту. И у нас есть величина матричного элемента, делённого на  $\hbar$ . Есть и другие величины, например, характерная ширина области, в которой матричные элементы отличны от 0. Случаи могут встретиться разные.

Но в этом выражении мы можем попробовать разложить всё при очень малых  $t$ . Соотношение знакомое.  $\sin(t)$  при малых  $t$  это  $t$ . Следовательно, получаем

$$W_{\Sigma} \simeq \sum_k \frac{|V_{k_n}|^2}{4\hbar^2} \cdot t^2$$

Обратим внимание на то, что

$$\langle n|V|k\rangle\langle k|V|n\rangle = \langle n|V^2|n\rangle$$

Значит итого суммарную вероятность мы можем записать как

$$W_{\Sigma} \simeq \frac{(V)_{nn}^2}{4\hbar^2} t^2$$

Это – вероятность перехода во все состояния, кроме начального, нулевого (рис. 18.1). Следовательно, вероятность найти систему в исходном состоянии у нас есть

$$1 - W_{\Sigma}$$

и эта величина есть

$$1 - \frac{(V)_{nn}^2}{4\hbar^2} t^2$$

ИЛИ можно записать как

$$1 - \Sigma t^2$$

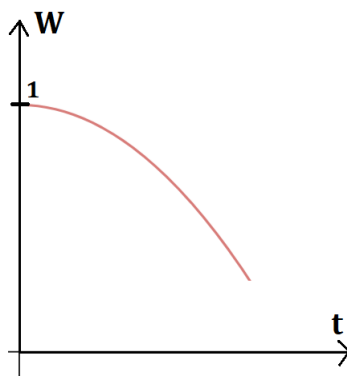


Рис. 17.4.

**Утверждение 17.1.** Если мы рассматриваем переход из состояния дискретного спектра во всю совокупность состояний плотного дискретного спектра или во всю совокупность состояний непрерывного спектра, то суммарная вероятность перехода растёт пропорционально квадрату времени и, соответственно, вероятность найти систему в невозмущённом состоянии ведёт себя как

$$1 - \text{const} \cdot t^2$$

Вспомним введённый нами когда-то постулат фон Неймана.

**Утверждение 17.2.** Если оператор наблюдаемой  $I$  имеет невырожденный дискретный спектр, то поле измерения значения этой величины  $\lambda$  система из любого состояния  $\Psi$  переходит в состояние, которое описывается собственным вектором  $\Phi_n$ , отвечающему собственному значению  $\lambda_n$ .

Это утверждение имеет непосредственное отношение к нашим теоретическим расчётам.

Если мы захотим после истечения момента  $t$  (не очень большого) измерить значение величины, которая у нас здесь эволюционирует, то у нас получится, что она сохранится в начальном состоянии с вероятностью

$$1 - \Sigma t^2$$

Теперь представим, что мы проведём 2 измерения. В первый раз — в момент  $\frac{t}{2}$ , а второй раз — в момент  $t$ .

Пройдёт время  $\frac{t}{2}$ , проведём измерения и получим  $W'$  как

$$W' \simeq 1 - \Sigma \cdot \left(\frac{t}{2}\right)^2$$

Теперь, когда мы проведём второе измерение, у нас вероятность того, что система находится в начальном состоянии, стала меньше 1. А после эволюции на втором интервале, длительностью  $\frac{t}{2}$ , у нас снова эта вероятность уменьшится умножением на этот множитель. Получится

$$W' \simeq \left(1 - \Sigma \cdot \left(\frac{t}{2}\right)^2\right)^2 \simeq 1 - \Sigma \frac{t^2}{2}$$

Оказывается, что если мы проводим 2 измерения, то у нас в результате вероятность того, что система останется в начальном состоянии, отклонится от 1, вдвое меньше. Если сделаем 3 времена со временами

$$\frac{t}{3}, \frac{2t}{3}, t,$$

то втрое меньше. То есть, чем больше измерений, тем меньше знаменатель и тем меньше отклонение.

Если мы осуществляем измерение физической величины, принадлежащей дискретному спектру, на интервалах времени, которые малы по сравнению с величиной  $\frac{1}{\sqrt{\Sigma}}$ , то наша теория предсказывает нам, что распад прекратится. Система будет всё время сохраняться в своём исходном состоянии.

С гносеологической точки зрения, этот вывод был связан с древним *эффектом Зенона*, который утверждал, что стрела занимает определённое место в пространстве каждый момент времени и, следовательно, она не может двигаться, потому что если мы знаем, где она находится, то она там, где она находится, а не в другом месте. Так и здесь.

Если мы провели измерение и пронаблюдали за системой, в каком состоянии она находится, и выяснили, что она в начальном состоянии, то она в начальном состоянии и никак другом.

Если мы не прекращаем свои наблюдения, а повторяем их каждый малый интервал времени, то система никуда и не перейдёт, «стрела» останавливается. Описали

это в 1977 году американские физики Мизра и Сударшан. Впервые об этом упомянул Алан Тьюринг в 1954 году. В 1957 году советский физик Халфин описал примерно то же явление.

Измерение можно провести за сколь угодно малый период времени. Или лучше сказать за интервал времени, который мал по сравнению со временем Зенона, с величиной  $\frac{1}{\sqrt{\Sigma}}$  — до того, как произошёл заметный распад. Это было впервые экспериментально реализовано группой Уайленда в 1990 году.

Итак. Мы понимаем, как ведёт себя структура, которую мы наметили для описания суммарной вероятности переходов на малых временах. Ответ: происходит убывание по квадратичному закону.

Следующий шаг. Как будет вести себя такая вероятность на средних временах?

У нас есть куча уровней, у которых расстройка  $\Delta_k$ . Мы можем записать, например, как

$$\Delta_k = \tilde{\Delta} \cdot k$$

Для каждого значения расстройки, если для него выполняется условие.

Пример

$$\Delta_k < 1 \text{ — резонансный уровень}$$

$$\Delta_k > 1 \text{ — не резонансный}$$

Между ними будет проходить жёсткая граница.

Теперь скажем так. Для каждого уровня, который является резонансным, у нас в силу поведения  $\sin^2(t)$  делённое на  $\Delta_k^2$ , вероятность перехода ведёт себя как  $t^2$ .

$$W_{\text{рез}} \sim \Omega^2 t^2$$

Число же резонансных состояний у нас со временем убывает в силу граничного условия по закону  $\frac{1}{t}$ . Следовательно, полное число суммарных состояний у нас есть

$$W_{\Sigma} \simeq W_{\text{рез}} \cdot N \sim \Omega^2 t$$

Если мы аккуратно сделаем все числовые коэффициенты, то у нас получится результат: суммарная вероятность перехода во все состояния плотного дискретного или непрерывного спектра ведёт себя линейно пропорционально времени:

$$W_{\Sigma} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{k_n}|^2}{4} \rho(E_k) t$$

где  $\rho(E_k)$  — плотность.

Чаще всего в такую формулу пишут, стирая зависимость от времени и удовлетворяясь  $\dot{W}_{\Sigma}$ . Скорость перехода во все состояния плотного дискретного или непрерывного спектра под воздействием гармонического возмущения постоянно во времени,



пропорционально квадрату модуля матричного элемента перехода из состояния  $n$  с энергией  $E_n$  в состояние  $k$  с энергией

$$E_n + \hbar\omega = E_k,$$

умноженного на плотность состояний.

Часто пишут

$$\dot{W}_\Sigma = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho(E)$$

В современной литературе эта формула носит название *золотого правила Ферми*. Выписал впервые эту формулу Дирак в 1927 в своей работе по взаимодействию квантовых систем с квантованным электромагнитным полем.

## Лекция 18

### Повторение пройденного материала

В прошлый раз мы прервались в своём рассмотрении задачи о суммарной скорости переходов в группу уровней дискретного спектра с малыми расстояниями между ними, из которой получается так же задача о переходе в непрерывный спектр.

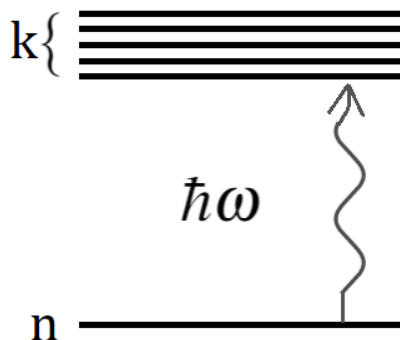


Рис. 18.1. Модель, в которой  $\hbar\omega$  — энергия фотона гармонического поля, начальное состояние  $n$ , группа состояний, которые мы нумеруем индексом  $k$ .

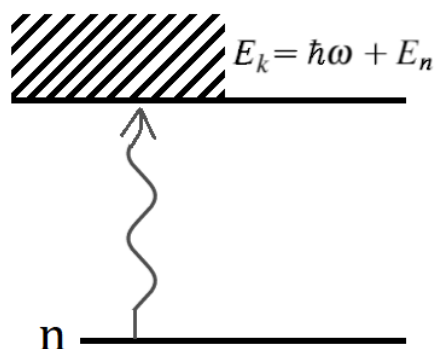


Рис. 18.2. Другая ситуация. У нас есть непрерывный спектр, энергия конечного состояния  $E_k = \hbar\omega + E_n$  принадлежит ему.

За основу было взято обычное выражение для вероятности перехода между двумя уровнями дискретного спектра в гармоническом внешнем поле. Вообще, это выражение громоздко, но если мы рассматриваем переходы в состояния, близкие к резонансу, то формула существенно упрощается и то, что нас интересует, величина  $W_\Sigma$  представляет собой сумму по  $k$ :

$$W_\Sigma = \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{\hbar^2} \cdot \left( \frac{\sin^2 \frac{\Delta_k t}{2}}{\Delta_k^2} \right)$$

Мы рассмотрели полностью случаи малых  $t$ . Когда выяснилось, что все дающие существенный вклад в сумму слагаемые зависят от времени одинаковым образом — пропорционально  $t^2$  (что видно из возможности разложить  $\sin$  в степенной ряд и ограничиться первым членом), следовательно, вероятность выйти из начального состояния пропорциональна  $t^2$ , вероятность остаться в начальном состоянии

$$W_n = 1 - \Sigma \cdot t^2$$

Из этого мы вывели закономерность. Возможность остановить распад, учащая измерения, которые переводят систему в один из дискретных уровней. Явление, которое известно, как *квантовый эффект Зенона*.

Если мы переходим к случаю средних времён,  $t$  у нас достаточно велико для того, чтобы функция охватывала только часть матричных элементов.

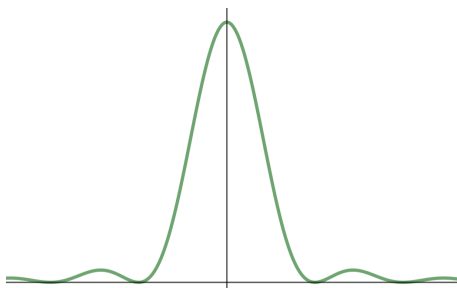


Рис. 18.3. Примерное представление функции  $\frac{\sin^2 \frac{\Delta_k t}{2}}{\Delta_k^2}$

На нулевых расстояниях функция (см. рис. 18.3) ведёт себя как  $\frac{t^2}{4}$ , ширина пропорциональна  $\frac{1}{t}$ . Следовательно, площадь фигуры, ограниченная кривой и осью координат, пропорциональна  $t$ , больше никуда не входит время, следовательно, если мы введём суммирование, или интегрирование...

Скажем, что в низшем приближении можно считать, что уровни распределены эквидистантно, это наш постулат. Матричные элементы  $V_{n_k}$  меняются очень плавно при переходе от одного уровня к другому (рис. 18.4, черные линии). Теперь сумма, которую нам надо вычислить, может быть интерпретирована следующим образом.

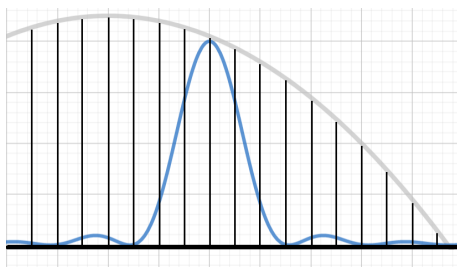


Рис. 18.4.

Запишем здесь  $\Delta$ -функции, а тот множитель возьмём как некий множитель от непрерывного аргумента (рис. 18.4, синяя линия, как на рис. 18.3). Тогда у нас окажется, если время не очень велико в том смысле, что ширина пика  $\frac{1}{t}$  будет много больше, чем расстояние между соседними пиками, много больше чем средний интервал между уровнями системы, то мы можем заменить эту функцию плавной функцией, которая в пике будет иметь значение

$$|V|^2 \cdot \rho(E)$$

Теперь мы вынесем её как константу из-под знака интеграла и в результате придём к выводу, который мы в прошлой лекции обосновали: вероятность перехода суммарная в этом случае будет пропорциональна квадрату модуля матричного элемента, плотности конечных состояний, площади под кривой:

$$\dot{W}_\Sigma = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}|^2 \rho(E_k)$$

Напомним, что здесь предполагается зависимость от времени (но это неважно):

$$e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}$$

## Время Гейзенберга

Когда наступает время  $\frac{1}{\sqrt{\Sigma}}$ , можно найти границу, когда квадратичный распад сменяется линейным. Следующий этап это *золотое правило Ферми*, которое говорит, что переходы происходят с постоянной скоростью. До того момента времени, когда, сжимаясь и вытягиваясь, функция  $\sin^2$  не становится настолько узкой, что её ширина становится равной расстоянию между соседними уровнями. Правило основано на приближённом вычислении интеграла, в котором мы функцию, состоящую из  $\Delta$ -пиков заменяем плавной функцией (рис. 18.4, серая линия), которая не меняется заметным образом внутри пика

$$\frac{\sin^2(\Delta)}{\Delta^2}$$

Но если этот пик становится настолько узким, что его ширина становится порядка или меньше расстояния между уровнями, такая процедура является некорректной.

Когда это наступает? Мы берём ту же функцию и спрашиваем, когда её первый нуль попадёт на соседнюю точку. Для этого нужно, чтобы  $\frac{\Delta t}{2} = \pi$ . Соответственно,  $t = \frac{2\pi}{\Delta}$ , где  $\Delta$  — расстояние между уровнями,  $\frac{1}{\Delta}$  — спектральная плотность уровней, а если умножить на  $\hbar$ , то получится энергетическая плотность уровней.

Наш вывод выглядит так: выведенные нами уравнения, описывающие переходы под воздействием гармонического поля, суммарно в плотную группу уровней дискретного спектра (рис. 18.1) или в группу состояний непрерывного спектра (рис. 18.2) применимо при временах, превосходящих  $\frac{1}{\sqrt{\Sigma}}$ .

Если речь идёт о переходе в непрерывный спектр, то плотность состояний может быть формально сделана бесконечной, следовательно,  $\Delta \rightarrow 0$ , следовательно, верхний

предел неограничен. Золотое правило Ферми продолжает работать при сколь угодно больших временах.

**Определение 18.1.** Если мы рассматриваем задачу, например, перехода в возбуждённое состояние многоатомной молекулы, то оказывается, что существует ещё один масштаб времени, его обозначают как

$$\tau_H = 2\pi\hbar\rho(E)$$

Эта величина называется **временем Гейзенберга**.

Соотношение неопределённостей Гейзенберга это частный случай универсального математического соотношения между стандартными отклонениями функции и её Фурье образа, каков бы ни был физический смысл этих функций. Если обычное соотношение неопределённостей Гейзенберга это

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} \geq \frac{\hbar}{2},$$

то если мы рассмотрим функции времени, то тоже окажется, что если у нас интервал времени меньше чем обратный спектральный интервал между двумя пиками, то у нас частота воздействия имеет неопределённость, которая перекроет сразу несколько пиков. На этом и основан наш расчёт золотого правила Ферми. Но если проходит большое время, то наша частота становится определена с такой точностью, что она может попасть в резонанс только с одним уровнем, а с соседним она уже перекрывается не будет.

Для этого нужно, чтобы прошло очень большое время. На этом большом времени оказывается, что мы должны вычислять сумму, которая нас интересует, вручную, учитывая структуру спектра.

**Пример 18.1.** В простейших задачах получается следующая ситуация: скорость перехода в момент  $\tau_H$  меняется скачком: она может быть несколько больше или несколько меньше, чем фермиевская  $W(t)$ .

Если мы работаем с золотым правилом Ферми, то нам нужно помнить, что для модели с дискретным спектром у нас есть ограничения в начале и ограничения в конце. Формула применима только на ограниченном интервале времени.

## Распределение вероятностей

Мы можем двигаться дальше за счёт следующих утверждений.

Мы исходили из модели, в которой энергетические уровни имеют точно определённые значения. Это означает, что у нас возможен случай точного резонанса, при котором  $\Delta_k$  обращается в 0. Если мы захотим посмотреть на среднюю величину вероятности перехода, мы обнаружим, что у нас получится бесконечная величина.

Опираясь на это представление, мы провели вычисление суммарной скорости перехода и обнаружили, что это есть константа. Но теперь мы можем вернуться к исходной задаче. Ведь оказывается, что амплитуда пребывания в начальном состоянии,

которую мы в нулевом приближении считали константой, равной 1, и эту константу, равной 1, мы подставляли в систему уравнений Дирака для того, чтобы получить значения амплитуды  $a_k$ , а потом, просуммировав, получить  $W_\Sigma$ , то теперь у нас расписан процесс распада с постоянной скоростью и значит, что мы можем вернуться к нашим расчётам и в первом приближении объявить, что  $a_n$  у нас равняется...

Раз у нас постоянная скорость распада (и это величина  $\dot{W}_\Sigma$ ) относится к случаю, когда у нас вероятность найти систему в начальном состоянии равняется 1, то мы можем записать уравнение

$$\frac{dW}{dt} = -\Gamma W$$

где

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho$$

Отсюда у нас

$$W = e^{-\Gamma t}$$

А теперь мы вспоминаем, что  $W$  это квадрат амплитуды, и пишем, что

$$a_n = e^{-\frac{\Gamma}{2}t}$$

Есть традиция, которая рекомендует вместо  $\frac{\Gamma}{2}$  писать  $\gamma$ . Амплитуда затухает по экспоненциальному закону. Мы всё это знали уже давно. С самого начала мы видели, что происходит при распаде уровней с конечной скоростью. Результат неудивительный.

Теперь мы можем подставить этот результат в нашу формулу

$$i\hbar \frac{da_k}{dt} = a_m(t) V_{km}(t) e^{-i\omega_{km}t}$$

Подставим сюда

$$a_m = \delta_{mn} e^{-\gamma t}$$

и вся процедура решения системы уравнений Дирака останется практически такой же.

У нас в показателе экспоненты там, где раньше стояла величина  $\omega_{k_n}$  (частота перехода между  $k$ -м и  $n$ -м уровнем), теперь появляется

$$\omega_{k_n} + i\gamma$$

Появляется величина, которую можно интерпретировать как ширину линии перехода. Теперь, если мы захотим расписать спектр, то у нас получится, что величина  $W_k$  (вероятность найти систему в  $k$ -м состоянии) будет у нас

$$W_k = \frac{|V|^2}{4} \left( \frac{1 - 2e^{-\gamma t} \cos \Delta_k t + e^{-2\gamma t}}{\Delta_k^2 + \gamma^2} \right)$$

Что получается. Если мы идём по  $t$  к бесконечности, то у нас раньше получались процессы осцилляции с нижнего уровня на верхний, которые шли бесконечно долго по времени. Мы говорили, что это мы сами создали артефактное решение, выбросив из системы её диссипативные свойства, выбросив из системы её свойство забывать свои начальные состояния, сваливаясь в состояние с наименьшей энергией и раздавая всю имевшуюся в начале энергию другим степеням свободы. В частности, вакуум электромагнитного поля, в частности, может быть, если атом сидит в решётке твёрдого тела, вакууму фононов твёрдого тела и т.д.

Отсюда у нас возникало и ограничение на параметры, при которых теория работала. Но теперь мы видим красивый результат. При  $t \rightarrow \infty$ , в том смысле, что  $\gamma t \gg 1$ , второе и третье слагаемое обращаются в 0, и мы видим, что при бесконечно больших временах вероятности найти систему в том или ином состоянии, распределены по лоренцеву закону:

$$W \sim \frac{1}{(\omega_{k_n} - \omega)^2 + \gamma^2}$$

Величина  $\gamma$ , которую мы сосчитали, есть ширина линии излучения.

Мы продвинулись на 2 шага в теорию. Теперь мы видим, что утверждение гласит:

**Утверждение 18.1.** *Если на систему действует монохроматическое внешнее поле, то за счёт того, что скорость перехода будет конечной, у нас будут заселены уровни в полосе, которая имеют ширину  $\gamma$  (то есть  $\frac{\Gamma}{2}$ ).*

Можно попробовать сделать какую-нибудь числовую оценку.

**Пример 18.2.** *Какова будет скорость перехода, если мы рассматриваем атом, на который действует электромагнитное поле с частотой, примерно равной красной границе фотоэффекта? Для тяжёлых щелочных атомов это единицы эВ. Пусть энергия будет 3 эВ. С какой скоростью происходит ионизация?*

**Доказательство.**

Для этого нам надо угадать порядок величины сечения ионизации. Воспользуемся схемой рассуждения: если атом имеет поперечник  $a_0$ , то

$$\sigma \simeq \pi a_0^2$$

Никакого рационального рассуждения или расчётов. Просто зрительный образ. Если фотон пролетит на огромном расстоянии от ядра, почему он должен оторвать электрон, когда электрон постоянно сидит вблизи ядра? И т.д.

В числах получается  $a_0 \simeq 0.5 \cdot 10^{-8}$ , тогда  $\sigma \simeq 10^{-16}$ . Скорость процесса будет пропорциональна сечению, умноженному на плотность потока

$$W = \sigma \cdot J$$

Плотность потока фотонов можно сосчитать, как

$$\frac{I}{\hbar\omega}$$

Интенсивность можно взять порядка  $10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ , тогда  $J \simeq 10^{19}$ . Тогда  $W \simeq 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Мы можем теперь сказать, что по нашим оценкам получается, что если излучение имеет частоту достаточно высокую, чтобы энергии кванта хватило на преодоления этого интервала энергии, то скорость процесса у нас получилась  $W \simeq 10^3 \text{ с}^{-1}$ . Это означает, что импульса длительностью в 1 мс, созданного карманной указкой мощностью в мэВ, вполне достаточно, мы бы почти наверняка ионизовали все атомы, которые попадутся в его фокус. ■

## Численный расчет скорости перехода

Порядки величин мы установили, теперь можно обратиться к вопросу о том, как это всё рассчитать количественно. Мы пишем формулу золотого правила Ферми

$$\dot{W} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}|^2 \rho(E_k)$$

Говорим, что нам нужно записать гамильтониан, в котором есть взаимодействия с электромагнитным полем.

Вспоминаем как это делается. Мы к гамильтониану электрона дописываем член

$$V_1 \simeq \frac{e\vec{\mathcal{E}}}{m\omega} \vec{p} \sin(\omega t)$$

Теперь нам надо вычислить матричный элемент перехода между волновой функцией начального состояния умноженный на оператор  $V_1$  и умноженный на волновую функцию конечного состояния:

$$\int \psi_n^*(\vec{r}) \cdot \{V_1\} \cdot \psi_k(\vec{r}) d\vec{r}$$

Волновая функция начального состояния нам известна. Она является простой экспонентой  $\psi_n \sim e^{-r}$ . А вот что касается волновой функции конечного состояния, мы должны были бы решить уравнение Шредингера для состояний непрерывного спектра, а мы этого не делали.

Есть обходной путь, основанный на следующей идее: если картина такая, как на рис. 18.2, у нас большие вычислительные сложности. Но если картина такая, как на рис. 18.5, то тогда

$$\psi_k \simeq e^{i\vec{k}\vec{r}} - \text{плоская волна (с условием } E_k \gg E_a)$$

Волновая функция начального состояния принадлежит дискретному спектру и нормирована условием: интеграл по всей вселенной от квадрата модуля экспоненты  $e^{-r}$  должен быть равен 1. Поэтому всё будет нормально, если мы поставим

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$



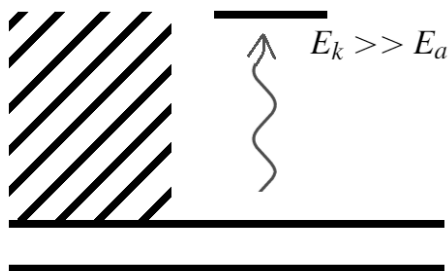


Рис. 18.5.

в атомной системе единиц.

Но волновая функция конечного состояния принадлежит непрерывному спектру. Экспоненциальная зависимость ей гарантирована, но нормировка проблематично. Поставим

$$\psi_k = \frac{1}{L^3} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Величина  $L$  потом, в конце расчётов, должна быть устремлена к  $\infty$ . Наши результаты должны не зависеть от  $L$ , иначе окажется, что мы можем прийти к разным результатам. Следовательно, осмысленные результаты должны не зависеть от  $L$ .

У нас удобный оператор  $V_1$ . Оператор  $\vec{p}$ , действуя на плоскую волну, выдаёт импульс этой частицы. Оказывается, что этот матричный элемент содержит произведение вектора напряжённости электрического поля на вектор  $k$  вылетевшего электрона. Мы можем предсказать: если мы подаём на атомы электрическое поле, вертикально поляризованное, у нас не будет электронов, которые вылетели сюда.

На этой стадии мы можем остановиться. Во-первых, матричный элемент пропорционален напряжённости поля. Следовательно, скорость перехода будет пропорциональна квадрату напряжённости, то есть, интенсивности поля. Следовательно, мы можем рассматривать модель, в которой у нас летят фотоны как частицы, каждая из которых несёт энергию  $\hbar\omega$ , и плотность потока фотонов равна интенсивности, делённой на  $\hbar\omega$ , и у нас будут результаты, совпадающие с теми, которые мы получили.

Вывод такой. В том приближении, в каком мы считаем, скорость процесса фотоионизации атомов во внешнем поле с частотой, которая достаточна для переброса атома из дискретного в непрерывный спектр (см. рис 18.2 и рис. 18.5), пропорциональна интенсивности.

Нам нужно понять, какова зависимость от частоты. Здесь её не очень сложно получить. С одной стороны, когда будет вычисляться интеграл по  $d\vec{r}$ , что тут стоит? Произведение экспоненты на осциллирующую экспоненту. Нам надо вычислить пространственный Фурье образ экспоненциально убывающей функции. Наш опыт нам говорит: чем больше  $k$ , тем меньше будет соответствующий интеграл, потому что нам придётся вычислять интеграл, в котором будет

- 1) множитель  $e^{-r}$ ,

2) множитель  $\vec{r}^2 d\vec{r}$ , ...

Чем больше  $k$ , тем быстрее осциллируют эти функции, тем точнее компенсируют друг друга два последовательных пика (положительный и отрицательный), тем меньше соответствующий интеграл.

Можно вычислить интеграл в явном виде, получится

$$J = \frac{8\pi}{(1+k^2)^2}$$

А из плотности конечных состояний оказывается, что

$$\rho \sim \sqrt{E}$$

В результате оказывается, что

$$\dot{W} = 2\pi \left( 16\pi \frac{e^2}{\omega^2 k^6} \cos^2 \psi \right) \frac{\sqrt{2E}}{8\pi^3} d\theta$$

Если растёт энергия кванта, то при больших значениях энергии энергия конечного состояния это приблизительно

$$\hbar\omega(E_k \gg E_a)$$

Следовательно,

$$\frac{k^2}{2} \simeq \omega$$

Значит у нас  $k^6$  превращается в  $\omega^3$  и перед этим ещё стоит множитель  $\omega^2$ . У нас получается множитель  $\omega^5$ . А в конце стоит  $\sqrt{2E}$ . У нас  $E \simeq \omega$ . В итоге у нас получается зависимость  $\omega^{4.5}$ . Скорость ионизации атома Водорода оказывается пропорциональна частоте ионизирующего фотона в степени -4.5.

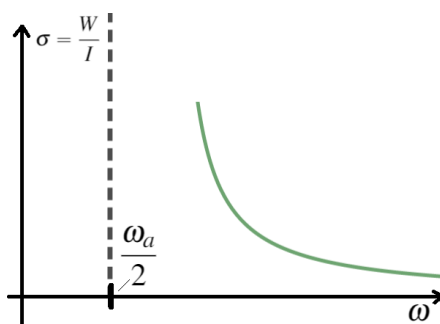


Рис. 18.6.

Наша теория годится только в том случае, когда конечная энергия много больше атомной. Но что такое атомная энергия? Это масштаб, построенный из  $e$ ,  $m$  и  $\hbar$ .

С другой стороны, вся теория, которые мы строили, основана на нерелятивистской механике. Значит у нас одновременно есть ещё условия

$$E_k \ll mc^2 \text{ (энергия покоя электрона)}$$

В своей погоне за простотой расчётов мы наложили ограничения, которые оставляют узкий доверительный диапазон. Тем не менее, всё-таки существует область, в которой найденная нами асимптотика является правильной.

Почему происходит такое убывание (как на рис. 18.6)? Плотность конечных состояний у нас растёт. Чем больше энергия фотон, тем больше энергия конечного электрона, тем больше места в фазовом пространстве доступно этому электрону. Но растёт плотность состояний довольно медленно, как корень из энергии. А вот главное содержится в поведении матричного элемента. Чем больше энергия, тем больше волновой вектор, тем быстрее осциллирует волновая функция, тем меньше интеграл, соответствующий матричному элементу перехода.

В общей конкуренции оказывается, что именно этот фактор (убывания матричного элемента с ростом энергии) определяет общую картину поведения. Чем больше энергия уходящей от системы частицы, тем меньше сечение соответствующей реакции.

Заметим, что у нас вошла сюда величина  $L$  (размер выдуманного «ящика», в который мы погрузили систему). Оказывается, что вычисленная нами скорость перехода по золотому правилу Ферми это абсурдная величина, потому что при  $L \rightarrow \infty$  мы получаем 0. А мы сказали, что нам нужны только данные, которые не зависят от  $L$ . Что делать?

## Поправка на сечение процесса. История решения задачи ионизации

У нас получилось хорошее выражение, но мы не можем ответить на вопрос «Как быстро произойдёт ионизация?»

Дело в том, что мы начали с ситуации, где у нас 1 электрон сидит в «ящике» известного размера  $L$ . Но на самом деле мы должны рассматривать задачу, в которой у нас на систему падает поток частиц с определённой интенсивностью. Мы отсчитываем число произошедших событий по отношению к плотности числа частиц, потому что наша решённая задача соответствует случаю: во всей Вселенной есть 1 атом Водорода, находящийся в основном состоянии, и где-то летит фотон с такой энергией. Как скоро произойдёт превращение? Ответ: никогда. Но как только мы говорим, что у нас есть атом и источник, который посылает фотоны, то задача меняется. Мы вычисляем поток фотонов, который равняется

$$J = \frac{I}{\hbar\omega}$$

Мы обращаем внимание, что интенсивность у нас пропорциональна  $\frac{1}{L^3}$ . Величина  $\dot{W}$  пропорциональна  $\frac{1}{L^3}$ , поскольку она пропорциональна квадрату модуля матричного элемента, а там у нас стоят множитель  $\frac{1}{L^3}$  под корнем.

Следовательно, хорошей величиной является сечение  $\sigma$ , которое равняется  $\frac{\dot{W}}{J}$  и который содержит числитель, пропорциональный  $\frac{1}{L^3}$ , знаменатель, пропорциональный  $\frac{1}{L^3}$ . В итоге  $\sigma \sim L^0$ . Мы выиграли.

Теперь грубая оценка может быть такая. Наши величины построены из атомных масштабов  $e$ ,  $m$  и  $\hbar$ . Если писать систему в атомной системе единиц, то эти все величины будут порядка 1. Величина  $g$  у нас

$$g = \frac{c\mathcal{E}^2}{8\pi\hbar\omega}$$

– это есть плотность потока энергии электромагнитного поля, делённая на величину энергии одного кванта. Содержит в себе величину  $c$  — скорость света. Только здесь и только в этом месте оказывается, что у нас присутствует скорость света, а всё остальное даётся атомными масштабами величин. Следовательно, оценка зависимости от параметров у нас оказывается такая:

$$\sigma \simeq \# \cdot \alpha \cdot a_0^2$$

где  $\#$  — какое-то число,  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  — постоянная тонкой структуры,  $a_0^2$  — атомный масштаб площади.

На первый взгляд кажется, что это хуже той интуитивной оценки сечения порядка  $a_0^2$ , которую мы набросали ранее. Но если аккуратно посчитать все интегралы со всеми числовыми коэффициентами, то окажется, что сечение на красной границе фотоэффекта будет выражаться этой формулой с константой 268. То есть на самом деле оценка  $\sigma \sim a_0^2$  годится, если у нас нет высоких требований к точности расчёта.

Цитата из учебника по физике за 11 класс «Оптика. Квантовая теория» Мякишева:

*«Все попытки объяснить явление фотоэффекта на основе законов электродинамики Максвелла, согласно которым свет — это электромагнитная волна, непрерывно распределённая в пространстве, оказались безрезультатными. Нельзя было понять, почему энергия фотоэлектронов определяется только частотой света и почему лишь при малой длине волны свет вырывает электроны.»*

*Объяснение фотоэффекта было дано в 1905 г. Эйнштейном, развившим идеи Планка о прерывистом испускании света. В экспериментальных законах фотоэффекта Эйнштейн увидел убедительное доказательство того, что свет имеет прерывистую структуру и поглощается отдельными порциями. Энергия  $E$  в каждой порции излучения в полном соответствии с гипотезой Планка пропорциональна частоте:  $E = \hbar\nu$ . »*

На самом деле в расчёте, которые мы только что провели, мы сделали то, что школьный учебник объявляет невозможным. Мы дали объяснение фотоэффекта, используя описание излучения классической электромагнитной волной определённой амплитуды, частоты, с определённой зависимостью от времени, которая ни на какие дискретные порции у нас не делилась. Вопрос, который Мякишев объявил недоступным классической теории, у нас получает ответ: энергия фотоэлектронов определяется только частотой света потому, что переходы под действием гармонического возмущения у нас происходят обязательно с уровня с энергией  $E_n$  на резонансный уровень с энергией

$$E_k = E_n + \hbar\omega$$

Это свойство у нас заложено в наших уравнениях Дирака для амплитуд, когда мы видим там, что разность энергий начального и конечного состояния выступает как частота переходов между этими двумя уровнями.

Мы показали, как работает наша схема золотого правила Ферми для оценки сечений в одной из важнейших задач — задачи о фотоионизации. Мы вывели здесь отрицательный момент, связанный с тем, что надо тщательно огораживать величины, присущие эксперименту, от тех, которые мы придумали и включили в теорию. Очень важное соображение, которое говорит, что чем выше частота, тем меньше сечение процесса, потому что высоко энергичные частицы порождают очень маленькие матричные элементы.

## Задача о монохроматическом поле

Если мы имеем плотную группу состояний дискретного спектра (рис. 18.7.a) или блок состояний непрерывного спектра (рис. 18.7.b) и монохроматическое поле  $\cos(\omega t)$ , у нас получается

$$\dot{W} \simeq const = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho(E)$$

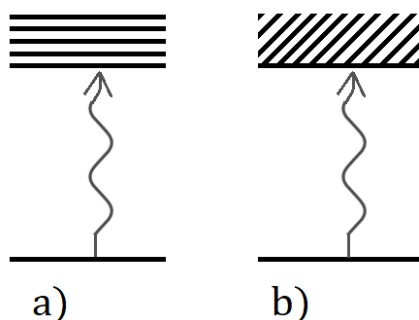


Рис. 18.7.

Мы должны следить за тем, чтобы у нас конечный спектр мог представляться как группа из многих состояний. Если у нас система устроена просто, если в ней есть одно

начальное и одно конечное состояние и определённая частота, то мы возвращаемся к задаче, которая нам говорит, что

$$a_k(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt'$$

Если есть много компонент, близких к резонансу, то система с почти постоянной скоростью уходит из начального состояния. Вообще, можно вспомнить, что перед нами всего-навсего теория возмущений первого порядка, и захотеть его уточнить. Это очень громоздко и, кроме того, сложно в интерпретации.

Но есть ещё одна задача, которую нельзя упускать. Задача такая: если у нас есть очевидно дискретный спектр и всего 2 уровня, начальный и конечный, и если есть набор спектральных компонент, если у нас поле, действующее на систему, является широкополосным, то в этом случае мы можем рассуждать совершенно так же. Как мы сообразили, что  $\dot{W}$  — константа?

Мы сделали 2 расчёта. Мы сказали, что при точном резонансе, у нас зависимость вероятности пропорциональна  $t^2$ , а во-вторых число компонент, находящихся в резонансе, это число компонент, у которых  $\Delta t$  это величина маленькая (допустим, не превосходящая 1). Число резонансных компонент убывает, как  $\frac{1}{t}$ . Следовательно, полная вероятность перейти во все резонансные состояния пропорциональна  $t$ . Скорость перехода от  $t$  не зависит. Тогда

$$\dot{W} \simeq \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{nk}|^2 S(-\omega_{kn}),$$

где  $S$  — спектральная мощность в частотной шкале.

Записанная формула для  $\dot{W}$  тоже называется *золотым правилом Ферми*.

## Лекция 19 Приближение вращающегося поля

### Задача о переходах в группу близких состояний дискретного спектра под воздействием гармонического поля

В прошлый раз, рассматривая теорию переходов, мы отметили, что две задачи: задача о переходах в группу близких состояний дискретного спектра или, что эквивалентно, в группу состояний непрерывного спектра под воздействием гармонического поля с частотой  $\omega$  (см. рис. 19.1) и родственная ей задача о переходе между двумя уровнями дискретного спектра под воздействием широкополосного излучения, в спектре которого присутствуют частоты, включающие в себя частоту  $\omega_{kn}$  (рис. 19.2).

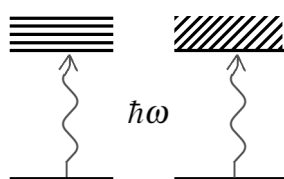


Рис. 19.1.

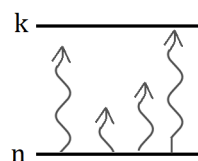


Рис. 19.2.

Обе эти ситуации описываются формулой, известной как *золотое правило Ферми*, которая пишется в разных формулах. Первая, для монохроматического поля

$$\dot{W} = \frac{2}{\pi} |V_{nk}|^2 \rho(E_k)$$

Скорость перехода в данном случае пропорциональна квадрату матричного элемента перехода между состояниями с энергией  $\omega$ , где  $\omega$  — частота внешнего поля.

Вторая формула

$$\dot{W} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{nk}|^2 S(\omega_{kn})$$

где  $V_{nk}$  — матричный элемент возмущения для перехода из начального в конечное состояние,  $S$  — форм-фактор спектра мощности, нормированный так, что интеграл

$$\int S(\omega) d\omega = 1$$

Для золотого правила Ферми в первой форме мы сделали какие-то числовые оценки. В частности, мы убедились, что если речь идёт о переходе в непрерывный спектр под воздействием электромагнитного поля с частотой достаточно высокой, чтобы такой переход мог произойти в реальности, то оказывается, что это эквивалентно допущению о том, что сечение такой реакции, сечение однофотонной ионизации, будет примерно равно  $a_0^2$ , где  $a_0$  — боровский радиус. Окажется, что это будет формула, содержащая постоянную тонкой структуры и большую числовую константу. Если требований к точности особых нет, то можно оба два фактора выбросить и запомнить простое правило: если у фотона хватает энергии, чтобы оторвать электрон, он делает это с вероятностью 1, попав в поперечник атома. Нет никаких скрытых

пружин, степеней свободы и т.д., которые могли бы преобразовать внешний фотон во что-то, неспособное действовать.

Есть задачи, для которых мы «не созрели». Например, каково будет сечение процесса, в котором фотон оторвал электрон, а после этого электрон мгновенно вернулся на своё прежнее место в атоме и испустил второй фотон. При взгляде издали, это будет процесс рассеяния высокочастотного света на атоме. Характерной деталью является то, что мы привыкли рассматривать процесс рассеяния, который не разрушает финитности движения системы. Электрон прицеплен на пружине, мы её трясём, у неё конечная амплитуда колебаний. А здесь ситуация такая: у фотона достаточно энергии, чтобы вырвать электрон, но это неважно, потому что он может вернуться и всю энергию отдать.

Пойдём дальше.  $\dot{W}$  для второго случая золотого правила Ферми. Нужно что-то сделать, для того чтобы получился числовой материал. Вспоминая всю историю квантовой теории, мы возвращаемся в самое начало и вспоминаем, что у нас была модель излучения абсолютно чёрного тела при заданной температуре, равновесного излучения, которое описывается формулой Планка. Ценность этой формулы заключалась в том, что она содержит один единственный параметр — температуру — и применима ко всем телам (с оговорками, потому что дискретный спектр оставляет свои следы в спектре излучения). Спектр мощности для планковского излучения

$$S(\omega) = \frac{15}{2\pi^4} \frac{\omega^3}{\omega_T^4} \left( e^{-\frac{\omega}{\omega_T}} - 1 \right)^{-1}, \quad \text{где } \omega_T = 7.6 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$$

Откуда взять  $V$ ? После того, как мы так нормировали спектр мощности,  $V$  у нас представляет собой матричный элемент в квадрате, рассчитанный для амплитуды поля, взятой в соответствии с имеющимся потоком энергии излучения. Плотность потока энергии излучения

$$I = \frac{c\mathcal{E}^2}{8\pi}$$

Мы можем  $I$  взять из эксперимента и по этой формуле вычислить  $E_{eff}$ , тогда соответственно матричный элемент

$$V_{nk} = \vec{d}_{nk} \cdot \mathcal{E}$$

(где  $\vec{d}$  — дипольный матричный элемент).

Возьмём солнце. Это важнейшая величина, которую используют геофизики. Это средняя плотность потока излучения от солнца в вакууме на расстоянии от солнца, равном среднему расстоянию Земли. Орбита эллиптическая, поток бывает то больше, то меньше, погрешности не велики. Но лучше заменить орбиту средней окружностью.

Получается величина порядка 1350 Ватт на квадратный метр или  $1.3 \cdot 10^6 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{с}}$ .

При аккуратном расчёте получается, что

$$V_{nk} = 8.53 \cdot 10^{-20}$$



Тогда  $\Omega = 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . В итоге выходит, что  $\dot{W} \sim 1 \text{ с}^{-1}$ . Если делать расчёты аккуратно, то

$$\dot{W} \simeq 5.7 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Что эти формулы означают? Если мы возьмём атом, у которого частота перехода лежит в красной области спектра, и подвергнем этот атом воздействию солнечного света (со всеми оговорками), то мы обнаружим, что система будет совершать переходы с нижнего уровня на верхний и через время порядка нескольких секунд у нас должны выравняться населённости нижнего и верхнего состояний. Это будет означать, что система придёт в равновесие с электромагнитным полем и в дальнейшем не будет поглощать, а будет поглощать и вынужденно излучать одинаковое количество энергии, или одинаковое число квантов.

Для нас это существенный результат, потому что мы видели, что характерная скорость перехода, которую у нас вызывал источник монохроматического излучения, которую мы считали по таким формулам, оказывалась гораздо больше.

Теперь сложим всё вместе. Если у нас есть атом, который внешним полем переводится из нижнего состояния в верхнее с такой скоростью, а мы знаем, что если этот атом находится в верхнем состоянии и предоставлен сам себе, то он переходит вниз со скоростью порядка  $10^7 \text{ с}^{-1}$ , то наша модель ни для чего не годится. Оказывается, что с точки зрения атома присутствие солнечного света почти ни на что не влияет. Скорость переходов, которые вызывает солнечный свет, на 7 порядков меньше, чем скорость переходов, которая присуща атому самому по себе.

Это очень важные опорные точки, которые служат как система координат для всех процессов, происходящих в простых квантовых системах под воздействием простых типов излучения.

Когда мы обсуждали золотое правило Ферми, у нас было 3 момента. Мы заметили, что на малых временах эта формула несправедлива, закон распада является квадратичным. Отсюда у нас вырос квантовый эффект Зенона, то есть возможность повлиять на скорость распада применением быстро следующих друг за другом операций измерения квантовых характеристик системы. Время, в течение которого возможна фиксация таких состояний, оказывается много меньше чем время характерного распада. Затем идёт фаза, где у нас по теории возмущений был линейный распад. Если учесть, что убывает населённость, то получается экспоненциальный распад. На очень больших временах у нас начинает играть роль так называемое *время Гейзенберга* и закон распада ещё раз меняется.

Здравый смысл говорит, что здесь (на рис. 19.2) тоже должно быть две стадии. В начале распад должен быть квадратичный, а потом переходит в экспоненту с данной скоростью. Когда и как он происходит? Мы нарисовали широкополосный спектр. Мы можем вспомнить взятые из классической электродинамики или взятые из теории колебаний полупарадоксы, полунепригодности. Поскольку у нас эксперимент всегда занимает конечное время, это означает, что спектр излучения, испущенного нашей установкой, является всегда широкополосным. У него конечная ширина, которая не

может быть меньше, чем  $\frac{1}{t}$ , где  $t$  — время от включения до выключения сигналов. Это значит, что как бы мы не старались, мы не можем создать абсолютно монохроматическое излучение. Мы можем себя обмануть и сказать, что до момента 0 у нас ничего не было, а потом с момента 0 пошёл косинус. Но видно было из наших формул в теории возмущений, что в таком случае возникает вероятность перехода, которая очень чувствительна к расстройке, но которая не обращается в 0, если частота воздействия отстроена от частоты перехода.

Вернёмся к нашей поставленной задаче. Для чисто монохроматического поля мы видели, что скорость перехода пропорциональна  $t$ . Вероятность перехода пропорциональна  $t^2$ . Вопрос: когда произойдёт смена одного режима другим?

Мы можем ответить на этот вопрос с помощью обычной теории возмущений, в которую внесён один кусок из теории шумовых процессов: когда хотят сказать, что излучение широкополосно, почти всегда имеют в виду его некогерентный шумовой характер, а простейшая модель шумовых процессов это стационарный шум с известной корреляционной функцией. Это означает, что нам известны для процесса  $x(t)$ , его среднее по времени значение  $\overline{x(t)}$ , которое почти всегда равно 0, и автокорреляционная функция процесса. Утверждение состоит в том, что если мы возьмём значение  $x$  в момент  $t$ , помножим его на  $x$  в момент  $t + \tau$  и возьмём это в разные точки времени и найдём среднее арифметическое, то у нас получится одна и та же функция

$$B_x(\tau) = \overline{x(t)x(t + \tau)},$$

которая типично убывает на больших временах. Для удобства арифметики её обычно считают экспоненциальной, пишут

$$B = be^{-\nu|\tau|}$$

Теперь мы вспоминаем, что когда мы вычисляем вероятность перехода, она у нас пропорциональна  $|a(t)|^2$ . Следовательно, мы можем интеграл расписать как 2 разных интеграла от  $t$  и от  $t'$  и ввести переменную  $\tau$  как разность между моментами времени. Тогда у нас получатся некие интегральные преобразования от корреляционной функции. Конечно так и должно быть, поскольку высокая теория говорит, что эта величина представляет собой Фурье образ от автокорреляционной функции, то есть они и должны быть связаны интегральным преобразованием.

В результате оказывается, что

$$\dot{W} = \frac{|V_{nk}|^2}{\hbar^2} \cdot J, \text{ где } J:$$

$$J = 2 \int_0^t e^{-\nu t'} \int_0^{t'} e^{-\nu t''} dt' dt''$$

Тогда, возвращаясь к предыдущему уравнению, получаем:

$$\dot{W} = \frac{|V_{nk}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{2}{\nu^2} (\nu t + e^{-\nu t})$$

Читаем эту формулу: если  $\nu$  есть скорость затухания корреляций процесса излучения или есть ширина спектра излучения, если время меньше чем время затухания корреляции, значит  $\nu t \ll 1$ . Раскладываем экспоненту, получаем  $J \sim t^2$ . Вспоминая, что

$$\frac{|V_{nk}|^2}{\hbar^2} = \Omega^2 - (\text{частота Раби}),$$

получаем

$$W = \Omega^2 t^2$$

Мы это уже видели. Когда делали теорию возмущений, мы убедились, что вероятность перехода по воздействию резонансного излучения растёт пропорционально  $t^2$ , коэффициент пропорциональности — квадрат частоты Раби. Пока  $\nu t$  мало в сравнении с 1, наш шумовой процесс не отличим от гармонического процесса. Мы можем придумать поле с очень узким спектром излучения, ответ будет такой: пока не наступит тот момент времени, на котором нашу линию можно реально измерить по ширине, когда спектр будет определяться свойствами нашего источника, а не продолжительностью того участка времени, на котором мы вели измерения, у нас источник будет не отличим от монохроматического и формулы будут такими же, как для монохроматического.

Вторая половина ясна. Если  $\nu t$  много больше 1, если мы прождали большое время, успели понять, что спектр у нас шумовой, то в нашей форме вот эта экспонента исчезает, 1 пренебрежимо мала, вероятность перехода пропорциональна  $\frac{2t}{\nu}$ , то оказывается, что

$$\dot{W} \simeq \frac{\Omega^2}{\nu}$$

Это и есть выражение для спектральной плотности.

Мы научились решать задачи о переходах в следующих случаях. Во-первых, если внешнее поле нам известно как заданное и слабо в том смысле, что частота Раби поделённая на расстройку много меньше 1, то у нас работает теория возмущений, мы работали в первом порядке, получили много интересных вещей, например, квадратичный рост в случае резонанс или петли в случае отклонения от резонанса. Если мы решали задачу о переходах в плотный дискретный или непрерывный спектры в монохроматическом поле, то для суммарной скорости мы получили выражение с константой.

## Задача о переходах между уровнями в гармоническом поле

Теперь вопрос такой. А что будет, если у нас будет 2 уровня дискретного спектра и источник гармонического излучения, при этом условие  $\frac{\Omega}{\Delta} \ll 1$  уже не будет применимо. Это третий тип процессов, с которыми надо разобраться.

Основная идея такая. Делаются 2 упрощения.

Упрощение первое состоит в том, что вместо системы уравнений Дирака, которые учитывали связанные поведения амплитуд всех имеющихся состояний, не только

всех состояний дискретного спектра, но и всех состояний непрерывного спектра, то есть это громоздкая система уравнений, в которую так же должны входить матричные элементы операторов, неудобные для расчётов. Поскольку мы видели в рамках теории возмущений, что чем больше параметр  $\frac{\Omega}{\Delta}$ , параметр, который контролирует применимость теории возмущений, тем больше соответствующая амплитуда уровня, который мы заселяем. Следовательно, если мы захотим упростить задачу, то мы можем начать с того, что объявим, что все амплитуды остальных состояний равны 0, а эволюция описывается только двумя амплитудами  $a_1$  и  $a_2$ .

Уровней в системе только 2. Система называется *двухуровневой*. Двухуровневая система предполагает, что есть 2 уровня энергии. А на самом деле мы знаем, что эти уровни энергии могут быть вырожденными. Их всё равно останется 2 (например, частица в центральном поле, нижний уровень не вырожден, а следующий уровень с моментом 1 вырожден трёхкратно, причём абсолютно точно). Значит, надо бы говорить не двухуровневая, а «двухсостоянная» система. Но ничего не поделаешь. Надо понимать, что она работает только тогда, когда на обоих уровнях кратность вырождения равна 1.

Дальше берётся система уравнений Дирака и из суммы из правой части системы стираются все слагаемые, кроме одного единственного, для которого  $k = 1$  и  $m = 2$ ,  $k = 2$  и  $m = 1$ . Получается, что от всей бесконечной системы нам остаются только 2 уравнения.

Пусть одна амплитуда будет  $a$ , а другая —  $b$ . Теперь мы вспомним, что нам интереснее всего гармоническое поле, тогда у нас будет

$$i\hbar \frac{db}{dt} = \frac{a}{2} \left( V e^{i(\omega_2 + \omega)t} + V^* e^{i(\omega_2 - \omega)t} \right)$$

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{b}{2} \left( V e^{-i(\omega_2 - \omega)t} + V^* e^{-i(\omega_2 + \omega)t} \right)$$

Перед нами точная система уравнений, в которой сделано единственное приближение — выброшены амплитуды всех состояний кроме двух нас интересующих. Меньшее оставить уже нельзя. Одноуровневая система нам попала один раз в жизни когда мы разбирали функцию Грина задачи о движении электрона между несколькими узлами в случае, когда «несколько» это был один единственный узел, и тогда мы сказали, что больше такая простота нам не встретится.

Перед нами простейшая система, которая позволяет разобраться в динамике будь то нерезонансного, будь то резонансного воздействия на квантовую систему. Плохие новости начинаются с того, что с точки зрения математики или теории колебаний эта система невероятно сложна.

Первое. Амплитуды  $a$  и  $b$  комплексные. У них есть действительные и мнимые части. Если мы захотим переписать эту систему по стандарту теории колебаний так, чтобы у нас была система обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, то их будет 4. У нас здесь присутствует нестационарное поведение коэффициентов. Если разобраться,  $\omega_2$  — частота перехода, которую мы можем взять 1. Но

$\omega$  — частота внешнего поля, которую мы настраиваем как захотим. Итого у нас 2 в общем случае несоизмеримые частоты, следовательно наша задача на языке теории колебаний формулируется так: эта теория о системе с 4 динамическими переменными и параметрическим воздействием, которое является двухчастотным квазипериодическим (меняя амплитуды с двумя разными частотами, можно получить совершенно произвольную структуру). Пытаться решать данную систему в надежде получить явное аналитическое решение не стоит.

Фиксируем ситуацию. Мы упростили модель до предела, но, сделав перевод с языка квантовой теории на язык теории колебаний, мы почувствовали, что даже в этом виде простейшая модель не даст нам хорошего аналитического решения. Нужно что-то ещё.

## Приближение вращающегося поля

Второй трюк таков. Когда мы смотрим на эти уравнения, мы понимаем, что раз в правой части стоит заданная функция, а в левой производная, то надо их интегрировать. Допустим на секунду, что  $a$  и  $b$  меняются так медленно, что мы можем их считать константами, а интегрировать будем экспоненты. При интегрировании в знаменатель перейдут члены  $\omega_{2_1} + \omega$  и  $\omega_{2_1} - \omega$ . По традиции,  $\omega_{2_1}$  это положительная величина. Теперь мы вспоминаем то, что видели в теории возмущений: если частота  $\omega$  близка к частоте перехода, то нам приходится делить на маленькую величину и интегралы

$$\int V^* e^{i(\omega_{2_1} - \omega)t} dt \quad u \int V e^{-i(\omega_{2_1} - \omega)t} dt$$

становятся большими, а интегралы

$$\int V e^{i(\omega_{2_1} + \omega)t} dt \quad u \int V^* e^{-i(\omega_{2_1} + \omega)t} dt$$

— маленькими. Следовательно, мы можем вычеркнуть из наших уравнений движений члены, интегралы от которых малы.

**Определение 19.1.** *Хорошие новости состоят в том, что у нас сразу же квазипериодическое воздействие на систему становится просто периодическим. Такое действие совершается очень часто в теории двухуровневых систем. Такое преобразование называется **приближением вращающегося поля**.*

В историческом аспекте всё правильно. К такому приближению мы приходим, если рассматривается задача о поведении магнитного момента частицы со спином  $\frac{1}{2}$  в постоянном однородном магнитном поле и магнитном поле поперечном, которое вращается в плоскости, ортогональной постоянному полю, с постоянной скоростью — с частотой  $\omega$ . Оказывается, что в этом случае в системе уравнений присутствуют только члены с разностными частотами.

Как только мы сделали эти 2 шага, сократили систему до двухуровневой и выбрали приближение вращающегося поля, система уравнений становится простой и красивой.

$$i \frac{da}{dt} = b \cdot \frac{\Omega}{2} e^{-i\Delta t}$$

$$i \frac{db}{dt} = a \cdot \frac{\Omega^*}{2} e^{i\Delta t}$$

Первое впечатление, что выигрыш сравнительно небольшой, эти величины всё ещё комплексные, упростилась только временная зависимость. Но хорошие новости продолжаются. Если мы сделаем некоторые преобразования, то получится уравнение с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d^2 b}{dt^2} - i\Delta \frac{db}{dt} + \frac{|\Omega|^2}{4} b = 0$$

Такие выигрыши редко встречаются в динамической теории. В качестве обоснования мы привели такие манипуляционные соображения. Можно было подойти по-другому и сказать, что если расстройка  $\Delta$  мала по сравнению с частотами  $\omega_{21}$  и  $\omega$ , то мы можем усреднить систему по малым интервалам времени и тогда у нас быстро осциллирующие экспоненты исчезнут.

С обоснованием всё достаточно надёжно сделано, потому что есть 3 способ. Можно взять и наложить на график, который последует из нашего уравнения, результат численного решения полной системы, в которой переход к вращающемуся полю не сделан. Мы увидим, что эти решения действительно близки, если выполняется требование

$$\beta_+ = \frac{\Omega}{\omega_{21}} \ll 1$$

Что бы это значило?

Если мы берём оптический диапазон, то величина  $\omega_{21}$  у нас на уровне  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Сейчас найдём границу, где  $\beta_+ = 1$ . Значит, частота Раби у нас должна быть на уровне  $10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Частота Раби есть  $\Omega = \frac{d\mathcal{E}}{\hbar}$ . Тогда выражаем  $\mathcal{E} = 10^6 \text{ Гс}$ . Соответствующая интенсивность

$$I = \frac{c\mathcal{E}^2}{8\pi} \simeq 10^{21} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \simeq 10^{14} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$$

Часто на практике берутся интенсивности порядка  $1 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ , на 14 порядков меньше полученного нами значения. Оказывается, что приближение вращающегося поля это очень щедрое приближение, которое оставляет огромный диапазон.

Теперь экскурс на позиции динамической теории. Объём выигрыша представить невозможно. Мы начинали с системы неавтономной, квазипериодической, с 4 динамическими переменными. В переводе на простые, наши нынешние уравнения это автономная система, у которой 2 динамических переменных.

В результате у нас получается: если мы рассматриваем задачу, в которой в начале всё находилось внизу, то

$$b(t) = i \frac{|\Omega|}{\Omega_+} e^{i \frac{\Delta}{2} \sin \frac{\Omega_+}{2} t}$$

где  $\Omega_+ = \sqrt{|\Omega|^2 + \Delta^2}$ . Конечный результат:

$$W_b(t) = \frac{|\Omega|^2}{\Omega_+^2} \sin^2 \frac{\Omega_+}{2} t$$

Это говорит нам о том, что если на двухуровневую систему действует гармоническое поле, которое ограничено по своим параметрам одним условием — условием малости величины  $\beta_+$ , то с высокой точностью зависимость вероятности найти систему в возбуждённом состоянии от времени даётся формулой  $W_b(t)$ , которая словами может быть изложена так: есть 2 фактора, один из которых определяет амплитуду осцилляций, причём эта амплитуда достигает максимума, равного 1, только в случае точного резонанса, когда  $\Delta = 0$  (рис. 19.3, зелёная линия). Когда  $\Delta \neq 0$ , будет вести себя так, как синяя линия на рис. 19.3.

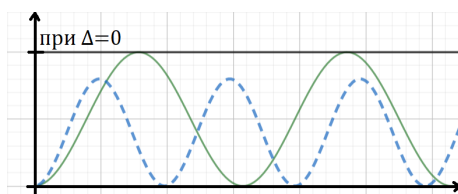


Рис. 19.3.

Чем ближе к резонансу, тем больше амплитуда осцилляций и тем меньше частота осцилляций. И наоборот.

В каком диапазоне можно доверять нашим уравнениям? Откатываемся назад и мы видим, что если мы возьмём вместо сверхмощного источника излучения какой-то более умеренный, то у нас скорость перехода в системе уменьшится. Мы можем пользоваться нашей системой уравнений только до тех пор, пока эта скорость будет велика по сравнению с тем процессом, которого мы не учли в нашей модели. А это процесс спонтанного излучения. В нашей модели если мы выключили внешнее поле, то система останется в том состоянии, в котором она находится. Это стационарная система, которая находится в суперпозиции двух стационарных состояний. Квадрат модуля амплитуды состояния в этом случае константа. Поместили систему в нижнее или верхнее состояние и она будет жить бесконечно долго. Это удобно математически, но неверно физически.

Мы много раз пользовались оценкой, которая говорит, что  $\Gamma \sim \frac{d^2 \omega^3}{\hbar c^3} \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$  в оптическом диапазоне. С чем мы её должны сравнить? С  $\Omega$ . У нас  $\Omega \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Ну и снова  $\frac{d\mathcal{E}}{\hbar} \sim 10^7$ , тогда  $\mathcal{E} \sim 10^{-2}$ . Тогда интенсивность

$$I \simeq 10^5 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \simeq 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$$



Оказывается, что диапазон, в котором можно пользоваться нашими уравнениями, простирается от интенсивности в  $10^{14} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$  до  $10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ . 16 порядков по интенсивности. Оказывается, что картина взаимодействия резонансного излучения с атомом в оптическом диапазоне оказывается равнодушной к обстоятельствам, оказывается исчерпывающе описываемой нашим двукратно упрощённым набором уравнений для амплитуд в очень большом диапазоне.

Главное понимать, что сделанные нами приближения, с одной стороны, достижимы в эксперименте, а с другой стороны все простые задачи востребованы в самых различных углах физики.

**Пример 19.1.** *Модель взаимодействия с монохроматическим электромагнитным полем возникла в начале как чисто умозрительная, потому что где измерялись оптические эффекты в квантовой теории о влиянии постоянных полей магнитного электрического поля? В видимом диапазоне. В видимом диапазоне можно было создать излучение, а дальше мы уже знаем, что ширина часто оказывалась связанной с доплеровским уширением, это что-то на уровне  $10^{10}$  обратных секунд. Через наносекунду оптический сигнал утрачивал свою когерентность и проверить эту резонансную картинку никто не мог и не хотел.*

Основная теория, показанная ранее, была построена Раби в 1937 году в связи с задачей о поведении ядерного спина в магнитном поле, поперечные компоненты которого зависят от времени по гармоническому закону.

Мы часто называли частоту, которая равна матричному элементу делённому на постоянную Планка, частотой Раби. Сам термин появился на удивление поздно. Раби был первым, кто решил задачу об эволюции двухуровневой системы в переменном поле, первым, кто реализовал экспериментально эту схему и по величине периодов измерил величину магнитного момента. Получил самую надёжную форму признания своих заслуг Раби смог только в 1969 году. А нобелевскую премию в 1944 году с формулировкой «за его резонансный метод регистрации магнитных свойств атомных ядер». Сама техника решения уравнений для двухуровневой системы сегодня, на самом деле, ни для чего не нужна.

Вообще, почему уровней осталось только 2? Потому что у нас есть частота перехода, которая одна единственная и находится в резонансе с вот этой частотой. Мы понимаем, что процесс передачи амплитуды на какой-то уровень, который лежит далеко от резонанса, неэффективен, его можно выбросить. Во всех случаях, кроме одного. Если окажется, что у нас частоты перехода между первым и вторым уровнями и между вторым и третьим уровнями одинаковы. Есть ли у нас такие модели? Ответ: да, есть, и таких 2.

Как называется система, энергетический спектр которой эквидистантный? Гармонический осциллятор. Какие модели у нас описывают гармонический осциллятор? Какая физика может быть описана с помощью этой модели? Первое, что чаще всего используется по аналогии с классической механикой, это модель малых колебаний. В



частности, оказывается, что молекулы (в том числе многоатомные молекулы) достаточно классичны, чтобы нижние уровни хорошо описывались моделями гармонического осциллятора. Система преобразуется к виду суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов с разными частотами. Получается справедливое утверждение, что частота не меняется при переходе от одного уровня к следующему.

Второй пример. Само утверждение, что частота одинакова, означает что у системы частота её периодического гармонического движения не меняется в зависимости от начальных условий. В каких случаях достигается такое поведение? Частицы, движущиеся в магнитном поле.

С какой задачи начиналась квантовая теория? С задачи о свойствах излучения, запертого в резонаторе. Оказалось, что можно преобразовать уравнение движения, представить энергию электромагнитного поля как сумму энергий гармонических осцилляторов. А гармоничность связана с тем, что частота электромагнитной волны не зависит от её амплитуды. Уравнения Максвелла линейны.

Все 3 задачи вполне достойны для того, чтобы их внимательно изучать.

Пусть у нас есть гармонический осциллятор и мы на него действуем переменным электромагнитным полем. Система будет, понятное дело, совершать переходы. Нам надо описать эту систему и, по-видимому, надо что-то изобрести, потому что нас интересует в первую очередь резонансный случай. Конечно, все наши расчёты показывают, что чем ближе к резонансу, тем сильнее система откликается на возмущения, которые к ней приложили. Второе. Мы не можем укоротить систему, потому что мы понимаем, что у нас все уровни эквидистантные. Если системы перешла с 1 уровня на 2, то ей не легче и не труднее перейти с 3 на 4 и т.д. Они все в резонансе. Третье. Мы можем полученным решением описывать задачу о том, как мы внешний источником будем формировать моду электромагнитного поля.

## Когерентные состояния

Встречается очень важная концепция, которую упускать нельзя. Эта концепция *когерентного состояния*.

Начнём сначала.  $\hat{H}$  для гармонического осциллятора у нас это

$$\frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{q}^2}{2},$$

где у нас масса частицы, постоянная Планка и частота равны 1. Мы можем так же записать, что это есть

$$\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2},$$

где  $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$ .

$$\begin{aligned} \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ \hat{a}^+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle \end{aligned}$$

Это базис. Теперь определение.

**Определение 19.2.** Если  $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$  и  $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$  (нормированное выражение для собственного вектора оператора уничтожения и нормируемый квадрат модуля скалярного произведения вектора  $\alpha$  на себя равен 1), то это говорит нам о том, что  $\alpha$  — когерентное состояние.

Что есть когерентное состояние и как его можно представить? Ответ всегда один и тот же. Мы берём наш базис стационарных состояний и раскладываем наш вектор на сумму коэффициентов:

$$|\alpha\rangle = \sum_n b_n |n\rangle$$

Наша задача: найти, чем равны коэффициенты  $b_n$ , затем ответить на вопрос: при чём здесь когерентное состояние? Наконец, нам надо ответить на поставленный вопрос: каковы вероятности возбуждения гармонического осциллятора с заданным резонансным полем?

## Лекция 20 Задача о гармоническом осцилляторе

### Когерентные состояния

В прошлый раз мы перешли к последнему разделу теории переходов, а именно мы начали рассмотрение задачи о том, как изменяются амплитуды в системе с эквидистантным энергетическим спектром в модели гармонического осциллятора.

Напомним, что у нас была рассмотрена противоположная модель — модель двухуровневой системы, где считалось, что при приближении частоты внешнего частоты к частоте перехода  $\omega_1$  возникает один единственный резонанс. В этом случае для того, чтобы описать эволюцию системы, достаточно было решить 2 уравнения из подсистемы Дирака. Уравнения для амплитуд верхнего и нижнего уровней. Оказывается, что даже в этом случае необходимо упрощение. Это упрощение состоит в пренебрежении членами с быстро меняющейся фазой, а после такого упрощения появляется ясная картина, которая говорит, что система будет совершать переход из начального состояния в конечного и, достигнув этого конечного, она будет возвращаться в начальное состояние.

Теоретически были описаны ещё в 30-е годы 20 века, экспериментально были реализованы на системах ядерных спинов в конце 30-х годов, а во второй половине 20 века очень широко распространились, в частности благодаря созданию когерентных источников электромагнитного поля видимого диапазона (лазера). Такие модели стали описывать процессы взаимодействия атомов с излучением, достаточно сильным.

Вернёмся к тому, на чём мы остановились. Если речь идёт о системе типа гармонического осциллятора, о системе, в которой расстояние между любыми парами соседних уровней одинаковы, то мы находимся в определённом смысле в совершенно противоположном углу пространства моделей. Если мы обеспечили выбором частоты внешнего поля одно резонансное соотношение, то одновременно с ним у нас будет получено бесконечно много резонансов, охватывающих всю систему.

На первый взгляд мы можем подойти к решению этой системы «в лоб», используя явную форму уравнений Дирака. Однако в этом случае мы должны будем полагаться на численное решение системы и не останется понятным её качественное поведение, а между тем оно может быть выражено достаточно компактно, если использовать концепцию когерентных состояний. Последними формулами, написанными на прошлой лекции, и были формулы, относящиеся к когерентным состояниям, которые определялись так следующим образом.

**Определение 20.1.** Если у нас есть гармонический осциллятор, гамильтониан которого имеет вид

$$\hat{H} = \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

то когерентным состоянием  $\alpha$  называется собственное состояние оператора уничтожения, соответствующего собственному значению  $\alpha$ , где  $\alpha$  — комплексное число ( $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ ).

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

90% времени мы в квантовой механике работаем с эрмитовыми операторами, о которых собственное значение действительно. Мы должны помнить, что эта преференция связана с тем, что именно такие операторы описывают наблюдаемые величины. А наблюдаемые должны быть действительными хотя бы потому, что в результате измерения происходит редукция одной единственной величины — той, которая подвергается измерению.

Что касается величины  $\alpha$ , то она может быть связана своей действительной и мнимой частями со средними значениями координаты и импульса в данном состоянии. Ответ на вопрос «Может ли быть измерено значение  $\alpha$ ?» положительный, но с оговоркой. Так же, как мы можем считать положительным известное значение дисперсии. Для его измерения надо просто провести много повторных актов. так же и здесь. Для измерения  $\alpha$  надо провести много повторных актов измерения координаты, собрать их в таблицу, импульса, а потом по их среднему значению пересчитать  $\alpha'$  и  $\alpha''$ .

Дополнительное условие состоит в том, что состояние нормируется так, чтобы скалярное произведение само на себя равнялось  $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ . Что это за состояние? Мы можем представить состояние  $\alpha$  как сумму состояний с определённым числом  $n$  (числом фотонов или квантов) с коэффициентом  $c_n$ :

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$$

Как определить коэффициенты  $c_n$ ? Подставить в единственное имеющееся у нас уравнение из определения. С одной стороны, под воздействием оператора  $\hat{a}$  на  $\alpha$ , у нас получится тот же вектор  $\alpha$ , умноженный на число  $\alpha$ :

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle = \alpha \sum_n c_n |n\rangle$$

А с другой стороны, сумма  $c_n \hat{a}|n\rangle$ , получится

$$\sum_n c_n \hat{a}|n\rangle = \sum_n c_n \sqrt{n} |n-1\rangle$$

Мы можем сделать такую вещь: сдвинуть на единицу индексы. Нам проще приравнять коэффициенты при  $n$ -м и  $n$ -м состояниями. Тогда запишем сумму как

$$\sum_n c_{n+1} \sqrt{n+1} |n\rangle$$

Теперь приравниваем коэффициенты при  $n$ -м члене в обеих формулах, получим рекуррентную формулу:

$$c_{n+1} = c_n \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}$$

Большая часть преобразований сделана. Нам нужно свернуть это выражение. Мы можем сделать произвольный выбор  $c_0$ , тогда у нас получится

$$c_1 = c_0 \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{1}}, c_2 = c_0 \frac{\alpha^2}{\sqrt{1 \cdot 2}}, \dots, c_n = c_0 \cdot \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}$$

Величина коэффициента  $c_n$  и  $c_0$  определяется условием нормировки. Если мы суммируем квадраты модулей всех коэффициентов:

$$\sum_n |c_0|^2 \frac{|\alpha^n|^2}{n!} = |c_0|^2 \cdot e^{|\alpha|^2} = 1 \Rightarrow c_0 = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}}$$

Знак модуля у  $c_0$  убивает действия любой фазовой структуры вида  $e^{i\phi}$ . Можно это учесть, записав в экспоненте  $+i\phi$ , но эта величина не имеет никакого физического смысла, она выбирается произвольно и можно сказать, что данному значению  $\alpha$  соответствует вот такой набор функций с этим  $c_0$ , вычисляются эти коэффициенты  $c_n$  и можно записать

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2} + i\phi} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$$

Коэффициент при  $n$ -м значении это есть вероятность найти систему в состоянии  $n$  и она оказывается равна

$$W_n = e^{-|\alpha|^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}$$

Если система находится в когерентном состоянии с параметром  $\alpha$ , то вероятность найти эту систему в состоянии, находящемся на  $n$ -м уровне осциллятора, представляет собой *распределение Пуассона*. Если  $|\alpha|^2 \ll 1$ , то распределение выглядит так (рис. 20.1):

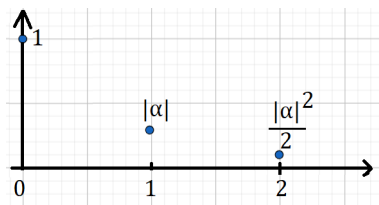


Рис. 20.1.

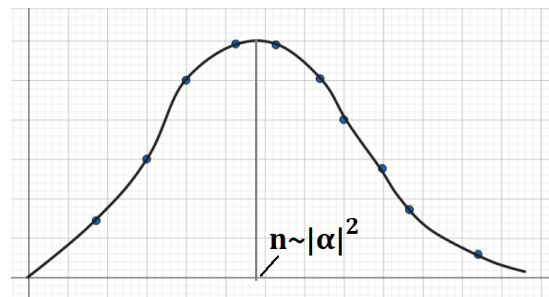


Рис. 20.2.

Посмотрим на формулу, которую мы нашли. Если  $\alpha = 0$ , то у нас все члены, кроме нулевого, имеют нулевые амплитуды. Следовательно, оказывается, что состояние, в котором  $\alpha = 0$  тождественно совпадает с состоянием, в котором  $n = 0$ . Основное состояние  $|\alpha = 0\rangle = |n = 0\rangle$  является и когерентным, и стационарным.

Если же система находится в состоянии с  $|\alpha|^2 \gg 1$ , то картина другая. Во-первых, величина  $e^{-|\alpha|^2}$  исключительно малая и она выступает как общий множитель. Теперь мы видим, что на малых значениях  $n$  у нас с одной стороны при переходе от одного уровня к следующему происходит умножение на  $\alpha^2$ , а с другой — деление на  $n!$ . Если у нас  $n > |\alpha|^2$ , то с каждым новым шагом вероятность убывает. Но в начале, когда  $n < |\alpha|^2$ , с каждым шагом вероятность увеличивается (рис. 20.2).

А теперь ещё одно, может быть, самое важное свойство когерентных состояний. Когда мы писали разложение  $\alpha$ , мы использовали стационарные функции, не включая их зависимости от времени. Если

$$\alpha(0) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2} + i\phi} \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} |n\rangle$$

то что будет, если мы поставим зависимость от времени? Там где у нас стоит  $|n\rangle$ , у нас будет зависимость

$$e^{-i\omega t - i\frac{1}{2}t}$$

— этот множитель — скорость вращения фазы постоянного состояния. У нас получится

$$\alpha(t) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2} + i\phi - i\frac{1}{2}t} \sum_n \frac{(\alpha(0)e^{-i\omega t})^n}{n!} |n(0)\rangle$$

Оказывается, что состояние, которое в начальный момент времени имело разложение  $e^{-i\omega t - i\frac{1}{2}t}$ , в любой последующий момент времени будет иметь разложение такой же структуры, но только параметр  $\alpha$  начнёт зависеть от времени.

$$\alpha(t) = \alpha(0)e^{-i\omega t}$$

Это очень сильный и неожиданный результат. Мы много раз видели, какие возможности доставляет нам стационарность состояний, являющихся собственными функциями гамильтониана. Много раз мы выигрывали, начиная с того, что состояние стационарно, а потому оно и остаётся стационарным в любой последующий момент времени. Если мы приготовили систему в состоянии  $\phi_n$ , то её состояние в момент  $t$  будет описываться функций

$$\phi_n e^{-iE_n \frac{t}{\hbar}}$$

Состояние остаётся тем же, только меняет фазу.

Когерентное состояние вообще говоря не является стационарным. Есть единственное исключение, мы его выписали и расписали. Основное состояние и когерентное с нулевым параметром совпадают. Но во всех остальных случаях мы видим, что у состояния меняется параметр  $\alpha$ , но оно продолжает оставаться когерентным. С другой стороны, происходит изменение фазовых множителей вещественной и мнимой частей, и отсюда следует, что в когерентном состоянии каждая динамическая переменная меняется по гармоническому закону с частотой  $\omega$ .

Отсюда в частности следует: если мы имеем дело с системой в состоянии с  $|\alpha| \gg 1$ , то поведение наблюдаемых величин в когерентном состоянии ведёт себя по закону, который близок к закону движения классических систем.

Исторически когерентные состояния были впервые нарисованы Шредингером в 1926 году. Однако особых употреблений в то время найти этим формам не удалось. Расцвет пришёлся на 60-е годы 20 века после изобретения лазеров. Возникла огромная потребность в построении механизмов, теории для описания взаимодействия

атомных систем с сильным электромагнитным полем и в качестве модели сильного электромагнитного поля были введены вновь в употребление когерентные состояния поля. Здесь большую роль сыграл американский физик Глаубер.

## Задача о гармоническом осцилляторе в поле частоты, близкой к частоте резонатора

Пока неясно, какое отношение всё это имеет к нашей задаче. Наша задача такая. На гармонический осциллятор, который находится в каком-то достаточно общем состоянии, действует электромагнитное поле с известной амплитудой и частотой. Оно вызывает переходы. Если частота близка к частоте перехода, то все переходы резонансные и возникает вопрос, чем кончится дело? Если мы пропустили через систему импульс определённых параметров, заполненный резонансной синусоидой, то к чему это приведёт систему?

Мы можем формулировать списки дополнительных вопросов. Стоит пара систем — гармонический осциллятор и двухуровневая система. Мы подчёркиваем, что двухуровневая система хороша тем, что она отвечает на вопрос «как приготовить систему в данном состоянии?» Ответ: сначала надо взять систему в каком угодно состоянии, дать ей время «поизлучать». Система перейдёт в основное состояние, после чего надо прицельно импульсом, у которого длительность равна половине ширины пика и частота в точности равна частоте перехода, пропустить его через систему. Сразу после того, как импульс пройдёт, система будет находиться в следующем состоянии. Во что превратится гармонический осциллятор? Мы хотим перевести осциллятор в состояние 1. Сможем ли мы это сделать? Если нет, то насколько мы промахнёмся? Это дополнительная задача, которая подсказывает, какой техникой мы должны воспользоваться.

Если мы начнём писать уравнения для амплитуд всех состояний, то это будет мало продуктивно. По сути мы будем писать амплитуды каждого состояния в виде интегралов возрастающей кратности. Аналитические формулы будут становиться более громоздкими. Понятно, что задача не будет проще, чем задача о двухуровневой системе. А ведь даже её не вышло решить аналитически.

Если вернуться к самому началу, к тому месту, когда мы эту модель строили, то у нас оказалось здесь присутствует возможность, которая фактически присуща только гармоническому осциллятору. У нас есть возможность описать его операторами рождения и уничтожения в гейзенберговской картине, считая их функциями времени.

Что такое когерентное состояние? Это есть собственное состояние оператора уничтожения. Если мы сумеем найти оператор  $\hat{a}(t)$  и вычислить его собственную функцию, то она и будет результатом эволюции состояние, которое начиналось с когерентного. А сама процедура не очень сложна.



Если мы пишем гамильтониан в виде

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{x}^2}{2} - f(t)\hat{x}$$

и переписываем его через  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$ , то получим

$$H = \hat{a}^+\hat{a} - \frac{f(t)}{\sqrt{2}}(\hat{a}^+ + \hat{a})$$

$\hat{a}^+\hat{a}$  это главная часть энергии гармонического осциллятора без внешних сил. Надо бы написать ещё  $+\frac{1}{2}$ , но точка начала отсчёта энергии есть личное дело решающего задачу. Мы к гамильтониану можем добавить число и с ним начать решать любую задачу и все результаты должны остаться совершенно точными.

Оператор координаты  $x$  есть сумма операторов рождения и уничтожения, делённая на корень из 2 для нормировки. Так мы её и записали.

Теперь. Уравнение Гейзенберга для оператора  $\hat{a}$ , как и для любого другого оператора, говорит: производная по времени есть частная производная по времени плюс коммутатор гамильтониана с нашим оператором, умноженный на множитель  $\frac{i}{\hbar}$ .

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{L}]$$

Конечно, коммутатор  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$ . Мы знаем, что  $\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1$ .

$$i\frac{d\hat{a}}{dt} = \hat{a} - \frac{f(t)}{\sqrt{2}}$$

Если внешней силы нет. Последнего члена нет. У нас есть уравнение, которое говорит, что скорость изменения оператора  $\hat{a}$  пропорциональна самому оператору  $\hat{a}$  с коэффициентом  $-i$ . Это означает, что  $\hat{a}$  ведёт себя со временем по гармоническому закону, по закону  $e^{-it}$ , просто кружится. Если у нас на систему действует внешнее поле, то у нас оператор  $\hat{a}$  смещается на величину, которая является не операторной, а обычной числовой. Теперь мы можем записать, как ведёт себя  $\hat{a}(t)$  со временем.

$$\hat{a}(t) = [\hat{a}(0) + \delta(t)]e^{-it}, \quad \delta(t) = i\frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^t e^{it'} f(t') dt'$$

Надо решить это уравнение так, как неоднородное дифференциальное уравнение первого порядка с постоянными коэффициентами. Можно взять это выражение для  $\delta(t)$  и подставить то, что получится, в исходное уравнение, продифференцировав функцию  $\delta(t)$ . Интеграл при дифференцировании в верхней точке берётся аргумент  $t$ , а знак интеграла убирается.

Что же здесь получено? Нами получен следующий результат. Если гармонический осциллятор находится в когерентном состоянии с параметром  $\alpha$  и на него действует однородная в пространстве внешняя сила, зависящая от времени по закону  $f(t)$ ,



то с течением времени в соответствии с нашей формулой и с определением наше когерентное состояние останется когерентным, а величина параметра изменится.

$$\alpha(t) = [\alpha(0) + \delta(t)] e^{it}$$

Этот результат стоит очень много. Словами: мы доказали, что если на систему действует однородное внешнее поле, то каким бы способом это поле ни зависело от времени и сколько бы времени мы ни наблюдали за системой, мы будем знать, что если начальное состояние системы было когерентным, то и состояние системы в любой последующий момент тоже будет когерентным. Этот результат не зависит ни от каких параметров. Внешнее поле может быть слабым, сильным, гармоническим, полигармоническим, импульсным и т.д. — всё это неважно. Эта теорема и есть на вопрос «Почему в теории гармонического осциллятора под воздействием внешней силы такую огромную роль играют когерентные состояния?»

Если переключить модель. Электромагнитное поле одной моды. Если мы воздействуем на эту моду заданным дипольным моментом, например, пропускаем через резонатор тяжёлую частицу, которая летит по известному закону, например, в магнитном поле, мы должны сосчитать величину параметра  $\delta$ , но мы знаем, что эта аппаратура будет вакуумное состояние, которое является так же когерентным, переводить в какое-то когерентное.

Теперь мы можем ответить на наши вопросы. Воздействуя на систему в когерентном состоянии с заданным электромагнитным полем, мы не можем перевести её из когерентного состояния в состояние с точно определённым числом квантов. Это место, где лучше остановиться. Здесь начинаются вопросы о том, могут ли быть совершены такие преобразования с использованием не только воздействия внешнего поля на систему, но и с использованием процедур измерения.

## Теория рассеяния

На первый взгляд теория рассеяния не занимала важного места в становлении квантовой теории. На первой лекции мы перечислили 6 этапных задач и затем нередко к ним обращались. Эти задачи характеризовали начальные стадии экспансии теории в пространстве явлений и объектов. Нас тогда интересовал вопрос оценки точности теории и степени классичности.

- 1) Задача о спектре излучения абсолютно чёрного тела, решённая Планком в 1900 году.
- 2) Задача о фотоэффекте, решённая Эйнштейном в 1905 году.
- 3) Задача о расчёте теплоёмкости кристаллической решётки, решённая Эйнштейном в 1907 году.
- 4) Задача о спектре излучения атома Водорода, решённая Бором в 1913 году.

- 5) Задача вычисления рентгеновских термов и теоретического описания закона Мозли, решённая Косселем в 1914 году.
- 6) Построенная Гамовым теория альфа-распада, давшая зависимость скорости распада от энергии альфа-частиц, то есть закон Гейгера-Нетолла, 1928 год.

На первый взгляд ни одна из этих задач не связана напрямую с теорией рассеяния. Речь всё время идёт о системах с дискретным энергетическим спектром или о переходах в непрерывный спектр, как, например, при распаде альфа-частицы. Но если посмотреть внимательнее, то надо признать, что, во-первых, в своей модели атома Водорода Нильс Бор представил атомное ядро как точечную частицу, взаимодействие которой с электроном описывается кулоновским потенциалом. В этом он опирался на результаты опытов Резерфорда по рассеянию альфа-частиц на атомах золота. Измеренные в этих опытах дифференциальные сечения рассеяния хорошо описывались формулой Резерфорда, полученной для рассеяния частиц в кулоновском потенциале. Таким образом, именно опыты по рассеянию дали основу для построения модели атомов и молекул.

Для того, чтобы представлять атом или молекулу как систему частиц, нужно было догадаться, что атомное ядро может быть описано моделью частицы, поперечник которой ничтожно мал в сравнении с поперечником атома. Пока не было этих сведений, не было и модели, в которой работает схема квантовых частиц, а в классическом аналоге модель материальных точек.

Во-вторых, именно при интерпретации задачи рассеяния в картине Шредингера, Максом Борном в 1926 году была установлена статистическая интерпретация волновой функции, общепринятая вплоть до настоящего времени.

С одной стороны, мы строим теорию, у которой набор динамических уравнений совершенно ясно детерминирован. Если известна волновая функция в момент времени  $0$ , наши уравнения обеспечивают нам точное знание этой волновой функции в любой последующий момент  $t$ , если выполнены оговорки об изолированности системы и т.д. Но предсказание результатов эксперимента носит статистический вероятностный характер. Вот это сложное концептуально соединение двух противоречащих понятий было выполнено на основе анализа квантового описания задачи рассеяния.

Таким образом мы снова возвращаемся к первоначальным главным положениям и имеем перед собой материал и повод использовать наши расчёты для подтверждения или критики первоначально сделанных предположений.

В квантовой теории термин *рассеяние* в первую очередь означает описание состояний непрерывного спектра частицы во внешнем поле. Мы с такой задачей сталкивались, ещё когда рассматривали одномерное уравнение Шредингера. Мы рисовали потенциал, зависящий от координаты, и ставили задачу так: падает слева волновой пакет, в результате взаимодействия с потенциалом через большое время появляется пакетик, идущий влево, большой пакетик, идущий вправо. Нас интересуют вероятности того, что система идёт вправо или влево, и то, как эти вероятности зависят от

характеристик, от высоты ямы, от её ширины, от массы частицы и от постоянной Планка.

Вот так у нас выглядела одномерная теория рассеяния. Что умели делать? Если у нас потенциал предельно простой формы — кусочно постоянной — это была просто задача на терпение, потому что мы знали решение во всех областях. Мы могли сшить эти решения, потребовав непрерывности функций и скачка производной в этих токах. Получалась арифметическая задача. Мы её решали и видели зависимость коэффициента прохождения от энергии.

Во-вторых, у нас были искусственно придуманные модели, т.н. «лекала», в которых уравнение Шредингера решалось точно и до конца. Можно было такую задачу решить. Один из таких примеров — потенциал  $U(x)$  равнялся

$$U(x) = \frac{U(0)}{\cosh^2\left(\frac{x}{a}\right)}$$

Такие задачи нужны как задачи эталоны — чтобы представить себе поведение в других качественно схожих случаях.

Третья группа у нас была связана с задачами, в которых потенциал был мал в том смысле, что энергия частицы значительно превосходила высоту потенциала (рис. 20.3). Здесь мы смогли провести решение задачи, используя метод функции Грина. Философия была такая: если энергия частицы велика, то в базовом приближении можно считать, что она движется свободно, и описывать её с помощью математики, присущей движению свободной частицы. Затем записать уравнение Шредингера как интегральное уравнение и, начав с нулевого приближения свободной частицы, сделать ровно одну итерацию. Оказывается, что в этом приближении ответ выражается квадратурой. Если взять не очень сложную форму барьера, интеграл можно вычислить, исследовать, нарисовать соответствующие графики.

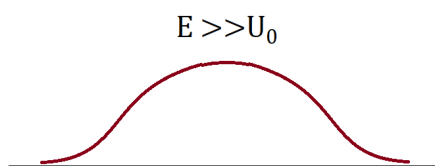


Рис. 20.3.

Сравнение первой, второй групп с третьей дало нам некое ощущение того, когда можно полагаться на третий метод.

Сейчас мы будем переходить к задаче, которая качественно похожа. Она состоит в том, что у нас будет иметься некий центр, как правило, источник взаимодействия, которой будет чаще всего зависеть только от радиуса, хотя это необязательно. На эту конструкцию будет падать плоская волна частицы, которая будет даваться формулой  $e^{-\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}}$ . От центра будут расходиться волны с тем же самым значением импульса. Нас

будет интересовать в первую очередь набор амплитуд этих волн и его зависимость от направлений рассеяния. Нас будет интересовать, с какой вероятностью счётчик  $c_1$  и счётчик  $c_2$  будут регистрировать волны, рассеянные на потенциальном центре (рис. 20.4).

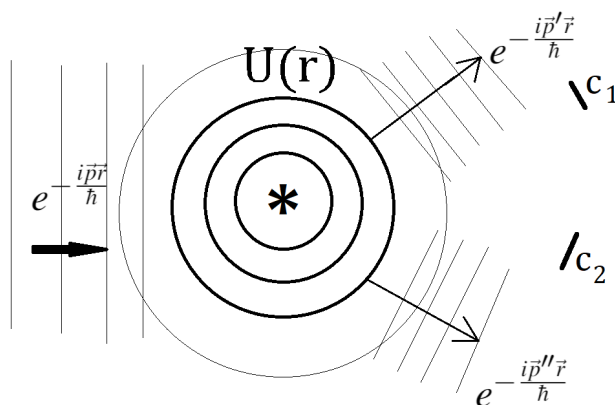


Рис. 20.4.

Глядя на изображённую схему, мы можем прочесть её как задачу о переходах во времени. У нас в начальный момент система находилась в состоянии с импульсом  $\vec{p}$ , потом на неё подействовал потенциальный центр, создав какую-то силу, и в результате она перешла в состояние с другой направленностью импульса.

Мы просматриваем список задач, которые мы решали в теории переходов. Там главную определяющую роль играла зависимость возмущения от времени. Всё сводилось к тому, что если энергия конечного состояния равна энергии начального состояния плюс квант, а квант это  $\hbar\omega$ , а  $\omega$  — частота гармонического поля, то такие процессы были эффективны и, суммируя вероятности переходов во все состояния, мы находили, что такие процессы идут с постоянной скоростью (например, процесс фотоионизации).

Сейчас, когда мы смотрим на задачу о рассеянии, у нас нет зависимости от времени. Но мы можем сказать, что не зависящее от времени воздействие это есть воздействие той же самой нулевой частоты, а энергия в точности сохраняется. Мы можем описывать процесс рассеяния как процесс перехода в состояние непрерывного спектра под воздействием постоянного возмущения. Это всё, что надо знать. Остальное будет основано на использовании формул.

Переходы, происходящие под воздействием монохроматического (у нас один цвет — чёрный) поля, даются формулой

$$\dot{W} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}|^2 \rho(E_k)$$

Теперь. Мы нарисовали картину, на которой у нас есть два счётчика —  $c_1$  и  $c_2$ . Материал, который собирают наблюдатели, это информация о том, какова угловая

картина распределения. Разумеется, можно захотеть и измерить полную скорость рассеяния во все состояния. Гораздо более информативно узнать распределение — много ли полетело вперёд по отношению к частицам, которые рассеялись на угол  $90^\circ$ . Поэтому, вместо  $\rho(E_k)$  мы будем использовать

$$\tilde{\rho}(E_k)d\Omega,$$

где  $\Omega$  — телесный угол, в котором мы проводим подсчёт частиц.

Плотность состояний. У нас никаких проблем нет. У нас останутся электроны в «ящике», а величина соответствующей редуцированной плотности энергии будет устроена так:

$$\tilde{\rho}(E_k)d\Omega = L^3 \frac{\sqrt{2E}}{(2\pi)^3} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} d\Omega_k$$

Матричный элемент. Мы нарисовали плоские волны. Пусть у нас будет  $\psi$  начальное и конечное:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}_1\vec{r}}, \quad \psi_k = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\vec{k}_2\vec{r}}$$

Тогда матричный элемент  $V_{nk}$  будет равен

$$V_{nk} = \frac{1}{L^3} \int U(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{L^3} A(\vec{q})$$

где  $A(\vec{q})$  будет читаться как амплитуда перехода из одной плоской волны в другую, которая является функцией величиной  $q$ , где величина  $\vec{q}$  представляет собой разность импульсов начального и конечного движения, поделённая на  $\hbar$ . Если взять  $\theta$  как острый угол между  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$ , то величина  $q$  будет выражаться как

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

В итоге получаем

$$\dot{W}d\Omega_k = \frac{2\pi}{\hbar} |A(q)|^2 \frac{1}{L^6} L^3 \frac{\sqrt{2E}}{(2\pi)^3} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} d\Omega_k$$

Как всегда, когда мы описываем состояние непрерывного спектра, помещая их в куб определённого объёма, у нас возникает зависимость от размеров куба и нам нужно убрать эту зависимость, потому что настоящая измеряемая величина от фигуры, существующей только в нашем воображении, зависеть не может.

Скорость перехода обратно пропорциональна  $L^3$ , если  $L \rightarrow \infty$  скорость перехода 0. Если у нас 1 электрон находится в пространстве где-то, где мы не знаем, и у нас есть только 1 рассеивающий центр, то вероятность зарегистрировать рассеянный равна 0. Если мы сейчас организуем поток таких частиц, то мы будем ожидать, что у нас скорость счёта будет пропорциональна плотности потока, а отношение скорости

счёта к плотности потока это будет величина сечения. В результате для сечения мы получаем

$$d\sigma = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} A^2 d\Omega = |f(\theta)|^2 d|\Omega|$$

где выражаем

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} A(q)$$

Если мы доверяем условиям, в которых у нас работает первый порядок теории возмущений, предполагается, что переходы происходят с не слишком большой скоростью, но детальные обсуждения того, насколько эта скорость ограничена, нас сейчас уведёт в сторону. Но ясно одно: это должно быть умеренное воздействие на систему. Если можно этой теории верить, то оказывается, что для получения величина  $d\sigma$  — функции, которая будет описывать, куда больше, а куда меньше понеслось рассеянных частиц, нам нужно сделать вычисления одного единственного интеграла, определить величину  $A(q)$ , и на весить на неё коэффициенты и провести соответствующие расчёты.

Из того, что в наше выражение входит  $A^2$  следует, что сечение рассеяния на потенциале  $U(r)$  и на потенциале  $-U(r)$  — одно и то же. Если воздействие рассеивающего центра на поток частиц является достаточно малым в том смысле, что мы можем использовать для описания скорости этого процесса теорию возмущений, основанную на золотом правиле Ферми, то оказывается, что вне зависимости от того, как устроен потенциал, является ли это монотонно убывающей функцией или какой-то более сложной формой, ответ будет одинаковый: поменяйте притяжение на отталкивание и окажется, что картина рассеивания точно такая же.

Это не результат, который присущ произвольным потенциалам при произвольных начальных условиях. Это специфика того угла, где работает теория возмущений.

Второе. При первом взгляде для формулы для сечения мы видим, что в сечение входит величина постоянной Планка, да ещё в высокой степени — в  $-4$ . Нам нечасто приходилось задаваться вопросом о соответствии классических и квантовых результатов. Время от времени у нас получались формулы, которые были выведены из квантовой теории, но не содержали в себе постоянной Планка. Вопрос о том, когда будет иметь место совпадения сечения, вычисленного с помощью квантовой теории и вычисленного с помощью классической теории, сейчас мы стоим на краю этой задачи.

Куда ещё может входить величина  $\hbar$ ? Величина  $q$  (волнового вектора) это разность импульсов, поделённых на  $\hbar$ . Значит, на уровне эскиза можно допустить, что может существовать ситуация, при которой величина  $A^2$  будет пропорциональна  $\hbar^4$ , в результате постоянная Планка сократится и в результате мы получим форму, которая будет классической по природе. Что это за потенциал и как для него поведёт себя классическая формула? Даст ли она тот же результат, что квантовая?

Иногда в квантовой теории встречаются ситуации, когда мы получаем квантовое выражение, не содержащее постоянной Планка и в то же время отличающееся

от классического выражения. 2 формулы с одинаковыми претензиями, но разной обоснованностью. Всё это имеет свои объяснения в порядке предельных переходов, которые сделаны при проведении расчётов.

**Итог.** У нас есть формула, которая говорит, что сечение определяется интегралом. В общем случае мы интеграл вычислить не можем, но исследовать у нас хватит сил. Нас интересуют следующие вопросы. Если взять потенциал за основу, считать, что у него есть определённая глубина и ширина, это даст нам 2 параметра, у нас есть характеристики частицы (масса), у нас есть начальное условие — энергия, то как будет выглядеть функция распределения качественно при малых и при больших значениях энергии? Как будет вести себя полное сечение при малых и при больших значениях энергии? И как всё это будет зависеть от деталей формы потенциала? Чем отличается быстро убывающий от медленно убывающего? Где их границы?



## Лекция 21 Теория рассеяния

### Рассеяние

Это существу это комплекс задач, предназначенный для исследования состояний непрерывного спектра частицы в потенциальном поле с соответствующим образом выбранными асимптотиками. По постановки задачи мы имеем дело с уравнением Шредингера, в который входит известный потенциал  $U(r)$  (почти всегда сферически симметричный). А выходным результатом будет являться дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma$ , которое будет с одной стороны зависеть от формы потенциала, от набора параметром  $m$ ,  $a$  (ширина потенциала),  $\hbar$  (постоянная Планка),  $B$  (борновский параметр) и

$$\varepsilon = \frac{E_n}{U_0}$$

Нас интересует функция от последних двух переменных и функция от угла рассеяния  $\theta$ .

В целом, проблемы, встающие на пути решения этой задачи, почти те же самые, что при исследовании дискретного спектра в произвольном потенциале. Точное аналитическое решение уравнения Шредингера для потенциала невозможно. Точное решение это решение, которые выражается через уже изученную, получившую несколько аналитических представлений и эффективно вычисляемую функцию. Понятно, что таких мало. Любая отрасль теоретической физики показывает, что даже если речь идёт о простейшей задачи типа найти зависимость периода движения от энергии в потенциальной яме  $U(x)$ . Количество таких функций, для которых эта задача разрешима, исчисляется единицами.

С другой стороны, стоит обратить внимание на то, что мы решаем задачу как прямую задачу рассеяния. Допустим, мы знаем потенциал  $U(r)$ . Каковы тогда свойства рассеяния? Приступая к решению экспериментальной задачи о взаимодействии каких-то новых существей, первое, что нам будет подлежать изучению, это как с этой частицей взаимодействуют электроны, протоны, нейтроны и т.д. По характеристикам рассеяния можно будет восстановить определённые параметры потенциала  $U(r)$ .

Но генеральная идея должна формулироваться как переход от обратной задачи по заданной функции дифференциального сечения в зависимости от углов борновского параметра и относительной величины энергии определить вид потенциала, его форму, это задача в таком математическом виде представляется исключительно сложной и поздно решённой. К этому времени были наработаны результаты в решении разных случаев прямой задачи, если потенциал маленький (борновский параметр мал по сравнению с 1), если энергия высока ( $\varepsilon \gg 1$ ) и т.д.

В прошлый раз было сказано, что одним из основных методов определения дифференциального сечения рассеяния является подход, основанный на приближённом решении задачи, предполагающем умеренную величину потенциала возмущения, или



это потенциал с малым значением борновского параметра (по сравнению с 1), или это потенциал, в котором борновский параметр сравнительно умерен, а величина  $\epsilon$  велика.

Для такой ситуации мы указали две схемы. Одну основанную на нестационарном подходе, а именно на решении задачи, в которой плоская волна (которая описывается функцией  $e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}}$ ). В результате рассеяние переходит с определённой амплитудой в плоскую волну с импульсом  $\vec{p}_2$ . Такой процесс может быть описан как скорость суммарного перехода во все состояния непрерывного спектра. Слово «все» вызывает из памяти технику золотого правила Ферми, что указывает, что раньше мы строили теорию для монохроматического поля с частотой  $\omega$ . Теперь у нас есть монохроматическое поле с частотой 0 — статическое возмущение. Но с формальной точки зрения, это совершенно несущественно. Мы получаем в качестве резонансного условия условие: кинетическая энергия частицы в конечном состоянии равна кинетической энергии частицы в начальном состоянии.

Используя выражение для золотого правила Ферми с маленькой оговоркой: нам интересно знать ещё, в какие углы летит большой поток частиц. Стандартно в теории переходов нас интересовала суммарная скорость переходов или, по-другому глядя, скорость ухода из начального состояния. А в теории рассеяния нас больше интересует не абсолютная скорость переходов, а зависимость от угла.

$$\dot{W}d\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}|^2 \frac{\rho(E_k)}{4\pi} d\Omega$$

Если к написанной формуле подойти именно с плоскими волнами, как с волновыми функциями начальных и конечных состояний, то после манипуляция мы получаем такое выражение:

$$d\sigma = \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^2 |(\vec{q})|^2 d\Omega, \quad \text{где} \quad A(\vec{q}) = \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}, \quad \vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1, \quad \vec{k}_i = \frac{\vec{p}_i}{\hbar}$$

Если угол между векторами  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  обозначить за  $\theta$ , то

$$|q| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

Если у нас потенциал зависит только от  $r$ , то картина рассеяния симметрична относительно оси, проходящей через центра рассеяния. От поворота на угол  $\phi$  картина не меняется. А вот от величины угла  $\theta$ , на который уходит частица в плоскости, проходящей через эту ось, и направлении улетающей частицы.

Арифметическое решение задач готово. Задача сводится к вычислению одного трёхмерного интеграла и его последующему исследованию. Что-то мы исследовали сразу же из формы уравнения. Дело в том, что у нас стоит зависимость  $A$  от  $q$ . Следовательно, если мы поменяем знак потенциала, то  $A(q)$  у нас изменится, а  $|A(q)|^2$  останется тем же самым. Значит, наша формула работает только до тех пор, пока

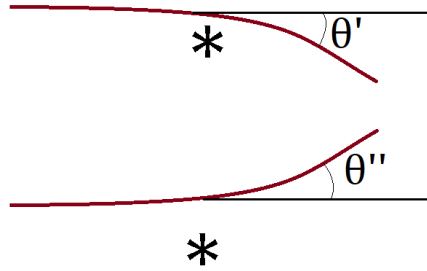


Рис. 21.1.

классическая картина рассеяния должна быть такой, чтобы углы  $\theta'$  и  $\theta''$  (рис. 21.1) были бы очень близки.

Такая ситуация известна в классической теории рассеяния. Её можно найти в первом томе курса Ландау и Лифшица. Идея простая. Считается, что в нулевом приближении частица движется по прямо с известным прицельным параметром и известной скоростью. В этом случае сила, действующая на частицу, как функция времени становится вычислимой. Проекция силы на направление, перпендикулярное направлению движения, становится вычислимой. Можно посчитать величину импульса  $\vec{p}'$ , который фактически равняется импульсу  $\vec{q}\hbar$ . Рассеяние на малые углы. Речь идёт о теории, которая хорошо работает для достаточно быстрых частиц и достаточно слабых потенциалов.

Давайте рассмотрим какой-нибудь достаточно содержательный потенциал и разберём, как выглядит интересующая нас функция. Если потенциал зависит только от радиуса, то нам придётся вычислять интеграл, где дифференциал будет иметь вид

$$r^2 dr d\cos\theta d\phi$$

Зависимости от  $\phi$  в подынтегральной функции нет. Вращаем как хотим, получается всё то же самое. Значит этот интеграл мгновенно вычисляется.

Если у нас потенциал сферически симметричный, то 2 интегрирования из 3 у нас проходят в аналитическом виде в любом потенциале и для амплитуды рассеяния мы получаем решение в виде однократного интеграла:

$$f(\theta) = -\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 \cdot \frac{\sin qr}{qr} U(r) dr$$

Величина амплитуды связана с величиной сечения рассеяния

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} A(q)$$

Мы показывали, что корень из величины сечения пропорционален величине вот этой величине. Почему здесь надо ставить знак «-»? Знак не играет никакой роли, пропускаем.

Нам надо представить себе потенциал, у которого глубина  $U_0$  и ширина  $a$  (рис. 21.2, зелёная линия рис. 21.3). Он у нас входит в написанное ранее выражение. Под интегралом у нас стоит  $r^2$  — гладкая функция (синяя линия, рис. 21.3) и у нас входит функция  $\frac{\sin qr}{qr}$  (красная линия, рис. 21.3).

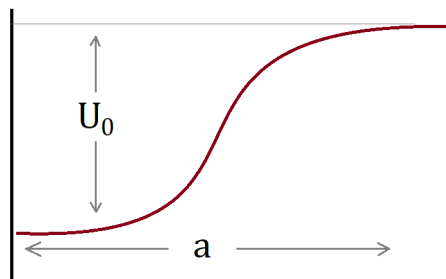


Рис. 21.2.

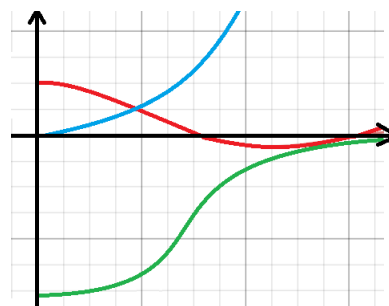


Рис. 21.3.

Теперь нам надо все эти 3 функции перемножить и проинтегрировать. Мы смотрим на выражение для  $k$ .  $k$  — это волновой вектор, импульс делённый на постоянную Планка. Волновая функция имеет вид

$$e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Если волновое число мало настолько, что при любом значении  $r$  внутри ямы, мы можем считать величину  $kr$  малой по сравнению с 1. Иными словами, если  $ka \ll 1$ . Этот предельный случай соответствует медленным частицам.

Если  $ka \ll 1$ , то всюду внутри области, где потенциал серьёзным образом отличен от 0, мы можем считать величину  $qr \ll 1$ , потому что видно, что  $q < k$  за счёт фактора  $2 \sin \frac{\theta}{2}$ . Если это так, то мы можем  $\sin qr$  заменить первым членом разложения в ряд, то есть просто  $qr$ . Тогда дробь сократится. У нас получится, что в этом случае

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r)r^2 dr$$

Мы получаем простой и достаточно эффективный результат. Первое, что отсюда выводится, это то, что нет зависимости от угла  $\theta$ . Зависимость от угла  $\theta$  входила у нас только через дробь  $\frac{\sin qr}{qr}$ . Когда мы её разложили и сократили, то зависимость от  $\theta$  исчезла. Сечение рассеяния медленных частиц в области, где применима наша теория, является **изотропным**.

Второе. Мы можем по порядку величины оценить эту универсальную амплитуду. Выясняем, что функция, которую нам надо интегрировать, после того как мы убрали пружину и заменили её 1, то остаётся глубина умножить на квадрат радиуса и умножить на радиус. Мы видим, что

$$\frac{U_0 a^2 2m}{\hbar^2}$$

– это известный нам борновский параметр. То есть мы можем записать функцию  $f(\theta)$  примерно как

$$f(\theta) = \#B \cdot a$$

где  $\#$  — какое-то число.

И снова эта формула стоит того, чтобы прочитать её словами. Что такое амплитуда рассеяния? Это величина с размерностью длины, которая представляет собой корень из сечения. Это радиус площадки, в которой частица эффективно рассеивается. Мы получаем хороший результат. Оказывается, что этот радиус, во-первых, пропорционален радиусу самого потенциала. А могло ли быть по-другому? Если потенциал далеко простирается, площадка велика. Если потенциал короткий, то площадка мала.

Во-вторых, как влияет сила потенциала? Через множитель  $B$ . Оказывается, что площадка рассеяния отличается от площадки, в которой потенциал заметно отличен от 0, тем, что она содержит множитель  $B$ . Если  $B$  маленький, потенциал слабый, то оказывается, что сечение рассеяния меньше чем поперечник потенциала. Сечение рассеяния это характеристика, которая зависит от двух параметров: от того, в какой области поворачивается направление частицы или луча, и насколько сильно оно поворачивается в этой области.

## Быстрые частицы

Смотрим на функцию  $\frac{\sin qr}{qr}$ . Она равна 1 до тех пор, пока она не дойдёт до определённой точки, а дальше идут мелкие осцилляции. Фактически, границей области интегрирования является точка, в которой

$$2ka \sin \frac{\theta}{2} \simeq 1$$

Величина  $\frac{\sin qr}{qr}$  при достаточно малых углах всегда к 1. Но эта малость заканчивается, как только мы достигаем значения  $ka \gg 1$ . Тогда  $\theta$  критическая будет

$$\theta_c = \frac{1}{ka}$$

Теперь зависимость амплитуды рассеяния от угла  $\theta$  будет такая: на самых малых углах она имеет ту же величину, что для медленных частиц, и не зависит от угла, а потом она начинает спадать. Теперь мы получили соотношение, которое нам говорит, что рассеяние будет направлено преимущественно вперёд. Быстрые частицы рассеиваются на малые углы. Это стоит выучить и опереть на знание элементарной механики.

Рассеяние частиц на малые углы. Мимо центра рассеяния летит частица в низшем приближении. Она летит по прямой с постоянной скоростью: чем больше скорость частицы, тем меньше время, которое на неё действует сила, а величина этой силы от

скорости не зависит, она зависит только от расстояния. Следовательно, чем быстрее прошла частица, тем меньше ее отклонял рассеивающий центр в сторону, следовательно, тем меньше величина поперечного импульса, тем меньше угол рассеяния. Ну и отсюда вывод, что тем больше частиц продолжает лететь вперед, не отклоняясь от направления своего первоначального движения или отклоняясь мало. Всё это изображено на рис. 21.4.

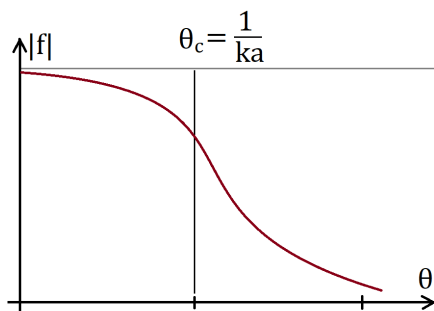


Рис. 21.4.

Существует характерный угол  $\theta_c$  порядка  $\frac{1}{ka}$ . Если углы больше, то здесь закон падения универсальным не является, его надо считать для каждой системы. Но тем не менее характер ясен.

Если мы раскладываем в области малых углов до того же члена, который у нас был здесь в формуле

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r)r^2 dr,$$

то теперь оказывается, что амплитуда имеет величину, которая дается вот этим же интегралом, но только взятым по интервалу в  $ka$  раз меньшим. Следовательно, сечение энергии у нас будет теперь по сравнению вот с величиной  $\#Ba$  такой: возвести эту величину в квадрат, а потом поделить на  $(ka)^2$ . Что такое  $ka$ ?  $k$  это импульс, делённый на  $\hbar$ . Что такое  $k^2$ ? Это  $\frac{p^2}{\hbar^2}$ . Что такое  $p^2$ ? Это энергия  $E$ , умноженная на  $2m$ . Следовательно, когда мы заработали множитель  $k^2$  в знаменателе, это означает, что мы пришли к выводу о том, что сечение рассеяния у нас будет вести себя обратно пропорционально энергии.  $\sigma$  будет вести себя как

$$\sigma \simeq \sigma_0 \left( \frac{U_0}{E} \right)$$

Если частица медленная, сечение рассеяния одинаково не зависит от энергии, сюда входят только  $m$ ,  $\hbar$ ,  $U_0$  и  $a$ . Если энергия превосходит  $U_0$ , у нас начинается спадание по закону  $\frac{1}{E}$ .

Как итог 3 формулы, соответствующие графики и комментарии к ним, которые показывают, как устроены основные закономерности процесса рассеяния в том приближении, в котором мы его вычисляли. В литературе это приближение носит название *борновского приближения*. Термин вполне заслуженный, потому что Макс Борн

построил схему теории рассеяния идентичную нашей, но основанную на другом подходе. Мы начинали с нестационарной динамики, интересовались скоростью перехода, у нас была плоская волна, потом она улетела и какая-то волна улетела сюда, а здесь уже ничего нет. Борн исходил из схемы, когда рассматривалось волновая функция во всем пространстве. На большом расстоянии в сторону источника и на большом расстоянии в сторону за рассеивателем. Уравнения одни и те же, формулы одни и те же, но уравнения Борна получились интегральными, формально допускающими уточнения с помощью процедур итераций. Время от времени хотя и редко физики обращаются к высшим приближениям этой схемы, поэтому то, с чем мы разобрались, иногда называют *первым борновским приближением*.

Если вы встречаетесь с задачей о теории рассеяния, то вы первым делом должны описать ее решение с помощью борновского приближения, а потом уже вторым или даже третьем делом начать задумываться над тем, выполнены тут условия применимости борновского приближения или нет. У этого есть, во-первых, прагматическая причина. Расчет, который сводится к вычислению одного-единственного, да еще в случае центрального поля одномерного интеграла это мелочь. зависимость  $\sigma(\theta)$  для любого потенциала, который мы нарисуем, компьютер сосчитает за одну минуту и нарисует нам график. Если мы подходим с высокими эстетическими мерками, захотим узнать асимптотику приближения полиномиальной, первый член поправки, то проведем день за этими расчетами. Полное описание у нас будет получен за очень разумный срок. Что же касается почти всех альтернативных описаний, то они как правило являются намного более трудоемкими. Их надо резервировать для тех случаев, когда у нас есть определенная постановка задачи, мотивирующая нас уйти за пределы борновского приближения.

**Пример 21.1.** *Например, речь идет о сильном потенциале, который никак не может быть вложен в борновское приближение. Потенциал, сильно изменяющий волновую функцию.*

Откуда такие вещи берутся? Если посмотреть области приложения такой схемы, то выяснится, что в основном таких областей 2. Это игрушечные модели, в которых интеграл легко считается, легко исследуется и дает красивое, но лишнее практического смысла описание придуманной нами системы. Другая половина это модели, которые действительно эффективны для расчета. Например, в первую очередь это кулоновский потенциал. Во вторую очередь, когда-то, когда мы обсуждали вопрос о законе взаимодействия двух нуклонов мы упомянули модель Рариты-Швингера, потенциал в которой зависит не только от координат, но и от спиновых переменных, потому что это эмпирический факт: в синглетном и триплетном состояниях нейтрон и протон взаимодействуют по-разному. В триплетном состоянии у нас есть связанное состояние, называемое *дейтроном*, а в синглетном его не существует. Потенциал реально должен это отображать, плюс должен правильно воспроизводить характеристики рассеяния. Под эти параметры был в свое время в сороковом году подобным потенциал Рариты-Швингера.

Мы говорили, что шкалу частиц можно строить разными способами. Самой хитрой является модель стандарт 20 века: частицы это электронные нуклоны. Мы

описываем атомы, мы описываем молекулы, мы можем сдвинуться вниз и сказать: давайте возьмем частицы фундаментальные электроны и кварки. Можно попробовать. Кое-что даже получится. магнитные моменты нуклонов в этой модели очень легко и довольно точно вычисляются. Можем подняться наверх и сказать: давайте мы будем описывать атомы как частицы. Потенциал взаимодействия на больших расстояниях теоретически считается мгновенным, это  $\frac{1}{r^6}$ , взаимодействие Ван-дер-Ваальса. На малых расстояниях вообще точность описание с помощью потенциала слабая. Но десятки лет назад было придумано, что если взять потенциал  $\frac{1}{r^{12}}$  в качестве потенциала отталкивания, то расчеты будут очень удобны, а сходство с экспериментом весьма приличное. Такая модель называется *потенциалом Леннард-Джонса* (одного учёного).

В числе моделей, которые дают эффективные расчеты и позволяют подгонять результаты под эксперименты, входит так называемый *потенциал Юкавы*. В 1932 году старая модель ядра. Это была модель, в которой считалось, что ядра состоят из альфа-частиц, из протонов и электронов. Числа этих трех компонент подгонялись так, чтобы получить известное из эксперимента значение  $Z$  и значения  $a$ . После становления квантовой механики стало ясно, что так не пойдёт, поскольку требования симметрии не могли быть удовлетворены в этой модели. Когда был открыт нейтрон как составная часть, было очень быстро установлено, что с его помощью исчезают все противоречия и, следовательно, ядерное вещество это смесь притягивающихся друг другу протонов и нейтронов. В то же время был открыт дейтрон — система из двух нуклонов. Была оценена энергия связи и встал вопрос о том, как описывать притяжение этих двух частиц.

В 1935 году японский физик Хидеки Юкава предположил, что взаимодействие между нуклонами возникает за счет обмена массивными скалярными частицами. Это предположение приводило к закону взаимодействий между нуклонами вида

$$J(r) = -g^2 \frac{e^{-\lambda r}}{r}$$

Мы написали, как написано у Юкавы. В общем-то плохо написано, потому что  $\lambda$  для нас это всегда величина с размерностью длины, а здесь у нас размерностью обратной длины. Юкава считал, что

$$\lambda = \frac{ec}{\hbar}$$

— обратная комптоновской длина волны и частицы. Из экспериментов было известно значение радиуса,  $\frac{1}{\lambda}$ , это было порядка нескольких Ферми. Юкава взял для оценки  $\lambda = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1}$ , откуда получил массу скалярной частицы примерно 200 электронных масс. В отношении константы  $g$  Юкава указал, что она «в несколько раз больше элементарного заряда». Значит, если записать ее в том формате, как мы пишем

$$U(r) = -U_0 \frac{e^{-\frac{r}{a}}}{\frac{r}{a}}$$



то с выбором Юкавы выходят так: если несколько это 5, то  $U_0 = 18$  мэВ. но величина  $a = 2 \cdot 10^{-18}$  см.

Теперь, как только мы узнаем основные параметры потенциала, у нас есть возможность оценить соответствующий борновский параметр.

$$B = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2}$$

Что такое  $m$ ? Это приведенная масса частицы в двухнуклонной системе:

$$m = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$$

С нашей точностью вполне достаточно считать, что массы протона и нейтрона одинаковы, тогда  $m$  получится масса нуклона пополам и борновский параметр у нас получится  $B = 1.7$ .

Можно начать с другого. Для появления связанного состояния борновский параметр должен превосходить критическое значение порядка единицы, точная величина которого зависит от формы потенциала, при этом возникает уровень нулевой глубины.

Одномерная задача. Всегда существует связанное состояние которое при больших  $B$  приближается к дну ямы. А вот появление следующего уровня сначала ничего нет, потом по квадратичному закону рост, а потом выходит вот на такой уровень  $B_c$  (рис. 21.5).

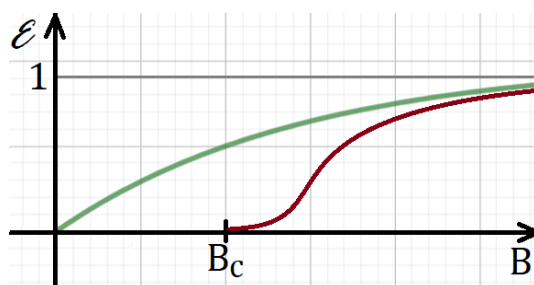


Рис. 21.5.

Если мы рассматриваем задачу о сферическом потенциале, то из формы уравнения для радиальной части волновой функции у нас выходят требования: волновая функция должна быть пропорциональна  $r^{l+1}$ , где  $l$  — величина момента. Значит, самое низкое, состояние состояние с нулевым моментом, волновая функция должна начинаться по линейному закону, а это то самое требование, которому удовлетворяет волновая функция нечётного состояния, волновая функция 1 возбужденного состояния в симметричной яме. Значит, мы знаем, что должно существовать критическое значение. При этом на глаз видно что значение борновского параметра должно быть довольно большим, поскольку энергия связей дейтрона 2.2 мэВ, а характерную глубину мы только что написали — 18 мэВ. Получается, что у нас мелкий уровень и достаточно большая яма. Гипотеза Юкавы в целом подтвердилось.



Опуская некие драматические усложнения и переходя к концу, в 1947 году британский физик Сесил Пауэлл обнаружил в космических лучах заряженные частицы, получившие в то время название *пи-мезонов*. Сейчас их зовут пионами с массами в 272 раза больше электронной. В скором последствии в 1950 году на ускорителе был обнаружен третий член семейства — нейтральный пион с массой 264 электронных. Таким образом догадка Юкавы подтвердилось с погрешностью в 30%. Юкава получил нобелевскую премию в 1949 году, Пауэлл — в 1950.

У потенциала Юкавы есть другое название и другое происхождение его называют еще *экранированным кулоновским потенциалом*. Он пришел из теории систем со свободными зарядами в начале теории электролитов, потом теории плазмы. Потенциал, создаваемой точечным зарядом в такой среде за счет перераспределения его окружающих зарядов принимает юкавский вид, где величина  $a$  носит название *дебаевской длины экранирования*. Теоретически Дебаем и Хюккелем в 1923 году.

Таким образом мы здесь стреляем из двустволки: каждую задачу которую мы решим для потенциала Юкавы можно будет переформатировать на задачу о поведении зарядов в поле заряженной примеси внутри среды со свободными зарядами.

Интеграл  $f$  оказывается достаточно простым. У нас стоит функция  $\sin qr$ , разложили на 2 экспоненты,  $\exp(ik)$  и  $\exp(-ik)$ . Каждую из них умножили на вот эту экспоненту, проинтегрировали, в знаменатель пошли члены типа  $\frac{1}{ik} + \frac{1}{a}$ . Домножили, получилась конструкция  $1 + ka$ . Величина  $f$  получается:

$$f = -Ba \frac{1}{1 + q^2 a^2}$$

Полное сечение рассеяния это интеграл от квадрата модуля этой величины, получается:

$$\sigma = 4ma^2 \frac{B^2}{1 + 4B \frac{E}{U_0}}$$

Как и наш пальцеобразный анализ говорил нам, что полное сечение рассеяния будет убывать при больших значениях энергии по закону  $\frac{1}{E}$ , вот оно так и есть. Но это ничего не доказывает кроме того, что мы не ошиблись, что наши глазмерные замеры действительно подтверждаются аккуратным алгебраическим расчетом.

Одна важная особенность состоит в том, что мы можем сделать в этой форме предельный переход, в котором  $a$  будет стремиться к бесконечности, то есть у меня не будет радиуса спадания, у меня будет стоять всюду экранировка  $e^{-0}$ , то есть потенциал будет по существу кулоновский. А вот эту величину  $a$  умноженную на  $U_0$ , коэффициент при кулоновском выражении, мы можем объявить константой. Тогда у нас пойдет задача о рассеянии на кулоновском потенциале. У нас получится амплитуда, которая равняется

$$f = \frac{2m\alpha}{\hbar^2 q^2}$$

где  $\alpha = U_0 \cdot a$ .

Мы можем переписать эту формулу, учитывая, что  $\hbar q$  это величина изменения импульса, а импульс это есть  $mV$ , мы можем записать величину  $q$  через  $\sin \frac{\theta}{2}$  и коэффициент пропорциональности, и для величины сечения получить

$$d\sigma = \frac{\alpha^2}{(2mV^2)^2} \cdot \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Оказывается, что формула для дифференциального сечения рассеяния, полученная нами в первом борновском приближении, формула, которая по истории, по философии представляет собой первый член последовательности, которую надо еще старательно суммировать. Но оказывается, что если мы ее суммировать не будем, а просто вычеркнем все члены, кроме первого, то первый член даст нам выражение, полностью и в точности совпадающее с результатом классической механики. Именно эту формулу вывел Резерфорд в 1911 году, приступая к своим экспериментам, и именно эта формула носит название *формулы Резерфорда* и она находится в совершенно исключительном положении: с одной стороны мы видим, что  $\hbar$  — постоянной планка — здесь нет если мы посмотрим на наш бэкграунд, то окажется, что вообще амплитуда содержит  $\hbar^2$  в знаменателе, а сечение рассеяния содержит в знаменателе член  $\hbar^4$ . Это сильно квантовое выражение и во всем математических возможностей есть только одна точка, один островок, в котором потенциал устроен так, чтобы эта  $\hbar$  выпала из формы, и этот островок соответствует кулоновскому взаимодействию, важнейшему для нас по физическим причинам. В нашей вселенной добра, которая взаимодействует законом кулона, немерена. А с математической точки зрения ситуация такая что, пока никаких аналогов таким ситуациям не найдено.

Есть рецептура классического решения. Есть рецептура квантовой решения. Они совпадают друг с другом. Это редкое, но положительное явление, но еще и дополнительная деталь в том, что если решать задачу приближённо с помощью первого борновского приближения, то получается тот же самый результат, что и при точном решении задачи. Можно перевернуть постановку задачи и доказать следующее утверждение.

Рассмотрим бесконечный ряд борновского приближения для задачи рассеяния на кулоновском потенциале. Доказать что сумма всех членов от 2 до бесконечного в точности равна нулю. Сама постановка не очень привычна, но во всяком случае результатов в этом направлении не имеется.

Что ж, по крайней мере в любой ситуации у нас есть опорные точки. Что нам нужно сделать дальше? Во-первых, мы упоминали о возможности построения борновского приближения альтернативного, основанного на стационарном уравнении Шрёдингера. Это стоит посмотреть, во-первых, из чистого любопытства: количество методов, которыми описывается та или иная физическая модель, это ценнейший ресурс.

Мы шли к этому выражению через золотое правило Ферми, а есть возможность подойти со стороны стационарного уравнения Шрёдингера, в который будут входить потенциалы и обычные волновые функции. Что мы ждем на этом пути? У нас есть

маленькая зацепка, эта маленькая зацепка связана с выбором знака выражения для амплитуды. А вот во-вторых у нас пока нет условий для применимости первого борновского приближения. Мы говорили, что наверное  $V$  невелико,  $\frac{E}{U_0}$  велико, но это не то же самое, что на плоскости  $V - \epsilon$  нарисовать какую-то границу и сказать вот здесь можно, здесь нельзя.

Но, разумеется, можно ничего этого не делать в 21 веке: взяли потенциал, тот же потенциал Юкавы, начали решать задачу численно, это будет уже ёмко, потому что волновая функция теперь будет не одномерная, а трехмерная. Сколько точек по  $x$ ,  $y$ ,  $z$  надо взять. Наверное, никак не меньше сотни. Вот уже  $10^6$  точки решетки. Дальше надо решать уравнение Шрёдингера итерациями, пока не сойдутся все эти значения и это будет расчет, из которого надо будет вынуть еще поток падающий, поток ушедший. Конечно, это все можно автоматизировать, но работы по прямому численному решению трехмерной задачи рассеяния попадают редко. Сама по себе оценка она тоже такая будет немного натянутая, но находящаяся в противоречии с коллективным опытом.

## Борновское приближение

Как обстояло дело, когда мы решали одномерную стационарную задачу, превращая уравнения Шрёдингера в интегральные? Записали уравнение Шрёдингера, записали уравнение для волновой функции через волновую функцию свободной частицы и функцию Грина и подставили в первом приближении вместо точной волновой функции в интегральном члене волновую функцию нулевого приближения. Получили интеграл, который исследовали и показали, что асимптотическая форма потока выражается через некий определенный интеграл, с которым уже приходилось и приходится справляться. То же самое и здесь. Стационарное уравнение Шрёдингера:

$$(\Delta + k^2)\psi(\vec{r}) = u(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

где  $u$  это приведенная потенциальная энергия, умноженная на  $\frac{2m}{\hbar^2}$  и имеющая размерность единица на квадрат длины.

Теперь мы можем записать решение этого уравнения в виде

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + \int G(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') d\vec{r}'$$

где  $\phi$  и  $G$  — общее решение и функция Грина уравнения Шрёдингера для свободной частицы.

Из общего вида функции Грина, которую мы научились выражать через собственные функции свободного движения плоские волны, у нас может быть получено выражение для функции Грина:

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{e^{i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Если  $k$  равно нулю, если энергии нет, то у нас задача оказывается такой: нам нужна собственная функция лапласиана. Мы вспоминаем уравнения для точечной частицы: лапласиан кулоновского потенциала равняется плотности, то есть трёхмерной  $\Delta$ -функции. Как раз примерно это у нас здесь и прописывается. Теперь мы можем выбрать здесь разные знаки при мнимой части. Знак «+» у  $G$  означает, что перед нами функции Грина, которая описывает расходящиеся на больших расстояниях волны. Мы можем обнаружить, что у нас могут быть и сходящиеся волны, для них должен быть другой знак. Тогда мы можем записать

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \phi(\vec{k}, \vec{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i\vec{k}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \cdot U(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\vec{r}'$$

Если  $r \rightarrow \infty$ , то мы можем выделить множитель  $e^{ikr}$  из нашей экспоненты, тогда асимптотическое решение получится таким:

$$\psi(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{i\vec{k}\vec{r}} U(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\vec{r}'$$

Теперь читаем, что у нас получилось. Оказывается, что на больших расстояниях наше модифицированное решение представляет собой сферическую волну, которая расходится по всем направлениям. Амплитуда этой волны убывает по закону  $\frac{1}{r}$ . Это прекрасно, потому что интенсивность потока у нас убывает как  $\frac{1}{r^2}$ , а следовательно поток у нас есть  $\frac{1}{r^2} \cdot S$ , где  $S$  — площадь сферы. Оказывается, что что поток рассеянных частиц не зависит от того, на каком расстоянии мы его измеряем. Это прекрасно, иначе у нас была бы катастрофа. Мы когда проектируем эксперимент (с источником, плоскими волнами, счетчиком  $c_1$  и  $c_2$ ), у нас мысль состоит о том, что полный поток через поверхность, как бы мы ее не провели и не составили из этих счетчиков, должен быть одним и тем же, поставим их близко или далеко.

Следующий шаг такой. Вместо  $\psi$  в подынтегральное выражение подставляется плоская волна, в точности так мы делали это в одномерном случае. В итоге получается форма для амплитуды рассеяния, которое имеет вид

$$\psi(\vec{r}) = \phi - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}'} U(\vec{r}') d\vec{r}'$$

Знак «-» связан с построением функции Грина.

Теперь, как выжать отсюда результаты, позволяющие получить оценки для применимости этого приближения? На простом физическом соображении. Поправка, которую мы сосчитали к волновой функции, должна быть мала в сравнении с начальной самой по себе волновой функцией. Чему равна эта поправка? Это зависит от того, на каком расстоянии мы от потенциала. Естественно предположить, что характерная точка это поперечник потенциала  $a$ . Тогда этот интеграл мы можем оценить: множитель  $\frac{m}{\hbar^2}$  останется, величину  $U$  заменим величиной  $U_0$ . Интеграл мы можем заменить величиной  $a^2$ , и в итоге получается, что  $\phi^{(1)}$  (первая поправка) у нас будет

$$\varphi^{(1)} \sim \frac{m}{\hbar^2} a^2 U_0 \cdot \varphi, \quad \varphi^{(1)} \sim B \varphi^{(0)}$$

При анализе структуры членов интегрального уравнения, описывающего рассеяние в стационарном поле, оценка членов после первой итерации такова: поправка первого порядка к волновой функции вблизи центра рассеяния имеет порядок величины самой невозмущенной функции умножить на  $B$ , где  $B$  — борновский параметр. Вот мы получили подтверждение этого условия.

Второй случай. Если мы теперь хотим рассмотреть движение быстрых частиц, то мы вспоминаем, как работает вот этот селектирующий фактор. Он обнуляет интеграл на всех углах кроме маленьких, значит, у нас в поправку <sup>(1)</sup> входит еще множитель

$$\frac{1}{(ka)^2}$$

Входит еще большая величина, и, следовательно, у нас получаются условия применимости при такого вида:

$$B \ll ka$$

В наглядных образах (рис. 21.6): если  $ka$  маленькая, у нас борновское приближение применимо при малых значениях борновского параметра; если  $ka$  большое, у нас борновское приближение применимо при условии, когда борновский параметр меньше, чем  $ka$ .

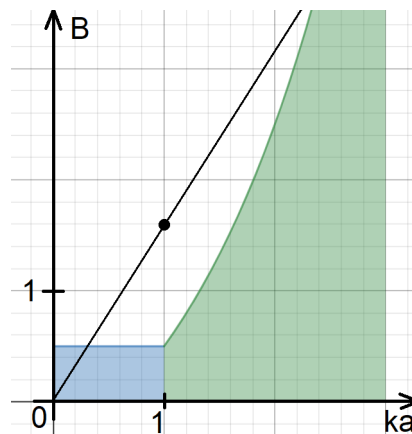


Рис. 21.6. Применимость борновского приближения

Мы на глаз «откусили» половину плоскости двух наших независимых переменных  $ka$  и  $B$ . Сначала остановимся и рассмотрим, куда мы попадаем. Последнее неравенство мы можем записать в виде неравенства для энергии: из

$$k^2 \gg \frac{B^2}{a^2}$$

следует, что энергия много больше  $B U_0$ . Значит, для потенциала Юкавы, у которого параметр был 18 мэВ, у которого борновский параметр был 1.7 мэВ, получается, что

$E$  должно быть много больше 30 мэВ. Борновское приближение допустимо при  $E \gg 30$  мэВ. Много это или мало? Зависит от того, каким энтузиазмом мы располагаем в отношении двойного шеврона неравенства. Значит  $E$  должно быть порядка 150 мэВ.

Но дело в том, что мэВ это две электронных массы, и при энергии больше 140 мэВ становится возможным рождение пионов. Иными словами, исследования области малых энергий, где можно считать, что число частиц сохраняется, оно, с одной стороны, сильно ограничено, а с другой стороны, рассмотрение с помощью борновского приближения требует нас уйти в область, где необходим совершенно другой подход.

На схеме рис. 21.6 нам нужно рассмотреть, что происходит в области над чёрной линией — в области, где частицы движутся медленно,  $ka$  много меньше единицы, а с другой стороны, где можно описывать взаимодействие частиц потенциалом, а вовсе не строить какую-то полевую теорию, в которой будет происходить рождение частиц. Нужны новые идеи.

Проще всего вернуться назад и вспомнить, что мы имеем дело с системой, которую можно описывать как состояние непрерывного спектра частицы в центральном потенциале. Мы умеем решать уравнение Шрёдингера для таких систем, потому что, во-первых, мы знаем, что у нас допустимо разделение переменных, и мы можем нашу волновую функцию разделить на произведение функции, зависящей только от радиуса, (раньше мы её обозначали как  $R(r)$ ), и сферической функции  $Y_l^m$ , которая описывает зависимость от двух других углов. После чего у нас угловая часть решается точно. Мы знаем вид этих волновых функций, они называются *сферическими гармониками*. Нам нужно научиться решать радиальное уравнение вида

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) + k^2 \right\} R_{kl} = 0$$

Перед нами одномерное дифференциальное уравнение второго порядка. Мы научились с такими вещами вычислительно справляться с помощью метода стрельбы. Здесь ситуация немного другая. Мы можем произвольным образом задавать начальные условия  $\psi$  и  $\psi'$  в начале координат, потом просить компьютер сосчитать нам функцию от координат. Мы будем получать при дополнительно двух начальных условиях два разных решения, из которых путем изготовления линейных комбинаций можно будет найти те, у которых есть только форма расходящихся волн и только форма сходящихся волн. Всё это совершенно несложно, но требует определенной арифметической работы.

Но, во-первых, вторая часть работы достаточно однородна математически можно, заставить компьютер накопить нам таблицу таких решений и выбрать из них только те, которые нам физически нужны. Но есть еще одно соображение, которое говорит, что нас интересуют в первую очередь свойства решения на больших расстояниях, а на больших расстояниях у нас, скорее всего, вот этот потенциал короткодействующей уже влиять никак не будет, и наше решение будет описываться вот этим уравнением, а это есть уравнение для свободной частицы.



Теперь один единственный арифметический ход. Если у нас частица полностью свободна, то мы пишем для нее решение, имеющее вид расходящейся волны и сходящейся волны. Если у нас вблизи начала координат есть возмущение, оно частично смешивает эти функции, и решение полной задачи будет у нас представлять решение для свободной частицы со сдвинутой фазой. А теперь одна важная идея: сходящаяся волна и расходящаяся волна имеют в точности одинаковые энергии. Что нам известно про поведение двух решений, относящихся к в точности вы рожденному случаю под воздействием возмущения?

Две ямы. Развели ямы на парсек. Включили слабейшие взаимодействие, и тут же оказывается, что у нас есть симметричное решение и антисимметричное, волновая функция имеет fidelity с невозмущенной  $\frac{1}{2}$ : она повернулась настолько, насколько она может. Малейшее возмущение может чрезвычайно сильно изменить природу волновой функции, смешав 2 вырожденные компоненты. Так оно и происходит: волновая функция  $R$  у нас имеет вид

$$R \sim \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right)$$

**Определение 21.1.** Величина  $\delta_l$ , которая дает сдвиг фазы, вызванный потенциалом, называется *фазой рассеяния*.

Как только мы представили себе, что волновая функция ведет себя таким образом, мы получили возможность строить выражение для сечения рассеяния, которое будет вражда выражаться через фазы рассеяния. Если потенциала нет, фазы рассеяния в точности равны нулю, падает плоская волна, расходится сферическая волна которую мы можем разложить на расходящиеся плоские волны. Рассеяния, нет повернуться ни одна волна не может, сечение рассеяния в точности должно быть равно нулю. Если записать волновую функцию  $\psi(r)$  как сумму:

$$\psi(r) \simeq \sum (2l+1) A_l P_l(\cos \theta) \frac{1}{kr} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right)$$

то мы можем преобразовать ее из этих компонент синуса в экспоненту и, вычтя асимптотический вклад плоской волны, который есть

$$e^{ikz} \simeq \sum i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{i}{2kr} \left[ e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} - e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})} \right]$$

Волна, представляющая собой сумму плоской и сферической связанными с фазовыми сдвигами, должна содержать одну только сферически расходящуюся волну, то есть требования у нас такое:

$$\psi = e^{ikz} \sim \frac{e^{ikr}}{r}$$

То есть, у нас должны быть только члены, у которых в экспоненте стоит положительный член. Отсюда вытекает условие, которое гасит те компоненты, у которых стоят члены со знаком минус. В результате получается:

$$\psi \simeq \frac{i}{2kr} \sum (2l+1) P_l(\cos \theta) \left( (-1)^l e^{-ikr} - e^{2i\delta_l} e^{ikr} \right)$$

Величину  $e^{2i\delta_l}$  обозначают как  $S_l$  и называют *элементом матрицы рассеяния*. Всё это приводит к выражению для амплитуды такого вида:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos \theta)$$

То, что мы сейчас писали, это голая кинематика, это преобразование коэффициентов в двух разложениях свободной частицы по сферическим волнам и рассеянной волны по сферическим волнам, где мы ничего не решали, мы не знаем, какая у нас есть связь между фазовым сдвигом и потенциалом, но требования, чтобы в получившейся задаче у нас присутствовали только расходящиеся волны, говорит нам, что для этого амплитуда должна быть устроена именно так: у нас должна быть зависимость от углов, которая дается полиномами Лежандра, и коэффициент  $(S_l - 1)$ , где  $S_l$  это экспонента от удвоенной фазы рассеяния на данном  $l$ . Это выражение носит название *формулы Хольцмарка*. Она нас продвигает на одну ступеньку в сторону возможности решения задачи о рассеянии волн для медленных частиц на сильном потенциале за счёт соображений, которые у нас можно вычеркнуть из нашей картины.

Если  $ka$  является малой величиной, то в области применимости борновского приближения рассеяние является изотропным. Это значит, что как вперед, так и назад летит одинаковое число частиц. Глядя на эту формулу, мы догадываемся, что таким же свойством будет обладать рассеяние медленных частиц и в сравнительно сильном потенциале, потому что при малых значениях  $ka$ , при малых значениях энергии у нас фазы рассеяния будут быстро убывать с ростом  $l$ , следовательно, эти факторы будут приближаться к нулю, и для описания характера рассеяния при малых значениях энергии нам достаточно будет сосредоточиться на рассмотрении одной только волны со значением момента, равного нулю.

В приближенном выражении у нас получилось, что рассеяние изотропно. По формуле Хольцмарка видно, что изотропное рассеяние это то, в котором доминирует  $S$ -волна, в которой  $P_0(\cos \theta)$  – это константа. Мы делаем гипотезу, что для случая сильных потенциалов тоже доминировать будет  $S$ -волна и, что следовательно, для описания амплитуды всего процесса рассеяния нам надо в первую очередь вычислить функцию  $\delta_0$  – фазу рассеяния самой нижней или  $S$ -волны.

Нам нужна эта теория, поскольку оказывается, что потенциал взаимодействия между нуклонами настолько силен, что он сильно возмущает волновые функции, поэтому теорией возмущений пользоваться некорректно. Мы можем написать какую угодно формулу, но привязать к ее к эксперименту нам скорее всего не удастся.

Теперь мы возвращаемся к тем временам, когда мы разбирали решение уравнения Шрёдингера в центральном поле. Что у нас получилось? Задачи с нулевым значением момента нам давались сравнительно неплохо, но получить явную зависимость решения от параметров нам удалось только в двух-трех совсем простых случаях.



Возьмём в качестве модели сферическую яму, для которой мы все знаем.

$$\chi = rR \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + U(r)\chi = -E_n\chi$$

Как для дискретного спектра, также для непрерывного, если у нас непрерывный спектр, то там, где потенциал есть, и там, где потенциала нет, уровень постоянен, следовательно, весь потенциал нужно загнать в правую часть и решение искать в виде экспонент или тригонометрических функций.

**Пример 21.2.** Нам нужно простейшее решение, у которого  $\chi(0) = 0$ .

$$\chi_L = \sin qr, \quad \text{где } q = \frac{\sqrt{2m(E + U_0)}}{\hbar}$$

$$\chi_R = A \sin(kr + \delta_0), \quad \text{где } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Левое решение мы записываем в обычной форме радиальной функцией, которая должна обращаться в ноль в нуле, а правое решение мы написали в виде, используя фазовый сдвиг, который у нас входит в выражение для асимптотики волновой функции, который у нас входит в выражении для амплитуды и которую мы хотим определить. Мы знаем, что в этом месте обе волновые функции должны совпасть. У нас нет скачков каких-то резких, можно сшить функцию и сшить производную, и в результате мы получаем выражение, которое имеет вид

$$\delta_0 = -ka + \arctg\left(\frac{k}{q} \operatorname{tg}(qa)\right)$$

## Лекция 22 Рассеяние в потенциальном поле

### Задача рассеяния в потенциальном поле

Мы рассматриваем задачи о рассеянии в потенциальном поле, которые мы чаще всего рассматриваем как центрально симметричное и, если не сказано нечто иное, представляем себе как потенциальную яму, имеющую характерную глубину  $U_0$  и характерную ширину  $a$ . Частица имеет массу  $m$ : надо помнить, что это обычно приведенная масса. Если сталкиваются две одинаковых частицы, то приведенная масса есть масса частиц и пополам. И, наконец, мы решаем задачу в квантовой теории присутствует фундаментальная константа — постоянная Планка. Основным начальным условием у нас является энергия начальной частицы  $E_n$ , она же может быть выражена через волновой вектор как

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Из этих четырех масштабов, как хорошо известно, строится безразмерная величина борновский параметр

$$B = \frac{2mU_0 a^2}{\hbar^2},$$

которая характеризует силу потенциала. Неоднократно говорилось, что мы можем её прочесть как отношение действия к постоянной планка в квадрате:

$$B = \left( \frac{S}{\hbar} \right)^2$$

Большие борновские параметры это сильный, ёмкий потенциал, который содержит большое число уровней (число уровней  $n$  в одномерном случае у нас порядка  $\sqrt{B}$ , в трехмерном потенциале если  $B \gg 1$ , число уровней порядка  $B^{3/2}$ ). Смысл этого параметра нам ясен и, пожалуй, даже привычен.

Вторым параметром берут величину  $ka$  — произведение волнового числа на поперечник потенциала. Если эта величина мала в сравнении с единицей, то это медленные частицы; если велика, то это быстрые частицы. Интересно отметить, что здесь проверяется только отношение кинетической энергии к поперечному размеру потенциала, а глубина потенциала остается в небрежении. Но тем ни менее, параметров два, и в принципе размещение наших методов и результатов должно вестись на плоскости, где отложены  $ka$  и  $B$ . Первым нашим шагом было решение задачи с помощью борновского приближения. Версии, когда мы начинали с нестационарной задачи и вычисляли скорость перехода по золотому правилу Ферми, а потом мы проверили эту схему подхода с помощью решения уравнения Шрёдингера уже стационарного, но в интегральной форме. Когда мы стали оценивать отношение величины поправки к волновой функции, к невозмущенной волновой функции, к плоской падающей волне, мы пришли к следующему выводу.

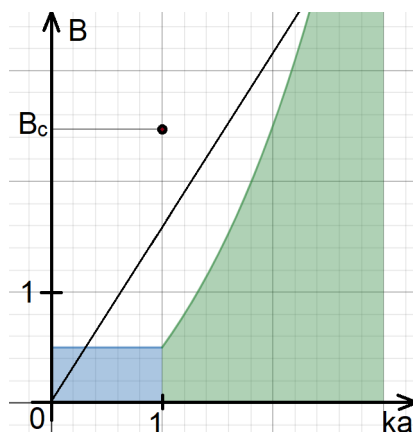


Рис. 22.1. Применимость борновского приближения

Область, в которой применимо борновское приближение, устроено так: или борновский параметр мал по сравнению с единицей, или борновский параметр мал по сравнению с величиной  $ka$ . Несколько утрируя, мы вместо сильных неравенств поставим равенства и получится ситуация, изображённая на рис. 22.1. Есть особый случай, представляющий исключение и не позволяющий использовать безразмерный параметр. Например и в первую очередь, это кулоновский потенциал. У нас нет четырёх параметров есть  $m$ , есть  $\hbar$  и есть  $e^2$ . Поместить и изобразить ее на этой плоскости нельзя. Но, с одной стороны, задача решается до конца с помощью аналитического решения уравнения Шрёдингера, с другой стороны, по игре природы оказывается, что приближение первое борновское в этой задаче дает в точности тот же результат для сечения, что и точное решение. Эта ситуация скорее уникальная, чем редкая, но, по крайней мере, закрывает для нас важнейшую задачу о кулоновском взаимодействии.

Какие еще реальные потенциалы нас могут интересовать? По тому, что мы делали до сих пор, на подхвате за атомными и молекулярными системами у нас стоят ядерные системы. Простейшая ядерная система — 2 нуклона. Известно, что потенциал зависит от суммарного спина системы, если протон и нейтрон имеют одинаковые спины в триплетном состоянии, у системы есть связанное состояние с энергией 2.2 МэВ, а одно только знание уровня энергии нам не позволяет восстановить весь потенциал, потому что у него два параметра: ширина  $a$  и глубина  $U_0$ .

Оказывается, у нас даже есть некая дополнительная гибкость. Мы можем сделать потенциал поуже, поглубже, пошире, помельче, а уровень энергии держать на одной и той же глубине. Мы немного позже это подробнее сделаем, но ситуация, в которой мы попадаем здесь, достаточна ясна. Один из важнейших результатов состоит в том, что если у нас система характеризуется центральным потенциалом притяжения, то существует критическое значение борновского параметра такое, что при меньших значениях у нас нет связанных состояний, потом по квадратичному закону начинает вести себя зависимость энергии связи от разности  $V$  и  $V_c$  ( $V$  критическое), потом она как-то без характерных особенностей растет, а потом выходит на монотонный рост, приближаясь к дну ямы. Самое главное это  $V_c$  — мы знаем, что, если взять

модель прямоугольного потенциала, параметр  $V_c$  это  $\frac{\pi^2}{4} \simeq 2.47$ . Иными словами, на этом графике (рис. 22.1) где-то в окрестности точки, соответствующей значению  $V_c$ , находятся ядерные потенциалы межнуклонного взаимодействия.

Наибольший интерес у нас вызывает движение медленных частиц, потому что с движением быстрых частиц нам эксперимент обещает разрушить нашу основную схему взаимодействия фиксированного числа частиц простым центральным потенциалом. Дело в том, что при столкновении частиц энергией порядка сотни МэВ и выше могут появляться новые частицы. Этого наша модель никак не учитывает, ее надо менять совершенно радикально. А с другой стороны, самое интересное, с точки зрения практических приложений ядерной физики, это как раз та область, которая у нас лежит в окрестности точки, соответствующей значению  $V_c$ , — это медленные частицы в потенциале с довольно большим борновским параметром.

Мы вышли на тот рубеж, на котором мы остановились. Одна из важнейших схем описания движения частиц центральном потенциале основана на том, что как в случае дискретного спектра, так и в случае непрерывного спектра можно провести разделение переменных и, разделив переменные, закончить решением одномерных уравнений Шрёдингера, описывающих радиальную волновую функцию. Эти волновые функции будут характеризоваться двумя квантовыми числами —  $R_{kl}$ , где  $k$  — волновое число, то есть как-то выраженная энергия,  $l$  — угловой момент, орбитальный момент. Если  $ka \ll 1$ , то мы знаем, что медленные частицы в борновском приближении рассеиваются изотропно. Это означает, что нас в первую очередь удовлетворяет описание  $P_0(\cos \theta)$  полинома Лежандра, который равняется константе. Рассеяние медленных частиц на короткодействующем потенциале изотропно — мы это видели для случая теории возмущений. Мы это допускаем как гипотезу для случая, когда потенциал сильный в том смысле, что  $V > 1$ .

Мы получаем исследовательскую программу, состоящую из одного пункта: рассмотреть рассеяние  $S$ -волны, найти  $\delta_l$  — фазу рассеяния волны с моментом  $l$ . Это фаза будет при заданной форме потенциала зависеть от двух вещей: во-первых, если форма потенциала известна, то нам все-таки можно взять потенциалы разной емкости, или силы, или вместимости и характеризовать параметром  $V$ , и, во-вторых, при заданном потенциале (в реальном мире не так просто менять потенциал) можно поменять начальную энергию частицы, поменять  $k$ , поменять  $ka$ , найти  $\delta_0$  как функцию этих двух переменных. Понятно, что здесь есть еще вопрос о форме  $U(r)$ , и понятно, что наш опыт работы с состояниями дискретного спектра говорит, что все короткодействующие потенциалы похожи друг на друг. Поэтому мы особо себя не обогатим исследованием, в котором мы будем менять форму потенциала.

Когда мы решали одномерное уравнение Шрёдингера для частиц, движущиеся по оси, у нас все-таки была коллекция гладких потенциалов-легал, допускающих точное решение уравнения Шрёдингера. С одной стороны, были всякие кусочно-постоянные потенциалы, которые доводили дело до трансцендентного уравнения, нельзя было написать явную формулу, но мы очень близко к этому останавливались, а с другой стороны, в любом задачнике будет потенциал  $\frac{1}{\cosh^2}$ , что точно решается. Потенциал

Морзе —  $e^{(x-1)^2}$  — точно решается. Есть потенциал  $\frac{1}{\text{tg}^2 x}$  — вот такой с бесконечно жесткими стенками точно решается.

Но мы находимся в другой ситуации. Для нас важнее качественно понять, как устроена рассеяние. Это серьезная задача. Зная ее результаты, мы оправдываемся в том, что мы возьмем одну единственную модель — модель прямоугольного потенциала, модель сферической ямы, у которой профиль потенциала будет довольно прост (рис. 22.2).

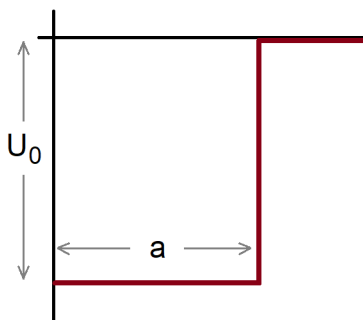


Рис. 22.2. Прямоугольный потенциал

Причина очень простая. Дело в том, что мы мгновенно пишем волновую функцию. Пусть в левой части потенциала у нас волновое число

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

и волновая функция  $\sin qr$ , а в правой части волновое число

$$q = \frac{\sqrt{2m(E + U_0)}}{\hbar}$$

$$\sin(qr + \delta_0)$$

Дальше это известные процедуры: мы получаем систему уравнений, из которой определяем условия сшивки. Получается такая зависимость:

$$\delta_0 = -ka + \arctg\left(\frac{k}{q} \text{tg}(qa)\right)$$

Но мы можем записать

$$qa = \sqrt{k^2 a^2 + B}$$

Мы видим, какая сложная ситуация возникает.  $B$  может быть маленьким. Нам надо посетить этот угол. Там, где  $B$  маленькое, там работает борновское приближение, и там наша теория, если она чего-то стоит, должна дать результат, совпадающий с борновским приближением.

Допустим, что нет. Тогда у нас на руках окажутся 2 теоретических метода, которые в одной и той же области параметров для слабых потенциалов дадут разные

результаты. Как быть в этой ситуации? Сравнивать их с экспериментом? До сих пор во всех областях теоретической физики принцип соответствия говорил, что два приближения, построенных на разных принципах для одной и той же области, в главном члене дают одинаковый результат. Значит, у нас должна пройти проверка для малых  $B$ , потом есть случай больших  $B$  (большой понимаем в житейском смысле как 5 и больше), ну и наконец переходный случай —  $B$  порядка единицы. Для каждого из этих случаев нам надо посмотреть на значение параметра  $ka$  — оно может быть маленьким, оно может быть порядка единицы, оно может быть большим, оно может быть много меньше единицы, много больше  $B$  и т.д.

Мы видим, что, несмотря на предельную простоту задачи, анализ будет достаточно объемным. Могло бы оказаться, что все это сводится к одной единственной формуле, и мы просто рассматриваем кусочки одной простой кривой, но здесь нас ждет другая ситуация. Окажется, что поведение функции  $\delta_0$  от  $B$  и  $ka$  в разных областях различается очень сильно. Нас ждет очень содержательная по своим выводам теория.

Теперь сфокусируемся на идее сферически симметричного потенциала, описывающего дейтрон. Мы приводили в качестве примера модель Юкавы, в которой потенциал описывался экспонентой, деленной на  $r$ . Юкава говорил, что характерную длину надо взять  $2 \cdot 10^{-13}$  см, а характерную константу взаимодействия

$$\sqrt{\text{frac}U_0a}$$

он брал как несколько элементарных зарядов. Мы знаем, что у нас должно получиться. Мы знаем, что есть уровень 2.2 МэВ. Значит,  $B$  у нас должно быть равно 2.47 или больше. Соответственно, глубина ямы должна быть 25.7 МэВ. Мы видим уже сейчас, что у нас при этих параметрах получается, что глубина уровня, единственного уровня, составляет меньше чем 0.1 от глубины ямы. Хороший результат, потому что мы разбирали эту ситуацию и говорили, что это как раз характерная область, когда уровень только что появился в яви. У нас была теория, которая исследовала поведение вот такой ямы в одномерном случае и дала нам уравнение

$$\sqrt{B(1-\epsilon)} = -\sqrt{\frac{1-\epsilon}{\epsilon}}$$

Теперь мы знаем, что  $\epsilon$  у нас маленькая величина около 0.1. Мы знаем, что  $B$  — величина в несколько единиц больше, чем 2.5. Мы можем подогнать эти параметры под эксперимент. У нас получится  $B = 3.52$  и, соответственно, глубина ямы будет 36.6 МэВ.

## Рассеяние медленных частиц в случае близости к единице борновского параметра

Теперь мы посмотрим, как будет вести себя рассеяние медленных частиц, если борновский параметр порядка единицы. Вот как раз мы хотим попасть в окрестность

точки, соответствующей значению  $B_c$ , на рис. 22.1. Мы смотрим на наше соотношение

$$qa = \sqrt{k^2 a^2 + B}$$

и вспоминаем, что если  $ka$  у нас мало по сравнению с единицей, то  $k^2 a^2$  мы можем вычеркнуть, тогда  $qa \simeq \sqrt{B}$ . Во-вторых,  $k$  у нас маленькое по условию ( $ka$  много меньше единицы), а  $q$  это  $\sqrt{B}$  (это единицы, это большая величина). Значит,  $\frac{k}{q}$  много меньше предположительно единицы? тогда арктангенс мы можем снять, потому что  $\arctg(\phi)$  начинает при малых  $\phi$  просто быть приблизительно равным  $\phi$ . Тогда у нас остается такое выражение:

$$\delta_0 = ka \left( -1 + \frac{\text{tg} \sqrt{B}}{\sqrt{B}} \right)$$

Для рассеяния медленных частиц на потенциале с борновским параметром порядка единицы или больше фазовый угол сдвига для медленных частиц при энергии, стремящейся к нулю, стремится к нулю. В итоге амплитуда рассеяния  $S$ -волны, которая представляет собой

$$f_0 = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_0} - 1)$$

Теперь.  $\delta$  маленькая, поскольку  $k$  маленькое. После нескольких преобразований, остаётся

$$f_0 \simeq \frac{\delta_0}{k}$$

Амплитуда рассеяния с волны при  $k \rightarrow 0$  остается конечной, поскольку фаза ведет себя так же, как волновое число. Теперь мы можем ее записать как:

$$f_0 \simeq a \left( -1 + \frac{\text{tg} \sqrt{B}}{\sqrt{B}} \right) \simeq 2.68a \simeq 5.36 \text{ Ферми}$$

**Определение 22.1.** Предел амплитуды рассеяния при  $k \rightarrow 0$ , взятый с обратным знаком, называется **длиной рассеяния**.

Наша длина рассеяния получилась 5.36 Ферми. Если посмотреть экспериментальные значения, то справочники дают для этой величины 5.39. Погрешность 0.6%. Особенно гордиться совпадением здесь не получится, потому что точное согласие наполовину предопределено тем, что мы подгоняли параметры  $U_0$  и  $a$  под экспериментальный уровень, а наполовину случайно, потому что ширину мы взяли из потенциала Юкавы, потенциал Юкавы устроен совершенно по-другому и могло бы здорово не совпасть.

Что такое *парциальное сечение рассеяния*? Если про все волны забыть и учитывать только  $S$ -волны то сечение рассеяния  $S$ -волны будет:

$$\sigma = 4\pi(20 + 1)|f_0|^2 \simeq 28\pi a^2$$

Оказывается, что в той задаче, которую мы решили честно с достаточной арифметической точностью, получается ответ: сечение рассеяния существенно больше, чем



поперечник потенциала, на котором происходит рассеяние. Выписали трансцендентное уравнение, нашли его приближенный корень. Действительно,  $S$ -волна доминирует в рассеянии. Если заняться проверкой, то можно будет убедиться, что амплитуды  $1p$ -волны,  $2d$ -волны и т.д. будут очень маленькие, но здесь будет характерно большой потенциал и сечение имеет большую площадку.

Как ведет себя парциальное сечение при больших энергиях? Сейчас мы работали со случаем  $ka \ll 1$ , значит, энергия маленькая. Интересно посмотреть, что будет, если мы уйдем вправо от окрестности точки, соответствующей значению  $B_c$  (рис. 22.1).

Если это так, то мы можем взять соотношение

$$qa = \sqrt{k^2 a^2 + B}$$

Теперь мы объявляем  $ka$  новой переменной  $z$ . Тогда вот эта строчка у нас будет выглядеть так:

$$q = \sqrt{B + z^2}$$

Допустим, что энергия велика. Тогда вот член  $z$  — главный, мы его выносим, раскладываем корень и у нас получается:

$$q \simeq z + \frac{B}{2z}$$

Для тангенса  $\delta_0$  мы имеем выражение:

$$\operatorname{tg} \delta_0 = \frac{\frac{k}{q} \operatorname{tg}(qa) - \operatorname{tg}(ka)}{1 + \frac{k}{q} \operatorname{tg}(qa) \operatorname{tg}(ka)}$$

Что у нас стоит в числителе? У нас  $q$  примерно равно  $k$ , нам нужно осторожничать, потому что если мы примем приближение  $k$  в точности равно  $q$ , мы получим  $\operatorname{tg} \delta_0 = 0$ , а это значит, что сечение обращается в 0.

Конечно, мы работаем в области, где энергия велика и опять вспоминаем, что наши расчеты в борновском приближении давали нам вот такую зависимость: сечение убывает с ростом энергии. Так что мы легко верим в то, что с ростом энергии у нас должно убывать сечение, а значит, должна убывать фаза  $\delta_0$ . Значит, теперь нам надо сосчитать поправочный член. Мы можем записать следующее соотношение:

$$\operatorname{tg} \left( z + \frac{B}{2z} \right) - \operatorname{tg} z \simeq \frac{B}{2z} \simeq \delta_0$$

Парциальная амплитуда в  $S$ -волне в этом случае будет:

$$f_0 \simeq \frac{\delta_0}{k} \simeq \frac{B}{2k^2 a}$$

Теперь мы готовы написать выражение для парциального сечения.



Если  $E \gg U_0$ :

$$\sigma_0 = 4\pi \frac{B^2}{4k^2 a^2} a^2 = 4\pi a^2 \left( \frac{U_0}{E} \right)^2$$

Мы приходим к выводу, что для одной парциальной волны, соответствующей нулевому моменту, дающей сферически симметричную картину рассеяния, при увеличении энергии в сравнении с глубиной потенциальной ямы сечение начинает монотонно убывать, это убывание происходит по закону  $\frac{1}{E^2}$ . Но у нас было выведено, что полное сечение убывает как  $\frac{1}{E}$ . Чему можно верить?

Понятий и, соответственно, величин здесь достаточно много. Поэтому нужно четко отслеживать, что мы вычисляем и в каких предположениях. Когда мы заинтересовались поведением  $\sigma_0$  — сечением парциального рассеяния  $S$ -волны, мы аргументировали свой интерес тем, что мы знаем области, в которых все сечение является сечением рассеяния  $S$ -волны. Это та область, в которой рассеяние изотропно. Это область, в которой  $ka$  много меньше единицы. А теперь мы из этой области перешли вправо —  $ka$  стало много больше единицы. В этом случае мы знаем, что у нас рассеяние не должно стать достаточно резко анизотропным.  $\sigma_0$  будет давать только описание части этого процесса, а полная амплитуда рассеяния может быть во много раз больше? чем сечение изотропной компоненты. Значит, у нас полное сечение по нашей теории борновского приближения ведет себя как  $\frac{1}{E}$ , а сечение рассеяния  $S$ -волны есть  $\frac{1}{E^2}$ , что гораздо меньше полного сечения, потому что у нас теперь в картине рассеяния участвует ещё и волны с высшими значениями моментов.

Так что комментарий здесь такой: при  $E \gg U_0$  у нас  $\sigma \gg \sigma_0$ . Пока система выдерживает все наши проверки.

Следующий шаг. Мы хотим посмотреть, как будет меняться сечение рассеяния, если мы при малом значении  $ka$  рассмотрим несколько разных потенциалов. Формула у нас для этого есть. Мы написали ранее:

$$\operatorname{tg} \delta_0 \simeq ka \left( -1 + \frac{\operatorname{tg} \sqrt{B}}{\sqrt{B}} \right)$$

График будет выглядеть следующим образом (рис. 22.3):

Оказывается, что сечение рассеяния теперь при изменении  $B$  ведет себя довольно сложно. У нас здесь есть две постановки задачи. Первое: как мы можем поменять  $B$ ? Ответ: мы должны поменять нашу физическую систему. Например, мы можем рассмотреть взаимодействие нейтрона с ядром, и у этого ядра может быть разное число протонов и нейтронов. Поскольку там действуют силы притяжения, мы можем сказать, что чем больше ядро, тем будет больше  $B$ , и с ростом  $B$  мы движемся по этой линии, а с другой стороны, мы вспоминаем, что у нас

$$q = \sqrt{B + z^2}$$

Значит, на самом деле у нас в нашем выражении стоит не  $\sqrt{B}$ . а  $\sqrt{B + z^2}$ . Теперь, меняя начальную энергию, мы эту величину можем немного поменять. То есть у нас есть разные способы, с помощью которых мы можем двигаться по этой оси.

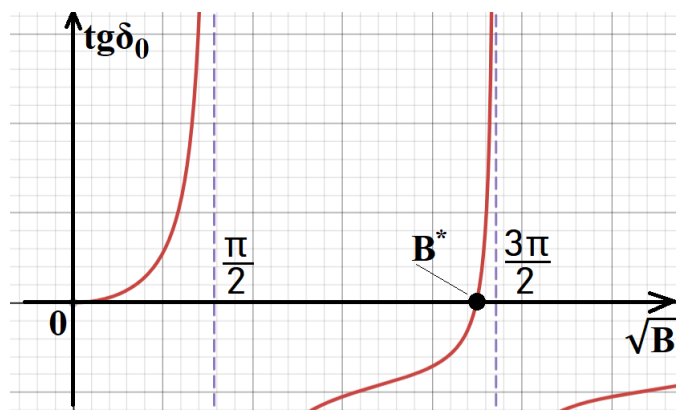


Рис. 22.3. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta_0$  от  $\sqrt{B}$  с периодом  $\pi$

Самым интересным является точка пересечения линии с осью  $\sqrt{B}$  (точка  $B^*$ ). Что происходит, если мы проходим вот этой частью через точку, где у нас  $\operatorname{tg} \frac{\sqrt{B}}{\sqrt{B}}$  в точности равен единице? Такие точки присутствуют на каждой линии. У нас  $\delta_0$  ведет себя примерно по линейному закону. А теперь, если мы хотим посмотреть, как у нас будет вести себя сечение рассеяния, то оно будет пропорционально  $\delta_0^2$  и значит оно будет выглядеть на графике как парабола.

Оказывается, что решение простейшей модельной задачи о рассеянии  $S$ -волны на прямоугольной потенциальной яме при исследовании зависимости сечения рассеяния от борновского параметра, или от малых изменений энергии при значении борновского параметра вблизи критического значения (это критическое значение такое:  $B^* = 4.4931$ ; значит, соответствующее значение  $B$  это 20.2), то оказывается, что в окрестности этого значения сечение рассеяния ведет себя как функция борновского параметра или, соответственно, как функция  $ka$  или как, соответственно, функция энергии — немонотонно.

И что? Этот вопрос возникает, потому что мы поторопились и не дали себе труда внимательно посмотреть на полученные результаты, в частности, порисовать графики, потому что для всех классических моделей с ростом энергии сечение рассеяния убывает.

Таким образом, сам факт появления возможности немонотонного поведения сечения это специфически квантовый эффект. История такая: наличие минимума в зависимости сечения рассеяния медленных частиц от энергии в физике носит название *эффекта Рамзауэра-Таунсенда*. Он был открыт экспериментально в 1921 году при рассеянии медленных электронов на атомах благородных газов, в первую очередь аргона. Картина экспериментальная выглядит примерно, как на рис. 22.4.

Почему работает наша теория, хотя бы качественно? Мы же предположили, что у нас потенциал имеет вид прямоугольный, значит, где-то есть область, где он велик, а потом он скачком спадает. А какой вид имеет потенциал взаимодействия электрона и атома аргона? Поляризация. Электрон создает поле, которое спадает как  $\frac{1}{E^2}$ . Это

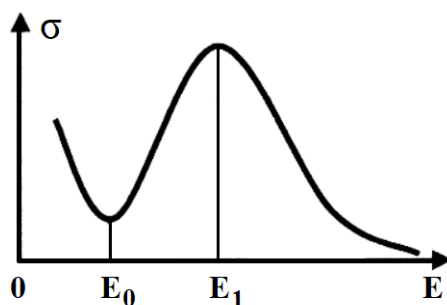


Рис. 22.4. Экспериментальная установка эффекта Рамзауэра-Таунсенда для аргона

поле вызывает дипольный момент, величина которого пропорциональна  $\frac{1}{r^2}$ , и энергия взаимодействия это заряд умноженный на дипольный момент и делить на  $r^2$ , в итоге потенциал убывает как  $\frac{1}{r^4}$ . Это быстро или медленно? Это быстро. Границей у нас является полученная в борновском приближении выражение

$$\int U(r)r^2 dr$$

Если этот интеграл сходится, то потенциал оказывается короткодействующим — существует конечное сечение рассеяния при малых энергиях. А у нас получается, что эта величина сходится. Все логично.

Остается только удивиться тому, как тесно переплелись во времени экспериментальные работы по исследованию закономерностей рассеяния в сложных системах и соответствующей квантовой теории. Не менее интересен и тот факт, что эффект Рамзауэра-Таунсенда имеет место для ядерных систем. Приращение нейтронов с энергиями не более 100 МэВ на ядрах можно попробовать применить эту нашу модель, потому что мы знаем, что поведение нейтрона, взаимодействующего с ядром, характеризуется моделью, в которой плотность ядерного вещества постоянна, значит, радиус растет пропорционально числу нуклонов в степени  $\frac{1}{3}$ . Конкретную формулу мы брали  $1.25 \cdot 10^{-13}$  см умножить на  $a^{\frac{1}{3}}$ , а глубина ямы 50 МэВ.

Мы пользовались такой моделью, когда проходили модель идеального Ферми газа в применении к протонной, нейтронной жидкостям в составе ядра. 50 МэВ хорошая оценка. Тогда ясно, что борновский параметр можно сосчитать, и он оказывается равен  $B = 3.7a^{\frac{2}{3}}$  для ядра. Если мы возьмем маленькое  $a$ , например, Гелий, это 6, если мы возьмем Уран, то это 142. Оказывается, что мы можем пройти по оси  $\sqrt{B}$  от 1 до 12. Значит, у нас будет часть, в котором сечение будет обращаться в ноль, ну и еще две таких части. Значит, здесь характерно, что в точках у нас амплитуда рассеяния меняет знак. Почти всюду она отрицательна, соответственно, длина рассеяния положительна, и только на коротких полосках между

$$B^* + \pi x \text{ и } \frac{\pi}{2} + \pi x \quad (x \in \mathbb{Z})$$

она положительна, длина рассеяния отрицательна.

У большинства ядер длина рассеяния положительна, но ядра с длиной рассеяния отрицательной, хотя и редко, но встречаются, примерами являются Литий и Марганец.

Хорошие результаты. Они показывают, что в нашем распоряжении оказались достаточно гибкие модели, позволяющие переключаться с одной задачи на другую и, самое главное, выдающие весьма простые результаты, которые можно подвязать к эксперименту. Возникает некое убеждение в том, что даже модель прямоугольной ямы с двумя параметрами (глубиной и шириной) достаточно гибка для того, чтобы объяснить разные качественные феномены и даже дать приемлемое количественное поведение.

## Связь сечения рассеяния с дискретным спектром вблизи максимума

Мы видели, что существуют характерные области, в которых происходит перестройка дискретного спектра. Откуда мы это взяли? Мы должны это узнать.

Значение  $\sqrt{B}$  равняется  $\frac{\pi}{2}$ ,  $B$  равняется  $\frac{\pi^2}{4} \simeq 2.47$  — это точка, на которой происходит рождение первого уровня дискретного спектра. Эта точка даёт очень сильное изменение, сечение достигает максимума, возникает некий пик в сечении. Потом идут следующие участки, на которых возникает сложное поведение.

Итак, эвристическая идея: поведение сечения рассеяния связано пока неизвестно как со структурой дискретного спектра вблизи максимума, там, где лежат мелкие уровни, в окрестности границы дискретного и непрерывного спектров. Это гипотеза. Но, с другой стороны, у нас есть замечательная модель, которая дала нам несколько интересных результатов, и имеет смысл её протянуть дальше.

Мы рассмотрим потенциальную яму с единственным связанным состоянием. Она у нас есть и в этом семействе, мы только что подгоняли числа, но мы видели, что есть возможность построить такую яму с одним единственным параметром. Когда мы работали с одномерными моделями, мы придумали модель  $\delta$ -ямы, у которой можно было задать величину энергии связи и нарисовать потенциал, у которого нулевая ширина, бесконечная глубина и один-единственный связанный уровень с определённой энергией.

Когда мы проходили дискретные спектры в центрально симметричном поле, мы сделали почти то же самое. Мы сказали, что можно устремить глубину ямы к бесконечности, ширину ямы к нулю, связав их таким образом, чтобы величина борновского параметра стремилась к критическому значению. В системе возникло единственное связанное состояние с заданным уровнем энергии.

Мы знаем, что волновая функция вне потенциальной ямы это всегда экспоненциально убывающая функция. Следовательно, мы можем

$$\chi = rR = \exp(-\kappa r)$$

Раз экспоненциально затухает, формула, которой мы много раз пользовались, говорит, что скорость затухания  $\kappa$  равняется

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$$

В обратную сторону: мы говорим, что  $-\varepsilon$  (энергия связи) есть

$$-\varepsilon = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$$

Для того чтобы волновая функция всюду описывалась этой формулой, мы можем потребовать, чтобы производная от логарифма этой величины по  $r$  была:

$$\frac{d \ln \chi}{dr} = -\kappa$$

Это определение системы, которая называется *потенциал нулевого радиуса* и которая изображает очень удобную модель: радиус нулевой, глубина бесконечная. Теперь, что мы хотим? Мы хотим, чтобы волновая функция, с одной стороны, удовлетворяла этому уравнению, а с другой стороны, чтобы на больших расстояниях она удовлетворяла нашему условию для рассеяния:

$$\chi = \sin(kr + \delta_0)$$

Если мы теперь это значение подставим в свое уравнение, то мы получим выражение такое:

$$\operatorname{ctg} \delta_0 = -\frac{\kappa}{k} = -\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{E}}$$

Мы знаем, как выразить  $f_0$ , и можем выразить, зная  $\delta_0$ :

$$f_0 = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_0} - 1) = -\frac{1}{\kappa + ik}$$

Соответственно, сечение парциального рассеяния у нас получается в виде:

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{\kappa^2 + k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \cdot \frac{1}{E + |\varepsilon|}$$

Мы получили выражение на основе модели потенциала нулевого радиуса. Можно показать, основываясь на интегральном уравнении для радиальной парциальной волны, что и в общем случае для произвольного потенциала и для произвольного значения момента у нас окажется, что связанному состоянию соответствует нуль матрицы рассеяния, которую можно записать в виде

$$S_0 = \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik}$$

Поведение матрицы рассеяния на комплексной плоскости это отдельная тема, которую мы в полном объеме трогать не будем.

Что мы сейчас поняли? Что сечение рассеяния частиц малой энергии при умеренных значениях борновского параметра (у нас только одно связанное состояние) ведет себя так: убывает по закону  $\frac{1}{E}$ , если энергия частицы много больше энергии связи, и стремится к константе  $1|\epsilon$ , если энергия стремится к нулю. Следовательно, существует ли предельная величина сечения рассеяния на заданном потенциале? Формула говорит, что нет. Если удастся поиграть параметрами потенциала так, что уровень будет иметь бесконечно малую глубину, то по нашим формулам видно, что сечение рассеяния будет неограниченно велико. У нас в амплитуде рассеяния стоит множитель  $\frac{1}{2ik}$ : чем медленнее частица, тем меньше  $k$ , тем больше  $\frac{1}{2ik}$ , тем больше амплитуда рассеяния.

Оказывается, что этот экстремум связан с тем, как устроена яма. Если потенциал слабый, то в нем никаких связанных уровней нет. Но может оказаться, что наша формула при нём будет работать. С формальной точки зрения, это будет означать, что у нас матрица рассеяния будет иметь полюс при отрицательном значении мнимой части  $k$ .

Такие состояния называются *виртуальными*. С точки зрения теории рассеяния, они ведут себя так же, как если бы рассеяние шло на системах с очень мелким связанным уровнем. Общий вид поведения один и тот же: рост и выход на насыщение. Название этого процесса — *резонансное рассеяние*.

Нейтрон и протон в триплетном состоянии имеют связанные состояния с энергией 2.2 МэВ, это было видно из опытов по масс-спектрометрии, просто в спектрах излучения были обнаружены линии, которые показывали, что существует изотоп водорода с числом нуклонов 2, а по величине спектрального сдвига была определена масса, кроме того, были определены с хорошей точностью массы таких ядер. По известным массам свободного протона и нейтрона была вычислена энергия связи, и, кроме того, было проведено исследование рассеяния, и установилось следующее: в триплетном состоянии есть связанное состояние 2.2 МэВ, а в синглетном состоянии, у которого спин протона в одну сторону, спин нейтрона в другую, сечение рассеяния оказывалось для низких энергий еще больше во много раз. Оно вело себя так, как будто существует связанное состояние с энергией 60 кэВ.

Возник вопрос, существует ли связанное состояние или нет? Масштаб, при котором глубина ямы меняется так, что один из уровней от -60 кэВ переходит к +60 кэВ, при глубине ямы 50 МэВ, это на уровне 0.001. Это была очень красивая и тонкая работа. Для того, чтобы определить знак амплитуда рассеяния, для того, чтобы ответить, каков тип потенциала, были предложены эксперименты по проведению рассеяния на молекулах пара- и ортоводорода. Три года экспериментов с 1937 по 1940 подтвердили теорию, которая предполагала, что уровень является виртуальным. Это всё осуществлялось в рамках программы, которая должна была определить потенциалы взаимодействия частиц, составляющих ядра, между собой для того, чтобы на основе известных этих потенциалов прямыми методами развивать теорию строения ядра.

Вопрос о согласии с борновским приближением. Если частицы медленные

$$ka \ll 1,$$

потенциал  $B \ll 1$  (то есть если мы сидим в синей части графика на рис. 22.1), то мы можем выражение для амплитуды записать как:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \simeq -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 U(r) dr$$

Теперь, если мы хотим сделать сферическую яму, то интеграл элементарно вычисляется. Получается:

$$f(\theta) = -\frac{1}{3}Ba$$

Для парциальной  $S$ -волны, если  $E \gg U_0$ , то  $|u_0| \ll k^2$ , а  $q^2 \sim k^2$ , но по-прежнему  $ka \ll 1$ . Тот же самый случай. Тогда

$$\operatorname{tg} x \simeq x + \frac{x^3}{3} \quad \text{или наоборот} \quad \operatorname{arctg} x \simeq x - \frac{x^3}{3}$$

Возвращаясь к своей формуле с тангенсом и сохраняя в разложении тангенса члены до третьего порядка, мы получаем  $\delta_0$  примерно как:

$$\delta_0 \simeq ka \cdot \frac{q^2 a^2 - k^2 a^2}{3} \simeq -k \frac{Ba}{3} \quad \Rightarrow \quad f_0 = \frac{\delta_0}{k} = -\frac{1}{3}Ba$$

Формулы  $f_0$  и  $f(\theta)$  совпадают. При малых значениях  $ka$  у нас зависимости от угла не существует. Амплитуда рассеяния есть константа. Следовательно, она есть формула для амплитуды рассеяния  $S$ -волны, и оказывается, что все прекрасно.

С точностью до главного члена у нас решение, полученное с помощью метода парциальной волны, и решение, полученное с помощью борновского приближения совпадают. Получается следующая картина на рис. 22.5.

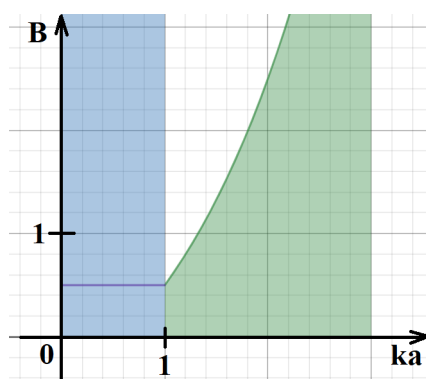


Рис. 22.5. Применимость  $S$ -волны

Наш ближайший план таков. Нам надо ответить на вопрос: как провести разумное описание вот в неокрашенной области на рис. 22.5? Ответов будет два. С одной



стороны, можно будет, двигаясь от  $S$ -волны, написать выражение для волн с более высокими моментами и, с другой стороны, двигаясь из зелёной области, можно написать некую приближённую схему, которая имеет более широкую область применимости, чем борновское приближение.

## Потенциал «Ступенька»

Мы рассматривали яму, потому что интересно, как связаны свойства рассеяния со свойствами дискретного спектра. А что будет, если взять «ступеньку»? Если взять потенциал, в которой частицы не проникают?

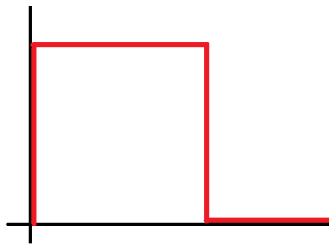


Рис. 22.6. Потенциал «Ступенька»

Ответ: определяется все так же, только теперь у нас здесь запрещённая область для частиц. Поэтому, если раньше волновая функция писалась как  $A \sin qr$ , то теперь она будет писаться как  $A' \sinh qr$ . Справа все то же самое  $\sin(kr + \delta_0)$ . Те же самые правила. Уравнение для сшивки:

$$\delta_0 = -ka + \operatorname{arctg} \left( \frac{k}{\varkappa} \operatorname{th} \varkappa a \right)$$

Сходство с предыдущей формулой очень убедительное. В единственном месте мы синус заменили с тригонометрического на гиперболический, и в единственном месте тригонометрическая функция заменилась на гиперболическую в ответе. Для медленных частиц, у которых

$$k \ll \varkappa, \quad a \quad k^2 \ll |u_0|,$$

у нас арктангенс во втором члене можно убрать, заменив его просто на его собственный аргумент. Тогда дельта нулевое станет:

$$\delta_0 \simeq -ka \left( 1 - \frac{\operatorname{th} \varkappa a}{\varkappa a} \right) \Rightarrow \sigma = 4\pi a^2 \left( 1 - \frac{\operatorname{th} \varkappa a}{\varkappa a} \right)^2$$

Там, где у нас в случае ямы огромную роль играла то, какое значение имеет функция  $\frac{\sqrt{B}}{\sqrt{B}}$ , а она моталась между минус и плюс бесконечностью/ проходя через ноль и т.д., что и порождало очень богатую зависимость. В случае рассеяния на отталкивающим потенциале у нас зависимость исключительно проста. Если  $\varkappa a \ll 1$ ,



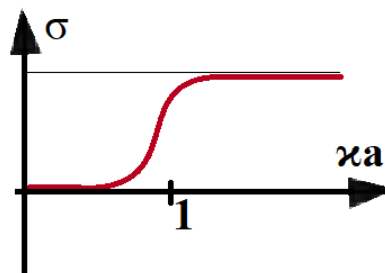


Рис. 22.7. Зависимость  $\sigma$  от  $ka$

второй член стремится к единице. Если  $ka \gg 1$ , то  $\text{th } ka$  превысить 1 не может. Мы видим вот такую картину (рис. 22.7).

Что такое  $ka$ ? Если энергия очень маленькая, то  $ka$  это приблизительно  $ka \simeq \sqrt{B}$ . Значит, если мы собираемся переходить к очень жесткому потенциалу, или очень тяжелой частице, или очень большой по диаметру области рассеяния, иными словами, так, что у нас  $\sqrt{B}$  можно считать бесконечно большой величиной, то вся конструкция в конце сотрется, останется  $\sigma = 4\pi a^2$ . Мы посылаем материальные точки на непрозрачную сферу с радиусом  $a$  и мы получаем, что она рассеивает наши частицы так, как будто ее площадь в 4 раза больше поперечного сечения.

## Лекция 23 Решение задачи рассеяния на центральной потенциале

### Повторение

Мы вели разговор о свойствах решений задачи рассеяния на центральном потенциале. Выяснилось, что для наиболее типичной и важной задачи у рассеяния на короткодействующем потенциале, который характеризуется двумя параметрами: шириной  $a$  и глубиной ямы  $U_0$ . Важнейшую роль играет безразмерной комбинации борновский параметр

$$B = \frac{2mU_0a^2}{\hbar^2}$$

и параметр  $ka$ , у которого стандартного обозначения. Некоторые авторы вводят одну букву, чтобы заменить  $ka$ . Величина  $ka$  характеризует быстроту движения частицы.  $ka$  малое — это медленные частицы,  $ka$  много больше единицы — быстрые.

Мы начали рассмотрение этой задачи с помощью методов нестационарной теории возмущений, описывая происходящий процесс как процесс перехода из состояния с начальной плоской волной

$$e^{i\frac{\vec{p}_1\vec{r}}{\hbar}}$$

в рассеянные

$$e^{i\frac{\vec{p}_2\vec{r}}{\hbar}}$$

Решая задачу по теории возмущений, мы использовали золотое правило Ферми, а в золотом правиле Ферми стоит квадрат матричного элемента. Это значит, что сечение рассеяния у нас получилось не зависящим от знака потенциала. Будь у нас потенциальная яма или потенциальный горбик, будь у нас потенциал притяжения или потенциал отталкивания, в этом приближении результаты одинаковы.

Перебирая наши знания по классической теории рассеяния, мы там отыскивали в точности такой же подход, который образует основу теории рассеяния на малые углы. В нулевом приближении считается, что частица движется по прямой линии. Вычисляется сила, действующая на нее в поперечном направлении, как функция времени. Эта сила интегрируется, поскольку закон движения задан, и получается утверждение о том, что то, что в нулевом приближении двигалось на расстоянии  $\rho$  со скоростью  $v$ , приобретает поперечный импульс  $\Delta p$ , а  $\frac{\Delta p}{p}$  это и есть угол рассеяния. Легко понять, что он не зависит: поменяете знак силы, изменится знак этого  $\Delta p$ , но не его величина.

Отсюда следует вывод, что сделанное нами приближение соответствует слабым потенциалам. Разобравшись в теории, мы пришли к выводу, что борновским приближением можно пользоваться при любых значениях  $ka$ , если борновский параметр мал по сравнению с единицей. Мы, для наглядности, утрируем и проводим границу не там, где много меньше, а там, где знак «много меньше» заменяется знаком равенства.

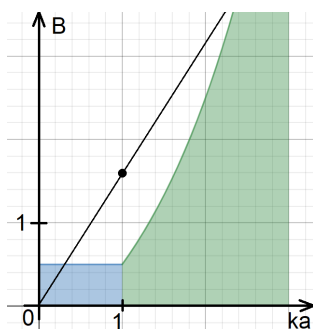


Рис. 23.1. Применимость борновского приближения

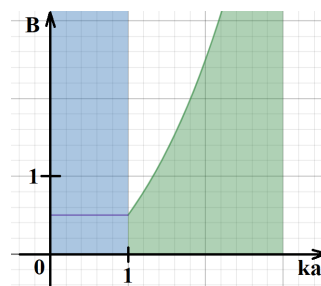


Рис. 23.2. Применимость  $S$ -волны

Это некая пограничная ситуация, но в жизни приходится пользоваться приближениями и на границе области применимости. При  $ka$  много меньшим единицы нужно, чтобы борновский параметр был много меньше единицы, а при больших значениях  $ka$  нужно, чтобы борновский параметр был меньше  $ka$  (см. рис. 23.1).

Когда мы решили рассмотреть одну из самых важных для нас задач — задачу о рассеянии нуклона на нуклоне, мы выяснили, исходя из данных о структуре дейтрона и по отсутствию связанного состояния системы с антипараллельными спинами, у нас получилась модель, которая описывает короткодействующий потенциал с шириной порядка 2 Ферми, глубиной порядка 30 МэВ, мы можем здесь варьировать эти параметры, сохраняя глубину уровня. Но борновский параметр оказался у нас порядка нескольких единиц — условно говоря, 3.5 .

Опираясь на тот факт, что при медленных частицах в области  $ka$  много меньше единицы, диаграмма направленности изотропна, рассеяние медленных частиц изотропно, мы пришли к выводу что в описании рассеяния медленных частиц в случае больших  $B$  мы можем пользоваться описанием, используя только одну сферически симметричную волну —  $S$ -волну. Такое моно-волновое приближение у нас дает возможность описания синей полосы на рис. 23.2.

Было выяснено, что практически не реалистично надеяться на использование теории борновского приближения для ядерного потенциала. Для того чтобы частица было настолько высокоэнергетичная, чтобы потенциал вызывал ток малой поправки, нужна энергия порядка 140 МэВ — это приблизительно та энергия, при которой могут начать образовываться другие элементарные частицы, и сама наша концепция рассеяния на потенциале уже не будет не то чтобы совсем применима, но не будет надежной.

Оказывается, что самые интересные явления начинают происходить в области, для которой у нас пока нет методов описания. «Интересно» это вопрос выбора, но идея такая: мы, рассматривая поведение  $S$ -волны, обнаружили среди прочего большую чувствительность зависимости сечения рассеяния от параметров, от структуры дискретного энергетического спектра. Оказалось, что частицы малой энергии чувствуют те уровни дискретного спектра и, в главную очередь, самый верхний уровень

— те уровни, которые близко к ним находятся. Сечение рассеяния ведет себя отнюдь не монотонно, оно очень богато по содержанию. Если сравнить с борновским приближением, то там все очень примитивно: с ростом энергии сечение монотонно сжимается вперед, полное сечение рассеяния с ростом энергии монотонно падает как  $\frac{1}{E}$ , а вот в области медленных частиц за счет вот этих эффектов взаимосвязи поведения фазы рассеяния со структурой дискретного спектра мы видели разные достаточно сложные схемы со многими пиками и т.д. Кое-что подобное нам еще предстоит увидеть дальше.

Нам хочется закрыть то незаполненное пространство, которое изображено на рис. 23.2, для которого у нас нет методов. Правда ли, что нет методов? Когда мы написали разложение волновой функции частицы с данной энергией по сферическим волнам, мы сказали, что так же, как в теории дискретного спектра, нам достаточно научиться решать только дифференциальное уравнение второго порядка для радиальной функции. Сферические гармоники дополняют структуру волновой функции до всего ее вида. То же самое будет в непрерывном спектре.

Пока мы не начали решать уравнение, пока мы не договорились, будет у нас энергия  $E$  положительная или отрицательная, уравнения выглядят совершенно одинаково. Разложение по компонентам момента это точное преобразование. В самом начале, когда мы только начинали строить аппарат квантовой теории, мы вместе с идеей разложения по базису подчеркнули, что это, с одной стороны, идейная основа, а с другой стороны, технически наиболее важный прием. Если мы работаем с волновой функции, разложенной по сферическим волнам, то мы в принципе стремимся к и получаем точное решение уравнения Шрёдингера. Мы должны решить несколько дифференциальных уравнений для разных значений  $l$ , найти соответствующие фазы  $\delta_0(E)$ ,  $\delta_l(E)$ , а потом записать сечение по известной формуле.

Единственные два вопроса здесь: во-первых, сколько парциальных волн надо брать для того, чтобы получилось эффективное решение? Это вопрос технический, но он также и идейный. С прагматической точки зрения можно сказать: давайте вычислять их подряд. Как только начнут появляться очень маленькие значения фаз:  $\delta_l$  стала 0.1 — вклад в сечении 0.01; следующий член 0.03 — вклад в сечении 0.001. Как нам хватит точности, так мы и разрежали. Метод вполне разумный, но только понятно, что он совершенно безыдейный, технически, а техническими вещами мы не занимаемся.

## Оценка фазы $\delta_l$ для заданного потенциала

Второй подход. Давайте попробуем оценить поведение фазы  $\delta_l$  для заданного потенциала. И тогда мы те же рассуждения сможем повторить, но уже грамотно: глядя на потенциал, на параметры энергии, борновский параметр. Мы будем из оценки приходиться к выводу, что в этом случае нам нужно взять столько-то или столько-то.

Мы сможем получить только приближенное выражение, а потом попробовать провести на нашем графике линию, которая отсечёт удовлетворяющую нас область

при заданных значениях параметров. Мы не знаем, какое будет  $l$  — предельное значение, но ясно, что это будет число в несколько единиц, а то и много больше. Всё, что относится к случаю единственной волны, мы уже обработали. Квантовое число в несколько единиц.

Опять мы вспоминаем, что у нас есть приближение, которое удовлетворительно работает для квантовых чисел, существенно превосходящих единицу — это *квази-классическое приближение*, или *метод ВКБ*. Чем хорошо это приближение? Тем, что оно хотя и приближённо, но зато аналитически позволяет строить выражение для многих квантовых величин, а это как раз и есть наш сегодняшний уровень претензий: мы не собираемся решать какую-то задачу с высокой точностью, мы собираемся пакет задач про короткодействующие ямы описать с оценочной точностью.

Чем хорош метод ВКБ практически? Мы выражение для волновой функции пишем сразу же:

$$\psi_l(r) \simeq \frac{1}{r} \sin \left[ \left( \int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{\lambda^2}{r^2} - u(r)} dr \right) + \frac{\pi}{4} \right]$$

где  $k^2$  — квадрат волнового числа

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\lambda^2 = \lambda^2 = l(l+1) \text{ или } \lambda^2 = \lambda^2 \simeq \left( l + \frac{1}{2} \right)^2$$

(заменять вот такой потенциальный барьер

$$\frac{l(l+1)}{r^2} \text{ на } \frac{\left( l + \frac{1}{2} \right)^2}{r^2}$$

необходимо, потому что тогда по методу ВКБ у нас асимптотика волновой функции при малых  $r$  будет согласоваться с той, которую требует уравнение Шрёдингера);  $u(r)$  равняется

$$u(r) = U \frac{2m}{\hbar^2}$$

(эта величина имеет размерность обратного квадрата длины).

Перед нами аналитическое выражение. Мы собираемся рассматривать фазу волны при наличии потенциала. Это есть интеграл, который стоит в этом выражении плюс  $\frac{\pi}{4}$ . Весь аргумент этого выражения представляет собой *фазовый множитель*. Если мы собираемся рассматривать движение свободной частицы, то у нас потенциала  $u(r)$  не будет и фаза будет равна:

$$\int_{r_0}^r \sqrt{k^2 - \frac{\lambda^2}{r^2}} dr + \frac{\pi}{4}$$

Значит, теперь разность фаз получится у нас как разность двух выражений: предыдущего интеграла и этого. Мы теперь можем заметить, что они различаются одним членом под корнем в подынтегральном выражении. Мы можем объявить этот член малым и сообразить: точка  $r_0$  это точка поворота, при которой подынтегральное выражение обращается в 0 (рис. 23.3).

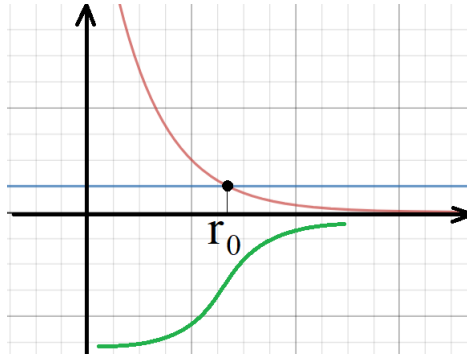


Рис. 23.3. Зелёная линия — потенциал, красная линия — центробежный потенциал, синяя линия —  $k^2$

$$k^2 - \frac{\lambda^2}{r^2} \simeq r_0 \simeq \frac{l}{k}$$

Мы будем считать, что точки поворота для двух разных фаз (с потенциалом и без потенциала) совпадают. Аргументация видна на рис. 23.3: потенциал не влияет. Фазовый сдвиг определится вычитанием подынтегрального выражения. Если мы будем считать, что  $u$  это очень маленькая величина, то работает обычное выражение:

$$\sqrt{a + \varepsilon} = \sqrt{a} \left( \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{a}} = 1 + \frac{\varepsilon}{2a} \right) = \sqrt{a} + \frac{\varepsilon}{2\sqrt{a}}$$

Теперь мы можем в качестве  $a$  взять  $\frac{k^2 - \lambda^2}{r^2}$ , а в качестве  $\varepsilon$  — величину  $u(r)$  и в результате  $\delta_l$  у нас получается:

$$\delta_l \simeq - \int_{r_0}^{\infty} \frac{mU(r)}{\hbar^2 \sqrt{\frac{k^2 - \lambda^2}{r^2}}} dr$$

Вычислить этот интеграл можно, если нам нужна конкретная задача, но наши требования меньше. Мы собираемся его оценить. Для того чтобы можно было его оценить, нам нужно, чтобы  $U(r)$  убывало быстро. Знаменатель стремится при больших  $r$  к константе, а числитель даст интеграл типа

$$\text{const} \cdot U(r) dr$$

Значит, потенциал должен убывает быстрее, чем кулоновский, тогда интеграл сойдется.

Теперь, если  $U(r)$  это  $u(r^{-1})$ , мы смотрим на эту ситуацию и думаем: у нас есть этот интеграл, мы можем оценить максимальным значением подынтегральной функции, а максимальным она будет в точке поворота  $U(r_0)$ . После этого у нас стоит сходящийся интеграл от какой-то убывающей функции, интегрированный по  $dr$ . Он должен характеризоваться масштабом длины. Мы не видим никакого масштаба, кроме  $r_0$ , и поэтому мы приближенно напишем:

$$\delta_l \simeq \frac{mU(r_0)r_0}{k\hbar^2}$$

Это оценка, и, естественно, верить или не верить это вопрос способов проверки. Нужна ретроспектива анализа, нужно посмотреть, что получается для разных моделей. Но простота, которая неуклюжее выражение от неизвестно какой функции с масштабом, описывающую яму, деленной на довольно сложное двух-параметрическое выражение, сводит к одному компактному аналитическому выражению, такая простота достойна уважения, и поэтому мы будем верить сказанному. Критикой будем заниматься потом когда и если станут видны контрпримеры.

Мы можем помножить величину числителя на  $k$ . Что такое  $k$ ? Это волновой вектор; это импульс в направлении распространения частиц, деленный на постоянную Планка; это величина с размерностью единица на длину. Если мы умножаем его на  $r_0$ , мы получаем орбитальный момент, деленный на постоянную Планка. Значит,  $\delta_l$  можно еще выразить как

$$\delta_l \simeq \frac{mU(r_0)}{\hbar^2 k^2}$$

Оказывается, что  $\delta_l$  у нас представляет собой отношение  $U(r_0)$  (глубина потенциальной ямы) к  $\frac{\hbar^2 k^2}{m}$ ? Это энергия. Значит,  $\delta_l$  можно записать как

$$\delta_l \sim \frac{U_0}{2E} l$$

Теперь мы можем попробовать преобразовать это выражение еще одним способом. Умножим и поделим выражение на  $a^2$ . Тогда

$$\frac{mU(r_0)a^2}{\hbar^2} = B$$

– это борновский параметр. Тогда получим

$$\delta_l \simeq B \frac{l}{(ka)^2}$$

Теперь оказывается, что в нашей довольно грубой оценке величина  $\delta_l$  — величина фазы — убывает с ростом энергии частицы. Насколько быстро? Оказывается, что она обратно пропорциональна энергии. Верхняя граница моментов, в которой мы можем еще видеть вклад от этого потенциала, будет соответствовать случаю, когда  $r_0$  попадет на границу потенциальной ямы, потому что если  $r_0$  больше границы потенциальной ямы, то здесь видно, что вклад в интеграл практически нулевой. Значит,

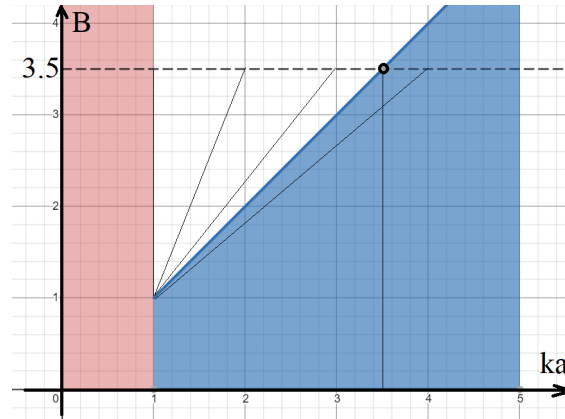


Рис. 23.4.  $B = 3.5$  — значение для дейтрона

если  $r_0$  порядка  $a$ , то максимальное значение момента, который нужно учитывать, оказывается порядка  $ka$ .

Теперь можно вернуться к исходной ситуации и сказать, что нам нужно учесть значение  $l$  приблизительно до значения борновского параметра. Если мы хотим продолжить линию (чёрная пунктирная линия, рис. 23.4) и начать работать с борновским приближением, нам нужно будет дойти до линии, где  $ka$  равняется борновскому параметру, равняется 3.5. Соответственно, из только что полученного нами выражения  $l_+ \simeq ka$ , это означает, что мы должны взять для этой точки 3 или 4 парциальных волны.

Мы получили ответ на наш вопрос. Если мы работаем с моделью короткодействующего притягивающего потенциала, то нам нужно учесть в разложении приблизительно  $ka$  парциальных волн и нам достаточно числа  $B$  парциальных волн для того, чтобы перекрыть клин на плоскости, и тем самым мы исчерпаем все возможные случаи соотношения между борновским параметром и параметром быстроты.

Посмотрим, как будет вести себя в этом случае сечение рассеяния. Сечение рассеяния, как известно, дается формулы

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum (2l + 1) \sin^2 \delta_l$$

Мы работаем в случае высоких энергий: если  $\delta_l$  мала, мы можем  $\sin$  заменить на аргумент, и у нас получится:

$$\sigma \simeq \frac{4\pi}{k^2} \left( \frac{U_0}{2E} \right)^2 \cdot \sum^{l_+} (2l + 1) l^2$$

Мы стартовали с квазиклассической области, следовательно, все суммирование можно заменять интегрированием. Так мы и сделаем. Вместо суммы (которую, кстати, можно сосчитать) поставим интеграл:

$$\sigma \simeq \frac{4\pi}{k^2} \left( \frac{U_0}{2E} \right)^2 \int_0^{l_+} 2l^3 dl \simeq \frac{\pi}{k^2} \frac{U_0^2}{E^2} \frac{k^4 a^4}{2} \simeq \frac{\pi}{2} B a^2 \frac{U_0}{E}$$



Если на короткодействующем потенциале с глубиной  $U_0$  и шириной  $a$  рассеивается частица с энергией  $E$ , то полное сечение рассеяния и в том случае, когда борновский параметр велик по сравнению с единицей, может быть описана следующим выражением: полное сечение рассеяния есть площадка, равная сечению потенциальной ямы (это  $\pi a^2$ ), умноженному на борновский параметр и умноженному на отношение глубины потенциальной ямы к энергии, предполагая последнюю величину малой.

Если развернуть тот результат, который мы получили для борновского приближения, то окажется, что он в точности таков же. Исходя из квазиклассического приближения, считая, что основную роль в рассеянии не играют большие квантовые числа, мы пришли к зависимости полного сечения рассеяния от энергии  $\sigma \sim \frac{1}{E}$  — в точности так же, как мы это сделали по теории возмущений.

Хороший результат, он означает, что, двигаясь с двух противоположных направлений, мы сумели пробить половинки «тоннеля» так, что они соединились правильным для нас образом. Двигаясь по теории возмущений для слабых потенциалов, двигаясь от квазиклассического разложения для фазы для сильных потенциалов, мы получили одно и то же выражение для полного сечения рассеяния.

## Высокоэнергетичный случай

Остается еще одна интересная часть, дающая возможность кое в чем улучшить описание рассеяния частиц с высокой энергией. Речь идет об области, где  $E \gg U_0$ , а назначение примерно двукратное. С одной стороны, можно улучшить форму описания волновой функции, не считая ее составленной из двух асимптотик, а представив ее себе как модулированную плоскую волну. Мы ничего не знаем толком о том именно месте, где потенциал влияет сильнее всего. У нас есть только некая интегральная оценка. Стало:

$$\psi(k, r) = e^{ikz} \Phi(\vec{r})$$

Считается, что у нас есть плоская волна, и в районе, где потенциал отличен от нуля, имеется некая дополнительная модуляция. Будем считать, что амплитуда медленно меняется по сравнению с длиной волны. Мы всегда при выборе модуляционных приближений считаем, что характерные изменения всегда малы по сравнению с длиной той волны, которая модулируется, иначе приближение неэффективное. Подставляя это выражение в стационарное уравнение Шрёдингера, мы получаем:

$$2ik \frac{d\Phi}{dz} = \frac{2m}{\hbar^2} U(\vec{r}) \Phi$$

Уравнение Шрёдингера у нас уравнение второго порядка по координате, но поскольку мы считаем, что каждая ступень дифференцирования дает нам малый параметр, не имеет смысла сохранять вторую производную по переменной  $z$ , а выигрыш как всегда очень значителен. Вместо уравнения второго порядка появилось уравнение первого порядка, уравнение первого порядка разделением переменных может быть про интегрировано, и мы можем записать выражение для  $\psi(k, r)$  в виде

$$\psi(k, r) = e^{i\left(kz - \frac{m}{\hbar^2 k} \int U(\vec{r}) d\vec{r}\right)}$$

Элементарный и достаточно убедительный результат. Теперь мы можем вспомнить, что мы использовали при построении борновского приближения волновую функцию с поправкой, взятую с помощью метода функции Грина, и у нас получилось:

$$\psi(k, r) = \varphi - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-ikr} U(r) \psi(k, r) dr$$

Делали мы дальше так: вместо функции  $\psi$  мы ставили волновую функцию для свободной частицы и занимались устройством второго члена. А теперь мы вместо  $\psi$  можем подставить ту новую функцию, которую мы сейчас нашли со сложной интегральной экспонентой, и в результате мы получим для амплитуды рассеяния выражение

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\vec{\rho} e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \int_{-\infty}^{\infty} dz U(\vec{r}) e^{-i\left(kz - \frac{m}{\hbar^2 k} \int U(\vec{r}) d\vec{r}\right)}$$

Значит, идея, как мы видим, двоякая. С одной стороны, заменить плоскую волну более продвинутой формой модулированной плоской волной, а с другой стороны, вернуться на ступень постепенного приближения в интегральном уравнении и использовать полученную функцию как один из элементов улучшенного борновского приближения.

окончательно  $f(\theta)$ :

$$f(\theta) = -\frac{ik}{2\pi} \int e^{i\vec{q}\vec{\rho}} \cdot \left( e^{2i\delta(\vec{\rho})} - 1 \right) d\vec{\rho}, \quad \text{где} \quad \delta(\vec{\rho}) = -\frac{m}{2\hbar^2 k} \int_{-\infty}^{\infty} U(\vec{r}) dz$$

Эта формула и объясняет суть физики происходящей поправки. Для каждого прицельного параметра  $\rho$  добирается дополнительная фаза, которая равна интегралу от потенциала, деленному на соответствующий коэффициент, а интеграл от потенциала вычисляется вдоль линии с данным прицельным параметром при изменении  $z$  от минус до плюс бесконечности.

В центральном поле фаза зависит лишь от величины, но не от направления вектора  $\rho$ , поэтому можно провести интегрирование по величине  $\rho$  и в результате получается:

$$f(\theta) = -ik \int_0^{\infty} J_0 \left( 2k\rho \sin \frac{\theta}{2} \right) \left( e^{2i\delta(\vec{\rho})} - 1 \right) d\vec{\rho}$$

где  $J$  — функция Бесселя.

По существу перед нами однократная квадратура, и для того, чтобы можно было ей пользоваться, нужно, чтобы выполнялись условия  $ka \gg 1$  (быстрая частица) и борновский параметр  $B \ll (ka)^2$ . Теперь мы видим, на нашем графике появляется еще одна линия — парабола (рис. 23.5).

Оказывается очень приятное усовершенствование, потому что теперь для того, чтобы перекрыть весь квадрант, нам достаточно проработать вот эту неокрашенную полосу. Хорошие новости состоят также в том, что если фаза маленькая, если потенциал слаб, то можно разложить в формуле для  $f(\theta)$  экспоненту, и в результате мы получим то же самое выражение, что в борновском приближении. То есть вот эта

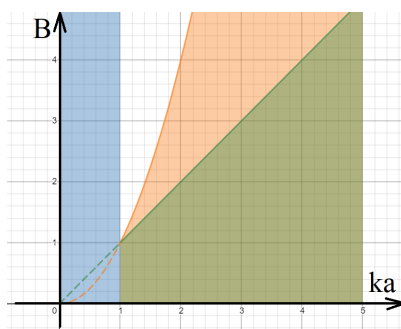


Рис. 23.5. Применимость эйконального приближения

наша схема является фактически расширением самого простого, удобного и ходового борновского приближения.

Называется этот метод по-разному: *эйкональное приближение*, *приближение Глаубера*, *приближение Мольера*, который первым его использовал. Сама идея возникла далеко от квантовой теории, в теории распространения электромагнитных волн: как вычислить рассеяние волны, проходящий через слой, в котором показатель преломления представляет собой более или менее известную функцию от координаты.

На этом можно поставить точку и сказать, что в нашем рассмотрении мы получили набор методов, достаточной для того, чтобы решить практически любую задачу рассеяния быстрой и медленной частицы на сильном и слабом потенциале. Результаты, которые не надо забывать состоят в том, что общее правило говорит, что чем выше энергия частицы, тем меньше соответствующее сечение рассеяния. Чем высшая энергия частицы, тем больше сужена диаграмма направленности вокруг направления вперед. Третье, подлежащее специальной разработке, положение состоит в том, что для частиц невысокой энергией характер рассеяния тесно связан с положением уровней дискретного спектра при небольших энергиях связи. В этой области, в области небольших энергий и больших потенциалов, где могут быть связанные состояния, зависимость сечения рассеяния от энергии может быть совсем не монотонной, а имеющей ряд пиков различной ширины.

Простыми словами здесь не обойтись. Это очень информативный и очень сложный комплекс сведений. Это отчасти объясняет большой интерес, который все отрасли физики испытывали к анализу рассеяния частиц умеренной энергии. Достаточно из того, что мы знаем, вспомнить проблему существования бинейтрона: хватает ли силы у потенциала связать два нейтрона вместе, потому что первично данные рассеяния сказали, что если и хватает, то энергия связи будет 60 кэВ — совершенно ничтожное по ядерным понятием значение. Для того чтобы разобраться в этом вопросе, понадобилось посмотреть, к каким выводам приводит анализ рассеяния на молекулах водорода.

## Схема описания систем с квантованным полем

Последний вопрос, о котором мы будем говорить, это схема описания взаимодействия квантовых систем с квантованным электромагнитным полем. Что у нас есть в активе? Мы умеем решать задачи такого вида:

$$H = H_0 + V(t)$$

Мы прошлись по нескольким задачам такого рода, в частности, рассматривая  $V$  как

$$V_0 \cos \omega t$$

Эту величину мы рассматривали как приемлемое описание плоской электромагнитной волны, в которой электрическое поле меняется в пространстве медленно, но действительно, длина волны порядка  $10^{-4}$  см, а размер атома, на который действует эта волна, порядка  $10^{-8}$  см, поэтому нам нет смысла, равно как и никому, учитывать изменения амплитуды поля в области размером с атом. А вот зависимость от времени оказывается обычно в теоретических моделях гармоническое, взятое как у монохроматической волны.

Если спросить, какая физика стоит за этим выбором, ответ будет такой. Такие модели, в которых пишется член, задающий возмущение как определенную функцию времени, несет в себе идею, что это воздействие на эту систему не зависит от того, в каком состоянии находится эта система — на нижнем уровне, на верхнем суперпозиции, и т.д. Совсем попросту: слева атом, справа лазер (система, содержащая Авогадро частиц). Упражнений на эту тему можно сделать очень много, все они приводят к одному результату: если макроскопическая система воздействует на атом, то такое описание является очень хорошим по точности. Если сделать оценки, то оказывается, что погрешность, вносимая предположением о заданном характере поля, на уровне  $10^{-8}$ .

С другой стороны, есть процессы, которые никак такими моделями не описываются, в том числе самый простой и известный нам процесс спонтанного излучения. «Спонтанный», если посмотреть в словарях, означает «самопроизвольный». Если бы это было правильным, картина была бы такая: мы берем атом, один, сажаем его в ловушку (это физика умеет делать уже лет сорок), сидим и ждем. Проходит время, и этот атом самопроизвольно излучает. Но это совсем не так. Такого никогда не было и не будет.

Процесс *спонтанного излучения* как термин появился в работе Эйнштейна 1916 года параллельно с термином *вынужденное излучение*. В модели, которую развивал Эйнштейн, модели наполовину феноменологической было показано, что при требовании того, чтобы молекула, находящаяся под воздействием излучения с планковской формой спектра, будет находиться в состоянии теплового равновесия с той же температурой  $t$ , надо признать, что скорость перехода из верхнего состояния в нижнее пропорционально спектральной интенсивности излучения на частоте перехода плюс некая константа, которая от этой скорости не зависит, а скорость перехода снизу

вверх пропорционально первому члену из двух и называется *скоростью поглощения*.

Рассуждения Эйнштейна были очень простыми, никакой кинетики он не писал, он вообще говорил только о состоянии равновесия. То, что обычно показывают в книгах под названием «уравнение Эйнштейна» – это продвинутая модификация. Но ясно одно, что если атомомолекула находится в возбужденном состоянии и находится в отсутствие внешнего поля, то существует процесс, в результате которого он перейдет в нижнее состояние. На протяжении многих десятков лет для большинства целей было вполне достаточно описания с помощью такой постановки задачи: пусть при  $t = 0$  атом находится в возбужденном состоянии. Что с ним будет происходить дальше? Предварительный ответ. Рассмотрим простой случай, когда атом находится в первом возбужденном состоянии, так что нет других уровней между тем, в котором он находится, и основным. Тогда атом будет переходить из возбужденного состояния в основное с постоянной скоростью, которая зависит от устройства атома.

Во-первых, нужно задать волновые функции начального и конечного состояния. Во-вторых, нужно проверить квантовые числа этих состояний и выполнение условий, разрешающих переход определенного типа. Самый простой, про который мы говорили, это дипольный переход, при котором момент изменяется на единицу в ту или иную сторону, но не на 0, а проекция момента изменяется не более чем на единицу, то есть на плюс единицу ноль или минус единицу. Вот если эти условия выполнены, то известно, как строить интеграл (это будет матричный элемент дипольного момента между начальным и конечным состоянием), и нужно знать частоту перехода. Вот этих двух величин достаточно для того, чтобы вычислить скорость.

Как строится схема? Здесь происходит огромное изменение при переходе от одного набора явлений другому. Обычные наши задачи: мы берем гамильтониан атомной системы, энергия сохраняется. Мы можем писать классические уравнения движения, мы можем писать квантовые уравнения движения. Направления вперед и назад по времени одинаковы. Система будет совершать периодическое движение. Мы все это видели. Как будет вести себя в случае воздействия гармонического поля вероятность найти систему в возбужденном состоянии? Примерно таким образом (рис. 23.6): периодически или квазипериодически.

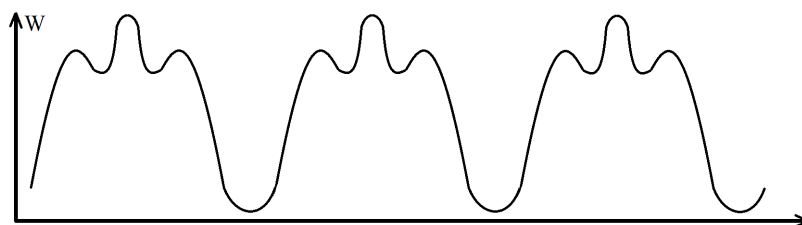


Рис. 23.6.

Когда мы переходим к описанию квантованного электромагнитного поля, оно у нас выступает как система с бесконечным числом степеней свободы, тем самым она

получает возможность выступить в роли термостата и задать направление времени. Система атом плюс электромагнитное поле это диссипативная система, у которой конечное состояние это состояние, в котором атом находится на нижнем энергетическом уровне, а электромагнитное поле забирает всю энергию и уносит ее в дальние края. В формализме это называется: одна из мод электромагнитного поля и линейная комбинация таких мод находятся в однофотонном состоянии.

Конечный результат прост и нам известен: распад с постоянной скоростью. Тот распад, который мы впервые изучали в связи с теорией радиоактивности, приводит к зависимости вероятности найти систему возбужденном состоянии от времени  $e^{-\Gamma t}$ .

Вроде бы очень небольшие возмущения вводятся, но нужно все время присматриваться к числовым значениям и на них ориентироваться. Результат для скорости излучения известен еще с классической электродинамики. Можно описать атом моделью гармонического осциллятора и можно описать процесс излучения с помощью модели радиационного трения. Все это прописано во втором томе Ландау и Лифшица, и оказывается, что классическая и квантовая теории дают очень близки друг к другу выражения для скоростей потери энергии. Скорость перехода по этой оценке равна

$$\Gamma \simeq \frac{4d^2\omega^3}{3\hbar c^3}$$

Если взять стандартный атом, то  $\omega \simeq 3 \cdot 10^{15}$ ,  $d \simeq 2 \cdot 10^{-18}$ ,  $\hbar \simeq 10^{-27}$ ,  $c \simeq 3 \cdot 10^{10}$ , и выходит, что  $\Gamma \simeq 5 \cdot 10^6$  и отношение  $\frac{\omega}{\Gamma} \sim 10^9$ . Очень медленно. Как пишут в книжках, нужно 100 миллионов оборотов электрона. Это даст время, за которое электрон совершит переход из возбужденного состояния в основное. Очень медленно, очень слабо. С другой стороны, из-за того, что система выступает как термостат, как система с бесконечно большим числом степеней свободы, процесс получает направление во времени и постоянную скорость. Это означает, что где-то в ходе расчетов нам приходится решать задачу в том приближении, которое дает постоянную скорость, а именно в приближении золотого правила Ферми, которое настроено на то, чтобы вычислять суммарную скорость переходов во все возможные состояния. Вот так строится система:  $H_0$  это гамильтониан атома, который мы будем писать в простейшем одноэлектронном приближении, будем рассматривать атом водорода или, еще того проще, один свободный электрон. У нас будет:

$$H_0 = T + U(r)$$

— кинетическая энергия плюс потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром.

Теперь, если речь идет о взаимодействии с электромагнитным полем. Электромагнитное поле мы будем в классике описывать набором векторного  $\vec{A}$  и скалярного  $q$  потенциала, избавимся от скалярного потенциала (например, запишем его как составную часть  $U(r)$ ), и тогда взаимодействие с одним только векторным потенциалом пойдет у нас в части кинетической энергии:

$$T' = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \vec{p} \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2$$



Векторный потенциал, входящий в это выражение, у нас представляет собой оператор. Если электромагнитное поле классическое, то это функция. Если мы теперь хотим решать задачу, в которой у нас состояние поля изменяется, да еще как изменяется, потому что спонтанное излучение это так: в начальный момент атом возбужден (в поле нет ни одного фотона), в конечном состоянии атом в основном состоянии (в поле ровно один фотон). Сильнейшее изменение состояния. Квантовые числа, можно сказать, все перевернулись. Для этого нам нужно описывать поле тоже как квантовую систему. В этом случае у нее появится своя динамика даже в случае, если она ни с чем не взаимодействует, и эта динамика дается гамильтонианом свободного электромагнитного поля  $H_F$ . В итоге получаем формулу для  $H$ :

$$H = H_0 + V_1 + V_2 + V_F = H_0 - \frac{e}{2mc} \vec{p} \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + H_F$$

Строить формальную теорию взаимодействия с квантованным электромагнитным полем можно многими способами в зависимости от того, какую часть считать известной исторически. Есть очень простая идея, которая говорит, что если рассмотреть электромагнитное поле в резонаторе, а резонатор мы можем задать разным способом: мы можем сказать, что это настоящий резонатор с проводящими стенками, и тогда должны выполняться условия: касательная компоненты электрического поля на стенках равна нулю, нормальная компонента магнитного и т.д. Или мы можем объявить резонатор воображаемым, сказать, что это куб который мы себе представили: у него длина  $L$  (какую мы задумали), но мы пожелаем смотреть на электромагнитные волны только те, у которых длина волны целое число раз укладывается на ребре этого резонатора. А сами электромагнитные поля являются периодическими и описываются функцией вида

$$e^{i\vec{k}\vec{r}},$$

такие что

$$e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{L}')} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Основная идея — разложить электромагнитное поле на моды так, чтобы у него был дискретный спектр. Так и оказывается. Оказывается, что разрешены только значения

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n$$

— дискретные моды. Гамильтониан, в конце концов, это энергия. Энергия электромагнитного поля это сумма энергией всех его мод. Энергию каждой моды можно представить в виде энергии гармонического осциллятора. Этот трюк известен в теории электромагнитных волн. Он возник задолго до появления идеи квантования электромагнитного поля в силу очень простой характеристики, которая нам известна. Если мы зафиксировали длину волны электромагнитного поля, то в силу того, что скорость распространения электромагнитных волн не зависит от амплитуды, получается, что частота изменения амплитуды одна и та же, чему бы ни была равна амплитуда. Значит, энергия, которая у нас содержится в нашей моде, может меняться, а частота движения останется той же самой. На уровне терминологии теории колебаний звучит это так: энергия системы не влияет на ее частоту, частота движения системы оказывается одна и та же при любой энергии.

Это свойство определяет гармонический осциллятор. Это означает, что существует такое преобразование динамических переменных, которое позволяет представить уравнение движения компонент электромагнитного поля в виде динамических уравнений первого порядка, типа координата с точкой равняется минус константа на импульс с точкой, импульс с точкой равняется минус координата с коэффициентом. Уравнения движения для гармонического осциллятора.

Это можно сделать в классике, но когда переходить приходится в квантовую теорию, естественно, мы знаем как координату импульс гармонического осциллятора превратить в квантовые операторы, и у нас есть еще более сильная форма — это операторы рождения и уничтожения. Для того чтобы выполнялось требование, которое нам известно и говорит, что для каждого из осцилляторов разность энергий между соседними состояниями одной и той же моды должна быть равна  $\hbar\omega$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $\omega$  — частота. Это результат, который мы неоднократно видели для обычных осцилляторов. Потребовав выполнения этого условия для осцилляторов электромагнитного поля, мы запишем:

$$H_F = \sum_{\lambda} \hbar\omega_{\lambda} \left( \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

где  $\hat{a}_{\lambda}$  — известные нам операторы рождения и уничтожения. Эти величины входят в операторы, определяющие векторный потенциал. Величины  $\hat{V}_1$  и  $\hat{V}_2$  у нас имеют вид:

$$\hat{V}_1 = -\frac{eu}{mc} \hat{p} \sum_{\lambda} \frac{\vec{e}_{\lambda}}{\sqrt{\omega_{\lambda}}} \left( \hat{a}_{\lambda} e^{i(\vec{k}_{\lambda} \vec{r} - \omega_{\lambda} t)} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} e^{i(\vec{k}_{\lambda} \vec{r} - \omega_{\lambda} t)} \right)$$

где  $u$ :

$$u = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{L^3}}$$

Оператор  $\hat{V}_1$  первой степени по векторному потенциалу включает в себя операторы рождения и уничтожения фотонов в первых степенях. Это означает, что у него отличные от нуля матричные элементы переходов между состояниями, где атом находился в состоянии  $n$  (не знаем, каком, это была какая-то конструкция с волновой функцией  $\varphi_n(\vec{r})$ , надо решать уравнение Шрёдингера), было 0 фотонов  $\lambda$  во всех модах, а потом сработал оператор  $\hat{V}_1$ , система перешла в состояние  $k$  (не знаем, каком, это была какая-то конструкция с волновой функцией  $\varphi_k(\vec{r})$ , надо решать уравнение Шрёдингера), и в одной из мод стал один фотон  $\lambda$ :

$$\langle k, 1_{\lambda} | \hat{V}_1 | n, 0_{\lambda} \rangle$$

Действительно, мы знаем, что оператор  $\hat{a}^{\dagger}$ , действуя на состояние  $0_{\lambda}$ , превращает его в состоянии  $1_{\lambda}$ . Это нам и нужно, это и есть **процессы спонтанного излучения**. Но лучший термин был бы темное излучение, это излучение, которое происходит, если атом возбужден, а света нет.

Дальше.  $u$  это нормировочный коэффициент. Он устроен так, что включает себя только фундаментальные константы  $\hbar$  и  $c^2$ , они естественно одинаковы для всех



мод, всех частиц, поэтому их сюда и забрали, и содержит множитель  $L^3$  под корнем в знаменателе, который описывает нормировку волновой функции. Какой? Если мы захотим сосчитать энергию электромагнитного поля, которая сидит в одной моде в кубе, то ясно, какая будет амплитуда. У нас должно получиться, что по всему кубу сидит энергия, которая равна  $\frac{e^2}{8\pi} \hbar \omega$ . Напряженность поля, создаваемого одним фотоном имеет вот такое устройство. Мы его здесь узнаем, хотя остальные коэффициенты немного размылены.

Величина  $\hat{p}$  это импульс. Здесь мы можем вспомнить, что матричные элементы координаты и импульса между состояниями дискретного спектра пропорциональны друг другу, коэффициент пропорциональности содержит частоту перехода. Оказывается, что  $\hat{p}$  у нас пропорционально  $\omega x$ .

Оказывается после нескольких преобразований, что матричный элемент у нас не зависит от скорости света. Это очень важно, потому что  $c$  это не просто величина, а это маркер, который показывает, насколько важны релятивистские эффекты в том или ином выражении.

У нас выписан на три четверти гамильтониан, описывающий взаимодействие атомной системы (например, атома, свободного электрона, молекулы и т.д.) с квантованным электромагнитным полем. Мы написали часть, описывающую систему, часть, описывающую электромагнитное поле, и первый из двух операторов, который нужен нам для решения простейших задачи о скорости спонтанного излучения. Нужно еще выписывать оператор  $\hat{V}_2$  и посмотреть, как оцениваются матричные элементы и о каких скоростях процессов идет речь.

## Лекция 24 Скорости переходов

В прошлый раз мы начали разговор о свойствах модели, описывающей взаимодействие квантовой системы, например, атома с квантованным электромагнитным полем. Нам понадобилась эта модель для того, чтобы описать хорошо известные явления спонтанного излучения, при котором вероятность найти изначально возбужденный атом в возбужденном состоянии в момент  $t$  меняется со временем по экспоненциальному закону:

$$W \sim e^{-\Gamma t}$$

Величина  $\Gamma$  это то, что мы хотим сосчитать.

Гамильтониан строится так: гамильтониан атомной системы  $H_S$ , например в одноэлектронном приближении

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$$

Если это атом водорода, то это кулоновский потенциал. А может быть мы хотим описать в одноэлектронном приближении атом щелочного металла. Он тоже неплохо описывается моделью, в которой есть один потенциал, на этот раз не в точности кулоновский, а с кулоновской асимптотикой, а в нем купается один единственный электрон.

Аналогично ясны идеи, можно описывать системы с несколькими электронами и с несколькими ядрами. Нас это все беспокоить не будет, потому что мы будем считать, что для гамильтониана  $H_S$  нам известны уровни энергии  $\{E_n\}$ , в первую очередь дискретного спектра, и нам известны волновые функции  $\{\varphi_n(\vec{r})\}$ , соответствующие этим уровням.

Затем, в гамильтониан входит оператор энергии поля  $H_F$ , который представляет собой

$$\sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} \left( \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

Откуда у нас вообще берутся моды? Откуда появляется дискретный спектр? Почему здесь стоит сумма, а не интеграл? Это все благодаря удачному приему помещения системы в воображаемый куб периодичности с ребром  $L$ , у которого есть требование периодичности волновых функций фотона на гранях куба.

Следующие два оператора  $\hat{V}_1$  и  $\hat{V}_2$  это операторы взаимодействия  $S$  и  $F$ . Они возникли из принципа соответствия. Когда мы электромагнитное поле решили описывать с помощью векторного и скалярного потенциалов и в гамильтониане разложили выражение, у нас получилось два дополнительных члена. Один из них:

$$\hat{V}_1 = -\frac{eu}{mc} \hat{p} \sum_{\lambda} \frac{\vec{e}_{\lambda}}{\sqrt{\omega_{\lambda}}} \left( \hat{a}_{\lambda} e^{i(\vec{k}_{\lambda} \vec{r} - \omega_{\lambda} t)} + \hat{a}_{\lambda}^{\dagger} e^{i(\vec{k}_{\lambda} \vec{r} - \omega_{\lambda} t)} \right)$$

где  $u$  равняется

$$u = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{L^3}}$$

Это самая громоздкая формула в наших теориях и, вообще говоря, исключительно важная. В прошлый раз лекция закончилась тем, что мы прочитали основные содержащиеся в правой части буквы и прокомментировали их происхождение и возможные значения матричных элементов. Перед нами не единственная форма записи. Можно существенно упростить это выражение, если сконцентрироваться на особенностях той задачи, которую мы решаем.

Что означает наша постановка задачи? В начальный момент поле находится в вакуумном состоянии. А вакуумное состояние это то, в котором все числа заполнения, числа фотонов каждой моде в точности равны нулю. Следовательно, оператор  $\hat{V}_1$  действуя на любое из этих состояний выдаст нам точный ноль. Значит, этот кусок можно вообще не писать, это раз. Два. Когда мы будем вычислять матричный элемент, нам придется брать интеграл, в котором будет стоять волновая функция начального состояния, какая-то из этого набора, волновая функция конечного состояния, а между ними будет стоять пространственная часть, оператор  $\hat{p}$  и оператор экспоненты, и все это по  $d\vec{r}$ .

Мы можем вспомнить, что характерный размер области, в которой отлична от нуля волновая функция частицы, грубо говоря, порядка боровского радиуса:

$$a_0 \simeq \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq \frac{1}{2} \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

А вот эта экспонента из интеграла содержит в показателе величину  $\vec{k}\vec{r}$ , и если мы проходим расстояние порядка  $a_0$ , то в экспоненте у нас стоит величина порядка

$$\frac{2\pi}{\lambda} a_0$$

Показатель степени будет порядка  $6 \cdot 10^{-3}$ , что много меньше единицы, поэтому мы можем вообще не видеть отличия этой величины от единицы. Это приближение, и оно носит название **дипольного приближения**, когда мы пренебрегаем зависимостью амплитуды электрического поля от координаты. Ситуация, которую мы не раз разбирали. Поля  $E$  и  $\vec{h}$  и крошечный атом, который в тысячу или в сто раз меньше, чем длина волны, и потому зависимость напряженности поля от координаты может не учитываться.

Дальше мы можем вспомнить, что при формировании операторов взаимодействия, в этом случае мы можем записать форму в виде

$$\tilde{V}_1 = -\hat{d}\hat{E}$$

$$\hat{d}$$

– это заряд, умноженный на координату частицы, а вот оператор

$$\hat{E} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

Теперь мы замечаем, что у нас два наших преимущества могут быть сохранены после некоторых преобразований экспоненты. Что касается оператора дипольного момента, то он содержит матричные элементы оператора координаты и, следовательно, может быть рассмотрен как пропорциональный оператору импульса на основе теоремы

$$P_{nk} = im\omega_{nk}x_{nk}$$

Мы эту теорему доказывали давно, когда только знакомились с уравнениями Гейзенберга для операторов и там, где гамильтониан имеет вид кинетическая энергия плюс потенциальная энергия, уравнение движения для простейших операторов, в частности для оператора импульса, дают вот такие соотношения.

Хорошо. Собирая все вместе, мы находим такой упрощенный вид матричного элемента:

$$V_{nk} = -i\frac{u}{c}\vec{d}_{kn}\vec{e}_\lambda\sqrt{\omega_{nk}}$$

где  $\vec{e}_\lambda$  — вектор поляризации.

Куда мы идем и чего мы хотим? Мы говорим: поскольку у нас система имеет два дискретных уровня для атома плюс непрерывный энергетический спектр для излучения, скорость перехода это суммарная скорость испускания фотонов со всеми частотами, которые являются резонансными для этого уровня, нам надо вычислить суммарную скорость перехода. Она дается золотым правилом Ферми:

$$\dot{W} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle k|V|n\rangle|^2\rho(E_k)$$

В конечном состоянии у нас есть одна частица в состоянии непрерывного — это фотон. Мы умеем вычислять плотности состояний для частиц с известными законами дисперсии, законами, связывающими энергию и импульс, с помощью правила Вейля: полное число состояний с энергией, не превосходящей  $E$ , равно фазовому объему деленному на  $2\pi\hbar$  в степени, равной размерности пространства.

Поскольку у нас фазовый объем ограничен в координатном пространстве кубом с ребром  $L$ , его величина всегда одна и та же —  $L^3$ . Что касается объема в импульсном пространстве, то это тоже понятно: если все состояния с импульсом меньше  $P$  заполнены, то объем в импульсном пространстве это  $\frac{4}{3}\pi$  на  $P$  в кубе.

Фотон это частица, у которой энергия пропорционально импульсу:  $E = P \cdot c$ . Значит, отсюда получается выражение для плотности состояний.

Сделаем маленькую поправку. Формула Вейля дает выражение для числа всех состояний в слое толщиной  $dE$ . А нам часто интересно распределение внутри этого слоя. Почему? Да потому что мы видим, что у нас у матричного элемента есть угловая зависимость, стоит произведение дипольного матричного элемента на вектор поляризации испущенного фотона. Так этот вектор поляризации, про него известно, что он всегда перпендикулярен волновому вектору, волновой вектор качается,  $E$  качается, скалярное произведение изменяется. Мы, например, можем утверждать,

что у нас никогда не будет испущен фотон, у которого волновой вектор был бы направлен вдоль вектора дипольного момента, потому что у такого  $k$  у нас  $E$  будет перпендикулярно  $d$ , скалярное произведение равно нулю, матричный элемент равен нулю.

У нас есть подтема углового распределения излучения, поэтому нам надо брать неполную плотность состояний, а плотность состояний в дифференциальный элемент телесного угла. Получим выражение для плотности состояний:

$$\tilde{\rho} = L^3 \cdot \frac{\omega_{nk}^2}{\hbar(2\pi)^3} d\Omega$$

Мы здесь поставили знак  $\sim$  над  $\rho$  просто для напоминания, что правило Ферми мы устанавливаем для суммарной скорости перехода. Складывая обе формулы в одну, мы получаем:

$$\dot{W} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3} |\vec{d}_{nk}|^2 \sin^2 \theta d\cos\theta d\varphi$$

Проинтегрировать это не сложно, и в результате:

$$\dot{W} = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\vec{d}_{nk}|^2$$

Если возбужденная квантовая система имеет под уровнем начального состояния такие уровни, в которые возможен дипольный переход. Пример: атом водорода. Состояние  $1S$ . Не имеет под собой других состояний. Нет излучения, которое описывается нашей формулой. Состояние  $2S$  под собой имеет состояние  $1S$ , но у него такой же, то есть нулевой, момент, не выполняется правило отбора — по модулю разность моментов начального и конечного состояния равна единице.  $\delta_l$  равняется плюс или минус единица. Дипольное излучение запрещено. Уровень  $2P$ . Под ним есть уровень  $1S$ , в которое разрешен дипольный переход — это частное сочетание и рассматривается в большинстве книг для получения численной оценки.

Удивительной вещью является то, что мощность излучения

$$P = \dot{W} \hbar \omega$$

у нас оказывается не содержащей  $\hbar$ , а потому чисто классической. Если немного по-другому потолковать  $d$ , если вместо матричного элемента поставить Фурье амплитуду классического движения, то полученное выражение для мощности в точности совпадает с классическим.

Это одна из самых увлекательных цепочек в квантовой теории излучения. Квантовая классическая электродинамика, в той форме, в какой она нам преподается, была построена непосредственно накануне построения квантовой теории, и в некоторых случаях имелся, так сказать, временной overlap: многие результаты классической электродинамики были получены тогда, когда уже пошла работа над старой квантовой теорией. Поскольку в старой квантовой теории принцип соответствия был

исключительно важным конструктивным материалом, потому что никаких иных выражений для мощности излучения теория не давала, то последовательность событий была такая: старая теория, сухая, вообще не объясняет интенсивность линий. Следующая старая теория плюс принцип соответствия выдает выражение для интенсивности излучения, заимствуя его из классической теории. И после этого третья ступень — полноценная квантовая теория излучения, которой мы сейчас занимаемся, со всеми, так сказать, тонкостями и деталями, и она приводит в точности к тому же, по форме, выражению, что и классическая, а следовательно, что и старая квантовая теория.

Такие случаи не уникальны. У нас был совершенно замечательный разворот с рассеянием частицы в кулоновском поле. Классическая теория дает формулу для сечения. Квантовая теория в борновском приближении дает ту же формулу для сечения. И, наконец, квантовая теория в полном варианте при точном решении уравнения Шредингера опять выдает ту же самую формулу. Но там было предупреждение, потому что мы видели, что квантовая формула не содержит постоянной Планка, и мы были готовы к последующим происшествиям. То же самое можно сказать и здесь. Скорость перехода это квантовое понятие. А вот мощность излучения — это классическое понятие.

Что надо помнить? Надо помнить, что есть сильная зависимость скорости перехода от частоты —  $\omega^3$ . Поэтому лучше не запоминать какие-то характерные значения скорости, а понимать, что они являются довольно быстро меняющимися функциями частоты перехода. Расчеты показывают, что если взять разрешенный переход с начальным главным квантовым числом 3, то скорость перехода будет в 3.7 раза меньше, из  $4P$  в  $1S$  в 9.2 раза меньше. Это отклонение на порядок и им никак нельзя пренебрегать.

Вопрос, что здесь происходит? Когда у нас уровни 1, 2, 3, 4, 5 — понятно. В атоме водорода они сгущаются. Частота меняется не очень сильно. Дело в том, что у нас работает для радиальной части волновой функции осцилляционный теорем, которая говорит, что волновая функция  $n$ -го по счету уровня должна иметь  $n$  узлов при конечном значении координаты, и счет мы начинаем с  $n = 0$ . Но здесь немного сложнее, мы 1 добавили. Когда мы будем вычислять интеграл, у нас получится маленькая величина, потому что одна функция быстро осциллирует. Это универсальное правило: Фурье образы осциллирующих функций убывают с частотой осцилляции.

Следовательно, надо очень осторожно оценивать обе величины: и частоту и матричный элемент. Чем больше разность квантовых чисел, тем, в общем, больше частота, тем быстрее идет переход. Чем больше разность квантовых чисел, тем меньше матричный элемент, потому что волновые функции не похожи друг на друга и интеграл убывает, поэтому оказывается, что у нас есть два рычага управления. Кто выигрывает — это уже нужно смотреть конкретную задачу.

Из этой формулы можно выделить практичную оценку. В атомной системе единиц,  $\frac{1}{c}$  это

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$$

— постоянная тонкой структуры. Эта величина имеет размерность  $\frac{1}{l}$ , следовательно,  $\dot{W}$  должна быть пропорциональна  $\omega_a$ . Наличие третьей степени приведет здесь к появлению здесь множителя  $\alpha^3$ . Наличие куба частоты — это множитель  $\left(\frac{\omega}{\omega_a}\right)^3$ , и наличие квадрата матричного элемента — это  $\left(\frac{d_{nk}}{e_{a0}}\right)^2$ . Получаем:

$$\dot{W} \sim \alpha^3 \left(\frac{\omega}{\omega_a}\right)^3 \left(\frac{d_{nk}}{e_{a0}}\right)^2 \omega_a$$

Вот эту оценочную формулу стоит выучить и к ней обращаться. А самое грубое — это считать что второй и третий множитель это единички. Скорость дипольного излучения в типичном атомном диапазоне в миллион раз меньше частоты атомных колебаний.

Мы к этому отношению уже несколько раз прислонялись памятной идеей, которая говорит, что ширина линии излучения приблизительно на 7 порядков меньше частоты излучения. Атомы представляют собой системы с добротностью, фигурально говоря, десять миллионов.

Как получилось, что мы заговорили о ширине линии излучения? Да вообще говоря, мы эту тему уже обсуждали давно. Когда мы рассматривали поведение систем, у которых описаны суперпозиции волновых функций с разными энергиями, мы увидели, что вероятность найти систему в начальном состоянии такого пакета может убывать со временем по экспоненциальному закону.

Посмотрим на логику. Старая квантовая теория, постулаты Бора: Есть такие стационарные состояния, в которых система живет неограниченно большое время, и они называются *стационарными*. Нет таких состояний, в которых система живет неограниченно большое время, кроме одного единственного для каждой системы основного состояния, который обладает наинизшей энергией, и система живет в нем неограниченно долго, потому что ей некому отдать энергию. Она не может, отдав энергию, перейти во что-то более фундаментальное.

Теперь возвращаемся к нашей ситуации. Если эволюция состояния такая, что вероятность найти частицу в возбужденном состоянии убывает по экспоненте, то мы, памятуя зависимость

$$e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar} - \frac{\Gamma}{2}t}$$

Теперь мы можем посмотреть и увидеть, что величина  $\Gamma\hbar$  (если второе слагаемое в экспоненте помножить и поделить на  $\hbar$ ) может выступать как мнимая поправка к энергии.

Энергия это физическая величина, снабженная эрмитовым оператором энергии, который мы обычно называем *гамильтонианом*. По нашим правилам, наличие эрмитового оператора, представляющего физическую величину, обеспечивает возможность ее измерения. Измерение это некий специальный акт взаимодействия нашей



системы со специальной системой, которая называется прибором. И кое-что мы про него знаем. В частности, мы вероятностную интерпретацию результатов измерений. Но базисно у нас оказывается, что все величины, которые снабжены эрмитовыми операторами, должны иметь вещественные собственные значения. Это вытекает просто из однократности акта измерения.

Может ли величина быть энергией, быть комплексной? Ни коим образом. Тогда что означает выражение, которое мы сейчас написали? Оно означает, что поведение системы, находящейся в состоянии, которое описывается узким пакетом шириной  $\Gamma$  и имеет среднюю энергию какую-то  $E_0$ , оказывается таким же, как если бы у системы появилась мнимая добавка к энергии. То есть это два способа говорить об одном и том же феномене.

Если мы хотим говорить строго, мы должны все время говорить «пакет», то есть распределение волновых функций с разными амплитудами в непрерывном спектре, а с другой стороны, что такие состояния ведут себя примерно как состояния, у которых есть вещественная энергия точно определенная и мнимая поправка к энергии тоже точно определенная.

Мы можем с помощью наших рассуждений сделать один интересный шаг: когда мы будем вычислять суммарную скорость перехода во все состояния непрерывного спектра, то мы можем в амплитуду каждого состояния вписать множитель

$$e^{-\frac{\Gamma\hbar}{2}t},$$

потому что он отражает тот факт, что амплитуда начального состояния убывает по экспоненте. А дальше арифметика остается той же самой. Надо вычислить несложный интеграл. И получается вот такая вещь: величина скорости перехода в состояние  $k$  есть:

$$W_k = \frac{|V_{nk}|^2}{4\hbar^2} \left( \frac{1 - 2e^{-\gamma t} \cos \Delta_k t + e^{-2\gamma t}}{\Delta_k^2 + \gamma^2} \right)$$

где  $\gamma = \frac{\dot{W}}{2}$ , а величина  $\Delta_k$  это расстройка  $\Delta_k = \omega_k - \omega$ .

Теперь мы видим, что, если мы берем очень маленькие времена, экспонента превращается в 1,  $\cos$  мы раскладываем до члена  $\frac{1 - \Delta_k^2 t^2}{2}$ . Мы приходим к выводу, что на малых временах у нас квадратично зависит вероятность перехода от времени. Если же мы берем время  $t$  так, что  $\gamma t \gg 1$ , оказывается, что члены с экспонентами уходят, остаются 1 и знаменатель, и они говорят: вероятность перехода на уровень, у которого величина  $\Delta$  (отклонение по частоте от частоты перехода) распределена по Лоренцеву закону:

$$S = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}$$

Обычные расчеты квантовой теории с поправкой, которая возникла от того, что мы вставили в наши уравнения экспоненту, которая напоминает о том, что есть затухание, привела нас к ответу: спонтанное излучение является не монохроматическим,



а описывается так называемой *Лоренцевой формой*, которая задается вот этим известным выражением и нами выведена теоретически в представлении о том, что мы взяли достаточно большие времена.

Это очень хороший результат. До сих пор мы нигде не имели возможности получить преобразование поведения системы из имеющего дискретный спектр, то есть точно определенные уровни, в состояние, где у нас вместо дискретного спектра узкая, но все же размытая линия.

Один из самых главных уроков, которые дает квантовая теория, состоит в том, что она очень небрежно и ненавязчиво работает в мультимодельном представлении, переходя от одной модели к другой, уточняя ее параметры, и выбора окончательной модели не существует. Об этом очень увлекательно писал полвека назад Фейнман в своем курсе лекций, в восьмом томе у него есть параграф, который называется «каков истинный базис мира», где он показывает, что размер этого базиса, по существу, диктуется требованиями точности описания эксперимента.

Что является элементарной частицей в квантовой теории? Из-за того, что начинается история с описания атома водорода, где есть электрон и есть протон, электрон и по сей день считается фундаментальной частицей, а протон от открытия полвека воспринимался как элементарная частица, потом заговорили о его кварковой структуре. Все время возникает ощущение, что квантовая теория стартует с фундаментальных неделимых частиц и т.д. В историческом аспекте — да, но с другой стороны, если вспомнить, например, опыт Штерна-Герлаха, то там атом серебра играл роль нерасторжимой частицы, пучок которых разделялся на два пучка, проходя через магнитное поле. И тот факт, что атом серебра содержит чуть не сотню элементарных, в смысле ранее данного определения, частиц, никак не сказывался на анализе. Там предполагалось, что достаточно указать одну координату и т.д.

Очень хорошая иллюстрация это то, что мы сейчас изучили. Мы начинаем с постулата о том, что есть точно определенные уровни энергии, потом решаем задачу о динамике, выясняем, что в случае перехода энергии в континуум мод электромагнитного поля у нас появляется необратимый распад, система из консервативной становится диссипативной, и заканчиваем тем, что и излучение из монохроматического становится имеющим Лоренцеву форму.

Исторические метки здесь таковы: выражение для формы линии излучения гармонического осциллятора при учете радиационного затухания было получено Лоренцем в 1915 году. До того как появилась концепция спонтанного излучения, работа Эйнштейна появилась в 1916 году. С другой стороны, величина  $\Gamma$  не могла быть такой как в наших расчетах, потому что наша  $\Gamma$  содержит постоянную Планка. Однако, были поставлены эксперименты, которые дали очень хорошее подтверждение Лоренцовой форме линии с параметром  $\Gamma$ , очень близким к тому, что предсказывала теория Лоренца. Это было в 1926 году.

В 1930 году, на основании квантовой теории была получена форма, в которой величина  $\Gamma$  отличалась от классической Лоренцевой на множитель, представляющий

собой силу осциллятора перехода. Когда мы строили Гейзенберговскую динамику, то оказалось, что мы не умеем решать уравнения движения, кроме, конечно, тех простейших случаев, когда у нас свободное движение, или экспоненциальная, мы не знаем куда нам нужно, или гармонический осциллятор.

Оказалось, что можно сравнительно эффективно вычислять суммы конструкций, которые представляют собой произведение динамической величины на ее производные по времени. Если начать с самого простого шага, координата и скорость,  $x_{nk}$  и  $x_{kn}$ ,  $\omega_{kn}$ . Перемножили и сложили. Получается с точностью до коэффициента  $\frac{2m}{\hbar}$ , получается единица. А величина квадрат матричного элемента умножить частоту и умножить  $2m$  делить на  $\hbar$  — это сила осциллятора. Хороша она тем, что это безразмерная величина. Мы можем пройтись по спектру и сказать: вот здесь главные линии, у которых силы осциллятора близки к единице, а вот это мелочь.

Так вот, силы осцилляторов для нижних переходов обычно близки к единице. У атома водорода из  $1S$  в  $2P$  главная линия Лаймана-альфа, с которой чаще всего имеют дело авторы учебников, сила осциллятора 0.416. А для натрия сила осциллятора для перехода из  $3S$  в  $4P$ , это желтая линия, это 0.98. Следовательно, то, что было получено в экспериментах, действительно отличалось от того, что сосчитал Лоренц на фактор порядка от  $\frac{1}{2}$  до единицы. Учитывая сложность и тонкость эксперимента, это было прекрасное согласие. Прошло еще четыре года, появилась квантовая теория, продвинулись эксперименты.

Сейчас никаких сомнений в том, что ширина линии  $\gamma$  — это половинка величины  $\dot{W}$ , конечно не существует. Но надо помнить, что все не просто, линия имеет ширину  $10^6$ , а у нас есть еще механизм уширения, связанный с доплеровским эффектом. Есть механизм уширения, связанный со столкновениями частиц между собой. Выделить этот вклад сравнительно не просто, но это уже десятки лет как делается.

Можно пойти дальше, отодвинуться от этих задач. Вопрос: что именно нас здесь будет интересовать в дальнейшем? Мы довольно бегло упомянем то, как решается задача о переходе между состояниями непрерывного спектра, при котором испускается один фотон частоты  $\hbar\omega$ . Если раньше мы фиксировали частоту, называя квантовые числа первого и последнего уровней, нам эта частота была ясна, и она входила неколебимым способом в формулу, определяя, если угодно, набор временных масштабов, то при постановке задачи о переходе в непрерывный спектр, у нас фотоны могут быть самых разных частот. Следовательно, даже величина, которую мы будем искать, должна иметь такую структуру. У нас должно получиться выражение, которое говорит, что эта величина будет зависеть от частоты, которая рассказывает, с какой вероятностью будет происходить излучение, при котором свет излучиться в определенной полосе.

Дальше. Мы по соображениям размерности можем сказать, что величина спектрального сечения должна быть пропорциональна квадрату длины. А  $d\omega$  имеет характер  $\frac{1}{T}$ . Теперь, у нас в центре должна стоять какая-то величина с размерностью площади. Мы представляем себе эту задачу так: электрон движется вблизи протона, тормозится, в ходе этого движения испускает фотон, приобретает меньшую энергию.

Пункт номер один. Мы видели в теории атома водорода, что потери точности от того, что мы объявляем ядро неподвижным, очень невелики. Значит у нас, скорее всего, масса протона не будет входить в главное приближение в уравнение. У нас останется масса электрона, заряд электрона, останется постоянная Планка и останется скорость света.

Мы можем угадать, в какой форме войдет в это выражение скорость света. Мы знаем, что в атомных единицах у нас всегда скорость света появляется в форме постоянной тонкой структуры. Почему в нашем выражении стоит  $\alpha^3$ ? Зависит от того, кому отвечать. Если мы вспомним только что проделанный расчет, ответ будет такой: в золотом правиле Ферми у нас стоит коэффициент  $2\pi\hbar$ , не содержащий скорости света; у нас стоит модуль матричного элемента в квадрате (он не содержит скорости света. Почему? А потому что  $c$  выпадает.  $c$ , которое входит в множитель  $u$ , делится на  $c$ , которое входит в другую скобку); и плотность конечных состояний, которая обратно пропорциональна  $c$  в кубе для фотонов, потому что это трехмерное пространство.

Следовательно, если мы будем решать задачу по теории возмущений, еще не знаем как, мы знаем, что наши операторы возмущения не будут содержать  $c$ , а наша плотность конечных состояний будет опять относиться к одному электрону, который куда-то направлен, и к одному фотону, который куда-то направлен. Мы можем плотность конечных состояний связать однозначно с положением и импульсом улетающего фотона, потому что, по большому счету, у нас есть законы сохранения энергии и импульса, и мы можем сказать, в начальном состоянии импульс протона был равен одной величине, импульс электрона был равен другой. Импульс фотона отсутствовал.

После всех превращений у нас появляется система, в которой у нас есть тоже один протон, один электрон и один фотон. Суммы импульсов и так же суммы энергий должны быть равны друг другу. Значит мы полагаем, что у нас так же в формулу спектрального сечения войдет третья степень постоянной тонкой структуры. И кроме всего, здесь войдет функция  $f$  от тех параметров, которые у нас в нашей задаче входят.

Здесь есть одна серьезная вещь: энергия частицы. Энергия может быть маленькой, энергия может быть большой. По сравнению с чем? По сравнению с атомной энергией. Атомная энергия это 27.2 эВ. Но, как мы знаем, в старые времена чаще пользовались половиной этой величины, ридбергом, и поэтому одна из величин это будет

$$y = \frac{2E}{E_a}$$

Если  $y \ll 1$  — это медленные частицы. Если  $y \gg 1$  — быстрые.

Второе. Если пренебречь возможностью перехода в дискретный спектр или если рассматривать процессы тормозного излучения в случае потенциала отталкивания, допустим, вместо протона у нас отрицательные анти-протоны с отрицательным зарядом или отрицательные пионы, у нас электрон не образует связанного состояния,

дискретного спектра нет. Все кончается здесь. Электрон не может излучить квант с энергией больше, чем его начальная кинетическая энергия. Значит удобно ввести еще одну безразмерную величину

$$x = \frac{\hbar\omega}{E_n}$$

Теперь мы знаем, что вся наша функция  $f$  по  $x$  распределяется на отрезки от нуля до единицы. В итоге для спектрального сечения мы получаем:

$$d\sigma_\omega \sim (\alpha^3 a_0^2 f(y,x)) \frac{d\omega}{\omega}$$

Из соображений размерности следует, что спектральное сечение тормозного излучения в нерелятивистском случае имеет порядок величины квадрата атомного сечения, умноженного на куб постоянной тонкой структуры с дифференциальным элементом, который имеет структуру

$$\frac{d\omega}{\omega},$$

и содержит множитель, зависящий от двух безразмерных параметров. Это безразмерные параметры — отношение энергии фотона к начальной энергии электрона и отношение начальной энергии электрона к атомной энергии.  $x$  стремится к нулю, излучает малую долю энергии.  $x$  стремится к единице, излучает почти всю энергию.

Вообще говоря, написанного вполне достаточно для того, чтобы сделать несколько топорную, но все же числовую оценку. Надо представить себе, какой плотности поток мы будем иметь, вычислить соответствующую плотность потока и посмотреть чему равно сечение:

$$\Sigma \simeq \alpha^3 a_0^2 = 2.5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$$

Как называется единица площади  $\sigma = 10^{-24} \text{ см}^2$ ? *Барн*. Почему? Что значит слово «барн»? В оригинале «амбар». Наименование восходит к сельскохозяйственной английской поговорке: «большой, как ворота амбара» — «as big as a barns door». Дело в том, что «барн» — термин, который появился в ядерной физике. В ядерной физике характерный радиус это Ферми,  $10^{-13} \text{ см}$ . Поэтому, когда появились сечения, имеющие порядок площади  $10^{-26}$ , а здесь  $10^{-24}$ , в 100 раз больше, то это вызвало восхищение. Теория рассеяния, которой мы недавно занимались, запросто показывает, откуда могут взяться очень большие рассеяния, если мы вблизи резонанса, если есть мелкий уровень и т.д.

Интересно, что здесь у нас сечение в обратную сторону, оно оказывается настолько маленьким в сравнении с типичной атомной площадкой. Какой будет поток  $J$  электронов на квадратный сантиметр в секунду? Давайте возьмем ток 1 микроампер, или  $10^{-6} \frac{\text{Кл}}{\text{сек}}$ , или  $10^{13}$  электронов в секунду. Возьмём поперечник порядка 1 мм, значит,  $S = 10^{-2} \text{ см}^2$ . Если перемножим обе величины, то получим  $\dot{N} \sim 10^{-9}$  фотонов в секунду.

Ответ. Если мы возьмем электронную пушку, которую используют для опытов, например, по возбуждению атомов, рассеянию электронов, поймем в ловушку протон и пошлем на него пучок, а рядом поставим аппаратуру, которая будет детектировать излучение, то окажется что ждать излучение одного фотона нам придется  $10^9$  секунды, примерно 15 лет, пока излучится первый фотон.

Здесь требуется дать объяснение. Вот эта скорость перехода из состояния дискретного в дискретный спектр у нас была на уровне  $10^8$  обратных секунд. А вот эта скорость у нас оказалась на шестнадцать порядков меньше. Но это же один и тот же физический процесс — излучение в дипольном приближении, когда электрон движется в кулоновском поле протона. Откуда же взялась вот такая огромная разница, на многие порядки?

У нас есть всегда разные ответы в физике, когда происходят такие резкие перебросы. Или срабатывают какие-то запрещающие факторы, типа, туннелирования и мы набираем не очень большую величину в показателе экспоненты, но экспонента сама может оказать  $10^{-40}$ . То, что реально бывает. Или какие-то реакции при низких температурах. То есть или это какие-то факторы внешние по отношению к задаче, или это некоторые факторы внутренние по отношению к задаче, но мы их не видим.

Попробуем считать, что это один и тот же физический процесс. В чем отличие? В одном случае у нас электрон все время рядом с протоном, а в другом случае он пролетает мимо протона и уходит. В одном случае у нас концентрация электронов в пространстве это одна штука делить на боровский радиус в кубе. Значит, концентрация  $10^{25}$  штук в кубическом сантиметре. А когда мы расписали эту технику, у нас получается концентрация электронов на уровне  $10^7$  электронов в кубическом сантиметре. Разница 18 порядков. А нам чего не хватало? Того же самого числа, 18 порядков.

Оказывается, что слабая эффективность излучений при переходах в непрерывном спектре связана с тем, что у нас нет концентрирующей роли атомного ядра. Правильный расчет должен был бы строиться так: мы решаем уравнение Шредингера с энергией  $k$  и моментом  $l$ , затем решаем уравнение Шредингера с энергией  $k$  и моментом  $l - 1$ , получаем радиальные функции и занимаемся вычислением интегралов.

Такой номер у нас не пройдет, потому что когда мы решали уравнение Шредингера для атома водорода в дискретном спектре, мы проявили, следуя Шредингеру, ловкость рук. Мы отделили экспоненту, описывающую большие расстояния, мы отделили степень координаты, описывающую малые расстояния. То есть, отделили произведение двух асимптотик. А для того, что осталось, получились рекуррентные формулы, которые дали нам полиномы.

Для состояний непрерывного спектра у нас по этой схеме функции построить нельзя. Их надо строить в виде степенного ряда. Они известны, изучены. Называются *вырожденными гипергеометрическими функциями*. Впервые это было выполнено

Зоммерфельдом в 1929 году. Есть написанная самим Зоммерфельдом книга «Строение атома и спектры».

Но хотелось бы чего-то более физичного. Более физичное это вот что: допустим, что у нас энергия настолько велика, что можно считать начальное состояние состоянием свободной частицы и конечное состояние тоже состоянием свободной частицы, и рассчитать скорость перехода между этими двумя состояниями по теории возмущений.

Теория возмущений. Как бы мало мы не знали про законы взаимодействия света и вещества, одна из самых важных и полезных теорем утверждает, что свободный электрон не может поглотить фотон. Или излучить фотон. Мы рассматриваем электрон, который в нашей лабораторной системе имеет какую-то энергию  $E$ . Переходим в систему координат, где этот электрон покоится. Его энергия, если мы не забыли теорию относительности, это будет  $mc^2$ . Но состояний, у которых энергия была бы ниже  $mc^2$ , у этой системы нет. Все. Нет возможности испустить электрон, потому что нет на это наличной энергии.

Значит, если мы форматируем задачу так, что у нас свободный электрон в начале, свободный электрон в конце. Они не могут испустить фотоны, потому что не будет ввязаться теорема сохранения импульса и энергии. Исправляется это вот как. Считается, что процесс проходит в два этапа. На первом этапе происходит испускание фотона, при этом нарушается закон сохранения. А на втором этапе электрон, рассеиваясь на протоне, меняет импульс, и по направлению, и по величине. Возможна обратная последовательность. Первое, электрон рассеивается на протоне, меняет импульс. А второе, поменявший импульс электрон испускает фотон и превращается в конечное состояние.

Гибкость этой формулы состоит в том, что в промежуточном состоянии у нас может выполняться только один из законов сохранения, а второй мы откладываем до конца. Это виртуальные состояния — состояния, которые лежат вне энергетической поверхности; состояния, у которых сочетание импульса и координаты не такое, какое должно быть у системы свободных частиц. А теперь посмотрим, что получается в числах. Оказывается, что матричный элемент, составной второго порядка, у нас выражается как:

$$\tilde{V}^{(2)} = -\frac{eu}{mc} \cdot \frac{\vec{e}\vec{q}}{\hbar\omega^2} A(\vec{q}), \quad \text{где} \quad A(\vec{q}) = \int U(\vec{r}) e^{\frac{i\vec{q}\vec{r}}{\hbar}} d\vec{r}$$

где величина  $\vec{q} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1$ .

Поскольку у нас есть операция испускания одного фотона, у нас должен присутствовать оператор  $V_1$ , у него в оформлении стоит вот этот множитель

$$\frac{eu}{mc}$$

Потом стоит множитель  $\vec{p}$ . Мы уже сказали, что есть два варианта: или электрон сначала имел импульс  $\vec{p}_1$ , тут же его изменил на  $\vec{p}_2$ , а потом испустил фотон с



импульсом  $\vec{p}_2$ , или он испустил фотон, имея импульс  $\vec{p}_1$ , а потом поменял его на  $\vec{p}_2$ . В результате окажется, что эти два члена будут во всем одинаковы, кроме знаков. И эти знаки дают выражение  $\vec{p}_2 - \vec{p}_1$ , дают вот эту формулу, которая сюда вошла.

Дальше. Разность энергий в промежуточных состояниях у нас равна плюс или минус  $\hbar\omega$ . Понятно почему. Если электрон в пустом пространстве испустил из себя квант  $\hbar\omega$ , а его энергия осталась прежней, то разность энергий равна  $\hbar\omega$ .  $\hbar\omega$  входит в нашу формулу для  $\tilde{V}^{(2)}$ . Здесь еще стоит корень из  $\omega$ . Это мы тоже помним. В операторе испускания у нас там стоял множитель  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ . Вот он сюда и встал.

Теперь последний член —  $A(\vec{q})$ . Эта величина нам хорошо знакома, это амплитуда рассеяния в борновском приближении. Сечение рассеяния частицы на потенциале  $U(r)$ , если энергия частицы достаточно высока, если можно считать, что изменение импульса мало, то в первом приближении борновского метода дает нам следующее выражение: надо взять Фурье компоненту от потенциала.

Что мы видим в этой интересной ситуации? Матричный элемент оказывается, во-первых, как мы и предполагали, не содержащим  $c$ , поскольку  $c$  сокращается. Во-вторых, мы над этим не задумывались, но спасибо за полученное выражение, оказывается, все зависит от величины изменения импульса при рассеянии. А эта величина, во-первых, физически понятна, а во-вторых, в некоторых случаях ее можно интерпретировать как аргумент функции  $A$ .

Вообще-то, чем больше  $\vec{q}$ , тем меньше  $A(\vec{q})$ . Чем больше  $\vec{q}$ , тем быстрее осциллирует эта экспонента, тем меньше этот интеграл. Но фактор наличия  $\vec{q}$  в числителе формулы говорит, что наличие двух каналов процесса приводит к тому, что это спадание тормозится из-за всех сил. Величина  $A(\vec{q})$  быстро убывает, а дробь с  $\vec{q}$  в числителе линейно возрастает. В большинстве случаев это спадание все-таки выигрывает, но тем не менее существенна и та вещь, что чем больше изменение импульса, тем сильнее взаимодействия.

Самым важным для нас является случай, когда  $U(\vec{r}) = -\frac{ze^2}{r}$ . В этом случае  $f(y, x)$  имеет вид:

$$f(y, x) = \frac{16}{3} z^2 \frac{1}{y} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{1-x}}{1 - \sqrt{1-x}} \right)$$

В наглядных образах это так: если  $x$  мало, то это выражение стремится к константе делить на  $x$ , значит, у нас получается зависимость  $\frac{\ln x}{x}$ . Быстро нарастающая функция. Если  $x$  стремится к единице, то функция ведет себя как  $\sqrt{1-x}$ . Если взять  $x$  и  $y$  примерно по половине, то получится величина  $f$  несколько единиц. И окажется, что ту оценку, которую мы делали, мы усовершенствовали только на фактор порядка нескольких единиц, а сама по себе формула нас наградила тем, что  $y$  и  $x$  не переплелись, а дали очень простое и физически ясное содержание.

Зависимость от энергии в начальной частице совершенно ясна. Чем больше  $y$ , чем быстрее частица, тем меньше функция  $f$ , тем меньше сечение, тем меньше тормозное

излучение. Если у нас очень большая энергия, то сила действующая со стороны рассеивателя действует малое время. За это малое время электрон не успевает заметно отклониться от своего направления.

Самое приятное в этой формуле именно то, что она, с одной стороны, гораздо богаче математическими конструкциями. Для того чтобы даже вывести эту формулу надо затратить много места. А с другой стороны, физика оказывается достаточно понятной и легко интерпретируемой.

Вот, пожалуй, две с половиной главные задачи для спонтанного излучения: оценка скорости перехода, устройство естественной формы линии и оценка тормозного излучения.







ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА

*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ