

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»**

**Естественнонаучный институт
Кафедра «Физики»**

Утверждено на заседании кафедры
«Физики»
«31» августа 2020 г., протокол № 1

Заведующий кафедрой

 Р.Н.Ростовцев

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по проведению практических (семинарских) занятий
по дисциплине (модулю)
«ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА»**

по направлению подготовки
01.04.03 Механика и математическое моделирование

с направленностью (профилем)
Механика деформируемого твердого тела

Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 010403-01-21

Тула 2021 год

Разработчик методических указаний

Колмаков Ю.Н., профессор, к.ф.-м.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)



(подпись)

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с рабочей программой в течение семестра студент должен выполнить два тестовых задания, включающие как задачи, так и вопросы, контролирующие степень усвоения теоретического материала.

Учебный материал курса “Теоретическая физика” не может быть корректно разделен на лекции и практические занятия, потому что выполнение практических заданий по этому курсу требует не только использования лекционного материала, но и более подробных и углубленных вычислений, продолжающих и расширяющих расчеты, приведенные на лекциях. Поэтому в данных методических указаниях использована нумерация формул, приведенная в конспекте лекций. Практические задания во многом являются продолжением и разъяснением теоретических сведений.

Содержание всех занятий приведено в следующей таблице и соответствует полному перечню тем всех занятий, и лекционных, и практических, которое можно найти в конспекте лекций по дисциплине “Теоретическая физика”. Предлагаемый учебный материал данного курса учитывает специфику направления обучения 01.04.03 и ориентирован на изучение основ квантовой теории не только микрочастиц, но и конденсированных сред.

№ занятия по уч.плану	Темы, изучаемые на занятии	стр.
2.	Волновая функция свободной микрочастицы. Неприменимость использования волновых пакетов. Вывод выражений для квантовомеханических операторов физической величины в координатном представлении Вывод уравнений квантования. Задачи определения собственных функций и собственных значений.	5
3.	Свойства квантовомеханических операторов. Операция эрмитового сопряжения. Коммутатор операторов. Операторы импульса, момента импульса и энергии в квантовой механике, коммутационные соотношения между ними. Собственные функции и собственные значения операторов момента импульса и оператора его проекции на выделенную ось.	9
4.	Вывод соотношения неопределенностей для физических величин. Использование соотношения неопределенностей для оценки минимального разрешенного значения энергии и импульса микросистемы.	15
6	Квазиклассическое приближение квантовой механики. Метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна и его использование для получения решений уравнения Шредингера в квазиклассическом приближении на примере движения микрочастицы в одномерной потенциальной яме произвольной формы.	19
7	Правило квантования Бора-Зоммерфельда и его использование для получения спектра разрешенных значений энергии. Решение задач на преодоление микрочастицей одномерных потенциальных барьеров произвольной формы. Туннельный эффект и его роль в физических явлениях.	21
8	Точные решения стационарного уравнения Шредингера для частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме и для частицы, преодолевающей прямоугольные потенциальные барьеры. Коэффициенты отражения и прохождения через потенциальные барьеры. Значения этих задач для описания физики гетероструктур.	26
9.	Методы решения стационарного уравнения Шредингера для частицы, находящейся в произвольном потенциальном поле (на примере одномерной модели атома и одномерного квантового гармонического осциллятора). Представление о фононах	30
11.	Решение задач для микрочастицы, находящейся в поле центральных сил. Нуклон в атомном ядре, дейтрон, электрон в атоме водорода.	34
12.	1-я контрольная работа (текущее тестирование по изученным темам)	36

№ и вид занятия	Темы, изучаемые на занятии	стр.
14.	Решение задач с использованием теории возмущений. Анггармонический одномерный осциллятор (ион кристаллической решетки). Осциллятор в поле кулоновских сил. Квантование плоского ротатора. Расщепление разрешенных уровней энергии атома водорода при действии внешнего электрического поля (эффект Штарка).	37
16.	Задачи вычисления собственных значений и собственных функций оператора спина и оператора проекции спина для электрона и системы двух электронов. Движение релятивистской частицы с нулевым спином в электромагнитном поле. Тонкая структура.	41
17.	Движение релятивистской частицы с полуцелым спином в электромагнитном поле. Спиновый магнитный момент. Задача квантования водородоподобного атома с учетом релятивистских поправок и спина электрона. Оператор спин-орбитального взаимодействия и его собственные значения.	46
18.	Микрочастица и атом во внешнем магнитном поле. Фактор Ланде. Нормальный и аномальный эффект Зеемана. Эффект Пашена-Бака.	48
20.	Особенности заполнения энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Термы. Связь Расселя-Саундерса. Правила Хунда.	51
21.	Электрон в многоцентровой квантовой системе. Кулоновский и обменный интеграл. Связующие молекулярные орбитали. Представление о методе ЛКАО. Образование межатомных связей в кристаллической решетке с точки зрения квантовой теории. Ковалентная и металлическая связь. Особенности гибридизации электронов. Ионная связь. Гомодесмические и гетеродесмические структуры. Ван-дер-Ваальсова и водородная связь и их особенности.	54
22.	Метод адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера при взаимодействии электронной и ионной подсистем. Зоны Бриллюэна и образование разрешенных энергетических зон в кристаллическом твердом теле. Энергия Ферми и поверхность Ферми. Особенности заполнения электронами разрешенных зон.	61
23.	Проводники, диэлектрики и полуметаллы. Расчет энергетических зон методом Вигнера-Зейтца. Связь электронной структуры кристаллической решетки с механическими свойствами металлов. Энергия сцепления и коэффициент сжимаемости.	65
24.	2-я контрольная работа (текущее тестирование по изученным темам). Зачетное занятие.	70

Практическое занятие № 2. Волновая функция свободной микрочастицы. Неприменимость использования волновых пакетов. Вывод выражений для квантовомеханических операторов физической величины в координатном представлении Вывод уравнений квантования. Задачи определения собственных функций и собственных значений.

Примером волновой функции $\Psi(\zeta)$ в гильбертовом пространстве состояний будет волновая функция свободной микрочастицы, которая движется в неограниченном пространстве и может иметь любое значение импульса \vec{p} . Корпускулярные и волновые свойства фотона и микрочастицы аналогичны. Если фотону с энергией $\hbar\omega$, летящему вдоль оси x , можно сопоставить волновую функцию плоской монохроматической электромагнитной волны, распространяющейся вдоль этой оси: $\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kx)$, где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, а величина \vec{E} является напряженностью электрического поля волны, то заменив частоту и длину волны фотона на частоту и длину волны де Бройля микрочастицы, $\omega_B = E/\hbar$, $k_B = 2\pi/\lambda_B = p/\hbar$, получим волновую функцию микрочастицы $\Psi(x, t) = A \cos(\omega_B t - 2\pi x/\lambda_B)$, которую обычно записывают в виде экспоненты от комплексной переменной:

$$\Psi(p, x, t) = A e^{-i\left(\omega_B t - 2\pi x/\lambda_B\right)} = A e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (1.12)$$

- это волновая функция свободной микрочастицы с энергией E и импульсом p , летящей вдоль оси x , где A – некоторая постоянная, определить которую из условия нормировки не удаётся, т.к. частица движется в неограниченном пространстве.

Плотность вероятности такого состояния $\rho(p, x, t) = |\Psi(p, x, t)|^2 = |A|^2 = \text{const}$ одинакова во всех точках пространства, т.е. частица с определенным значением импульса p равномерно “размазана” по всему пространству. Это соответствует представлению о том, что реальная микрочастица не может иметь определенное значение импульса, а находится в смешанном состоянии, волновая функция которого будет суперпозицией (1.7) состояний с различными импульсами:

$$\Psi(x, t) = \int c(p) \Psi(p, x, t) dp = \int c(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} dp. \quad (1.13)$$

В классической физике такое разложение называется волновым пакетом. С его помощью можно ограничить область, в которой не равна нулю вероятность обнаружения частицы. Например, в случае $c(p) = \begin{cases} \text{const} & \text{при } -\Delta p + p_0 \leq p \leq \Delta p + p_0 \\ 0 & \text{при } p < -\Delta p + p_0 \text{ или } p > \Delta p + p_0 \end{cases}$ получим пакет, изображенный на рисунке

в момент времени $t = 0$. Центр пакета будет двигаться с групповой скоростью, равной скорости классической частицы $v_0 = p_0/m$. Однако разные участки пакета

движутся с разной скоростью и если начальная ширина пакета в момент $t = 0$ равна $\Delta x_0 = 10^{-10}$ м, то уже спустя секунду пакет “расплывется” до размера $\hbar/m\Delta x_0 \approx 10^6$ м в случае $m = 10^{-30}$ кг.

Т.е. использовать в классической физике волновые пакеты для описания частиц, обладающих волновыми свойствами, неправомерно. А ответ на вопрос как будет себя вести со временем суперпозиция (1.12) в квантовой теории будет дан позже.

Неприменимость языка классической физики требует для описания квантовых объектов другой математики. Это - язык операторов. Каждой динамической переменной f ставится в соответствие некоторая операторная величина \hat{f} (квантовомеханический оператор), который действует на волновую функцию. Таким оператором, преобразующим одну волновую функцию в другую, в пространстве со-

$$\text{стояний будет матрица } \Psi'(\zeta) = \hat{G}\Psi(\zeta) \text{ или } \Psi(\zeta) = \begin{pmatrix} \Psi'_1(\zeta) \\ \Psi'_2(\zeta) \\ \vdots \\ \Psi'_N(\zeta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{G}_{11} & \hat{G}_{12} & \dots & \hat{G}_{1N} \\ \hat{G}_{21} & \hat{G}_{22} & \dots & \hat{G}_{2N} \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \hat{G}_{N1} & \hat{G}_{N2} & \dots & \hat{G}_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1(\zeta) \\ \Psi_2(\zeta) \\ \vdots \\ \Psi_N(\zeta) \end{pmatrix}$$

(матричное задание операторов).

Можно определить действующий на волновые функции оператор другим способом – как дифференциальный оператор. Такой оператор \hat{f} любой динамической переменной определяется выражением среднего значения величины f , вычисленного для любого смешанного состояния (1.1):

$$\langle f \rangle = \int \Psi^*(\zeta) \hat{f} \Psi(\zeta) d\zeta \quad (1.14)$$

В этом выражении оператор \hat{f} действует на все функции, стоящие справа.

В дальнейшем будем использовать координатное представление, когда волновые функции являются функциями пространственных координат. Согласно (1.12)

$$\Psi(x, y, z, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} c(p_x, p_y, p_z) e^{\frac{-i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} dp_x dp_y dp_z$$

$= \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t)$

(рассматриваем суперпозицию по полной системе волновых функций свободных частиц).

Найдём оператор импульса $\hat{\vec{p}}$. Согласно определению вероятности (1.11), среднее значение импульса можно вычислить по формуле $\langle \vec{p} \rangle = \int \vec{p} d\mathcal{P} = \int \vec{p} c^*(\vec{p}) c(\vec{p}) d^3p$, где $d^3p = dp_x dp_y dp_z$. Подставим сюда коэффициенты $c(\vec{p})$, вычисленные по формулам (1.10):

$$c(\vec{p}) = \int \Psi^*(\vec{p}, \vec{r}', t) \Psi(\vec{r}', t) d^3r, \quad c^*(\vec{p}) = \int \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3r, \text{ где } d^3r = dxdydz, \text{ а все интегралы берутся в пределах } -\infty \leq x, y, z \leq \infty. \text{ Тогда } \langle \vec{p} \rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi^*(\vec{p}, \vec{r}', t) \vec{p} \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t) \Psi(\vec{r}', t) d^3r' d^3r d^3p.$$

$$\text{Но } \vec{p} \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t) = \vec{p} e^{\frac{-i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} = -i\hbar \vec{\nabla} e^{\frac{-i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})} = -i\hbar \vec{\nabla} \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t) \text{ так как}$$

$$\vec{\nabla}(\vec{p}\vec{r}) = \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) (p_x x + p_y y + p_z z) = \vec{i} p_x + \vec{j} p_y + \vec{k} p_z = \vec{p}. \text{ Перегруппируем подынтегральные}$$

выражения:

$$\langle \vec{p} \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \left[(-i\hbar \vec{\nabla}) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{p}, \vec{r}', t) \Psi(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p \right] \Psi(\vec{r}', t) d^3r' d^3r =$$

$= \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \text{ согласно условию полноты (1.9)}$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \vec{\nabla}) \Psi(\vec{r}', t) \delta(\vec{r}' - \vec{r}) d^3r' d^3r = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) (-i\hbar \vec{\nabla}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r$$

Отсюда, согласно определению оператора (1.14), получаем выражение оператора импульса и операторов его проекций в координатном представлении:

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}, \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (1.15)$$

Аналогичные преобразования дадут, например, среднее $\langle p_x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \Psi(\vec{r}, t) d^3r.$

Среднее от координаты в координатном представлении волновой функции выражается формулой

$$d\mathcal{P} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV, \quad \langle x \rangle = \int x d\mathcal{P} = \int \Psi^*(\vec{r}, t) x \Psi(\vec{r}, t) d^3r. \text{ Поэтому операторы координат в этом представлении совпадают с функциями координат и не содержат производных:}$$

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r}, \quad \hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z. \quad (1.16)$$

А так как согласно классической механике любая физическая величина может быть выражена через обобщенные координаты и обобщенные импульсы, то разлагая её в степенной ряд по этим переменным

и используя полученные выше формулы, получаем $f(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = \sum_{n,m,k,l,p,s} a_{nmklps} p_x^n p_y^m p_z^k x^l y^p z^s$ и

$$\begin{aligned} \langle f(p_x, p_y, p_z, x, y, z) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) \sum_{n,m,k,l,p,s} a_{nmklps} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^n \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^m \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right)^k x^l y^p z^s \Psi(\vec{r}, t) d^3r = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\vec{r}, t) f(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r. \end{aligned}$$

Таким образом, чтобы записать оператор любой физической величины в квантовой механике, надо представить её как функцию координат и импульсов, и заменить их на соответствующие операторы (1.15) и (1.16):

$$\hat{f} = f(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) = f\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, x, y, z\right) \quad (1.17)$$

в координатном представлении. Этот дифференциальный оператор должен действовать на волновую функцию.

Пример: определим оператор Гамильтона (оператор энергии) микрочастицы, движущейся в стационарном потенциальном поле. Согласно (1.17)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U_{\text{пот}}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla})^2 + U_{\text{пот}}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{\text{пот}}(x, y, z). \quad (1.18)$$

Учтем теперь, что если частица находится в чистом состоянии с волновой функцией $\Psi_i(\zeta, t)$, то величина f обязательно равна соответствующему разрешенному значению f_i и среднее значение этой величины в таком состоянии также равно $\langle f \rangle \equiv f_i = \int \Psi_i^*(\zeta) \hat{f} \Psi_i(\zeta) d\zeta$. Вычтем из этого уравнения условие ортонормировки (1.2) умноженное на скаляр f_i и, приравняв нулю подынтегральное выражение, получим уравнение краевой задачи

$$\hat{f} \Psi_i(\zeta) = f_i \Psi_i(\zeta). \quad (1.19)$$

Все возможные функции Ψ_i , удовлетворяющие этому уравнению, называются собственными функциями оператора \hat{f} , а соответствующие числа f_i - собственными значениями. Только эти значения f_i могут быть измерены на опыте (говорят, что переменная f может иметь только дискретный спектр разрешённых значений). **Других значений величина f принимать не может.**

Если же краевая задача (1.19) имеет несчетное число собственных функций, соответствующих непрерывному ряду собственных значений f , то их спектр непрерывен.

Полученное уравнение квантования величины f соответствует вероятностной трактовке принципа квантовой суперпозиции. Подставим (1.1) и (1.19) в определение (1.14):

$$\langle f \rangle = \int \Psi^*(\zeta) \hat{f} \Psi(\zeta) d\zeta = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int \Psi_i^*(\zeta) \hat{f} \Psi_j(\zeta) d\zeta = \sum_{i,j} c_i^* c_j f_j \int \Psi_i^*(\zeta) \Psi_j(\zeta) d\zeta = \sum_{i,j} c_i^* c_j f_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 f_i$$

Это – классическое определение среднего значения $\langle f \rangle = \sum_i \mathcal{P}_i f_i / \sum_i \mathcal{P}_i$, где $\mathcal{P}_i = |c_i|^2$ – вероятность обнаружения значения $f = f_i$.

Задачи:

1. Найти собственные функции и собственные значения оператора $\hat{A} = x + \frac{d}{dx}$.

Решение:

Записав уравнение квантования (1.19) $\hat{A}\Psi = \left(x + \frac{d}{dx}\right)\Psi = A\Psi$, разделяем переменные:

$\frac{d\Psi}{\Psi} = (A - x)dx$ и интегрируем обе части $\int \frac{d\Psi}{\Psi} = \ln \Psi - \ln C = \int (A - x)dx = Ax - \frac{x^2}{2}$. Отсюда

$\Psi(x) = C \exp\left(Ax - \frac{x^2}{2}\right)$. Это собственные функции оператора \hat{A} , соответствующие непрерывному

спектру собственных значений A . Постоянную интегрирования C определяем из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2 + 2Ax) dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-(x-A)^2) dx \cdot \exp(A^2) = \pi |C|^2 \exp(A^2) = 1, \text{ откуда}$$

$= \sqrt{\pi}$ (интеграл Пуассона)

$$C = 1/\sqrt{\pi \exp(A^2)} \cdot e^{i\alpha}, \text{ где } \alpha - \text{произвольный фазовый множитель.}$$

2. Найти собственные функции $\psi(x)$ и собственные значения оператора \hat{p}_x в случае компактификации координаты ($\psi(x+a) = \psi(x)$).

Решение:

Разделяя переменные в уравнении квантования (1.19) $\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{d\psi}{dx} = p_x \psi$, и интегрируя обе части, $\int \frac{d\psi}{\psi} = \frac{i}{\hbar} p_x \int dx$, получим $\ln \psi - \ln C = \frac{i}{\hbar} p_x x$, где C – постоянная интегрирования, а p_x – число,

разрешенное собственное значение проекции импульса. Отсюда $\psi = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x x\right)$. Но с учетом условия

$$\psi(x+a) = \psi(x) \text{ имеем } \exp\left(\frac{i}{\hbar} p_x a\right) = \cos\left(\frac{p_x a}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{p_x a}{\hbar}\right) = 1, \text{ что даёт } \frac{p_x a}{\hbar} = \pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Спектр разрешенных значений проекции импульса $p_{xn} = \pi \hbar n / a$ оказался дискретным, поскольку движение частицы с таким импульсом по условию задачи фактически происходит в ограниченной области $0 \leq x \leq a$. Каждому разрешенному значению p_{xn} соответствует волновая функция $\psi = C \exp(i\pi n x / a)$,

где постоянная C определяется из условия нормировки $\int_0^a |\psi|^2 dx = |C|^2 \int_0^a dx = 1$, откуда $C = 1/\sqrt{a}$.

3. Найти выражение оператора трансляции $\hat{T}\Psi(x) = \Psi(x+a)$, определяющего волновую функцию в точке, смещенной на расстояние a .

Решение:

Используем разложение функции в ряд Тейлора:

$$\Psi(x+a) = \Psi(x) + a \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{a^2}{2!} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \dots + \frac{a^n}{n!} \frac{\partial^n \Psi}{\partial x^n} + \dots = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \right) \Psi. \quad \text{Но } \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^n}{n!} = \exp(y). \text{ Поэтому}$$

дифференциальный оператор трансляции на расстояние a имеет выражение $\hat{T} = \exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right)$

Аналогично оператор угла поворота вокруг оси z на угол $\alpha = \varphi$ имеет вид $\hat{I} = \exp\left(\alpha \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$.

4. Найти собственные функции и собственные значения оператора $\hat{f} = \sin(\partial/\partial \varphi)$, где φ – угол поворота вокруг оси z .

Решение:

Если использовать формулу разложения в ряд функции $\sin \varphi = \varphi - \frac{\varphi^3}{3!} + \frac{\varphi^5}{5!} - \frac{\varphi^7}{7!} + \frac{\varphi^9}{9!} - \dots$, то уравнение квантования (1.19) заданного оператора примет вид

$$\hat{f}\Psi = \sin\left(\frac{d}{d\varphi}\right)\Psi = \frac{d\Psi}{d\varphi} - \frac{1}{3!}\frac{d^3\Psi}{d\varphi^3} + \frac{1}{5!}\frac{d^5\Psi}{d\varphi^5} - \frac{1}{7!}\frac{d^7\Psi}{d\varphi^7} + \dots = f\Psi. \text{ Ищем решение в виде } \Psi = C \exp(\alpha\varphi).$$

После подстановки получим $\left(\alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \frac{\alpha^5}{5!} - \frac{\alpha^7}{7!} + \frac{\alpha^9}{9!} - \dots\right)\Psi = \sin \alpha \Psi = f\Psi$, т.е. собственные значения оператора $f = \sin \alpha$.

При повороте на угол 2π функция не должна измениться: $\Psi(\varphi + 2\pi) = \Psi(\varphi)$, откуда $\exp(\alpha \cdot 2\pi) = 1$. Подставляя в это равенство $\alpha = \operatorname{Re} \alpha + i \operatorname{Im} \alpha$, имеем

$$\exp(\operatorname{Re} \alpha \cdot 2\pi) \cdot \exp(i \operatorname{Im} \alpha \cdot 2\pi) = \exp(\operatorname{Re} \alpha \cdot 2\pi) \cdot \left[\underset{=1}{\cos(\operatorname{Im} \alpha \cdot 2\pi)} + i \underset{=0}{\sin(\operatorname{Im} \alpha \cdot 2\pi)} \right] = 1. \text{ Чтобы выполнялось}$$

это соотношение, необходимо $\operatorname{Re} \alpha = 0$, $\operatorname{Im} \alpha = m$ - целое число. Т.е. собственные значения оператора \hat{f} дискретны и равны $f_m = \sin(im)$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, а соответствующие волновые функции $\Psi_m = C \exp(im\varphi)$. Постоянную C находим из условия нормировки $\int_0^{2\pi} |\Psi_m|^2 dx = |C|^2 \int_0^{2\pi} dx = 1$, откуда $C = 1/\sqrt{2\pi}$.

Практическое занятие № 3. Свойства квантовомеханических операторов. Операция эрмитового сопряжения. Коммутатор операторов. Операторы импульса, момента импульса и энергии в квантовой механике, коммутационные соотношения между ними. Собственные функции и собственные значения операторов момента импульса и оператора его проекции на выделенную ось.

Квантовомеханические операторы должны удовлетворять свойству линейности, следующему из условия полноты: $\hat{f}\left(\sum_i c_i \Psi_i\right) = \sum_i c_i \hat{f}\Psi_i$, где c_i - любые комплексные числа.

Вводят понятие комплексно сопряжённого оператора $\hat{f}^* = \left(f\left(x_i, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}\right)\right)^* = f\left(x_i, +i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}\right)$ и транспонированного оператора \hat{f}^T , по определению удовлетворяющего уравнению

$$\int \Psi(\zeta) \hat{f} \Psi'(\zeta) d\zeta = \int \Psi'(\zeta) \hat{f}^T \Psi(\zeta) d\zeta \quad (1.20)$$

(меняется местами порядок подынтегральных функций, на которые действует дифференциальный оператор \hat{f}).

Операция совместного комплексного сопряжения и транспонирования называется эрмитовым сопряжением: $\hat{f}^+ = \hat{f}^{*T}$. Если при эрмитовом сопряжении оператор не меняется, $\hat{f}^+ = \hat{f}$, то такой оператор называется эрмитовым или самосопряженным. **Операторы, описывающие все физические величины должны быть эрмитовыми.**

Действительно, совершив вначале операцию комплексного сопряжения, а потом транспонирования в определении среднего (1.14):

$$\langle f \rangle^* = \int \Psi(\zeta) \hat{f}^* \Psi^*(\zeta) d\zeta = \int \Psi^*(\zeta) \hat{f}^{*T} \Psi(\zeta) d\zeta = \int \Psi^*(\zeta) \hat{f}^+ \Psi(\zeta) d\zeta.$$

Но физические величины имеют вещественные значения и поэтому $\langle f \rangle^* = \langle f \rangle = \int \Psi^*(\zeta) \hat{f} \Psi(\zeta) d\zeta$. Поэтому для всех операторов физических величин

$$\hat{f}^+ = \hat{f} \quad (1.21)$$

Пусть две собственные функции Ψ_i и Ψ_j оператора физической величины \hat{f} (1.14) соответствуют двум **разным** собственным значениям f_i и f_j . Такие функции обязательно должны быть ортогональными. Для доказательства умножим первое уравнение квантования $\hat{f}\Psi_i = f_i\Psi_i$ слева на функцию

Ψ_j^* , со вторым уравнением $\hat{f}\Psi_j = f_j\Psi_j$ проделаем операцию комплексного сопряжения и умножим слева на функцию Ψ_i . Вычтем левые и правые части полученных уравнений,

$$\Psi_j^* \hat{f} \Psi_i - \Psi_i \hat{f}^* \Psi_j^* = f_i \Psi_j^* \Psi_i - f_j^* \Psi_i \Psi_j^*$$

Затем проинтегрируем данное равенство по переменным конфигурационного пространства и совершим операцию транспонирования во втором слагаемом под интегралом и учтем эрмитовость $\hat{f}^{*T} = \hat{f}$:

$$\int \left(\Psi_j^* \hat{f} \Psi_i - \underbrace{\Psi_i \hat{f}^* \Psi_j^*}_{=\Psi_j^* \hat{f}^{*T} \Psi_i} \right) d\zeta = \int \underbrace{\Psi_j^* (\hat{f} - \hat{f}^{*T}) \Psi_i}_{=0} d\zeta = \left(f_i - f_j \right) \int \Psi_j^* \Psi_i d\zeta.$$

Доказали ортогональность двух собственных функций, соответствующих разным собственным значениям $f_i \neq f_j$:

$$\int \Psi_j^*(\zeta) \Psi_i(\zeta) d\zeta = 0 \quad (1.22)$$

Заметим, что порядок действия двух разных операторов \hat{f} и \hat{g} на волновую функцию существен. Вообще говоря, **их нельзя переставлять**: $\hat{f} \hat{g} \Psi \neq \hat{g} \hat{f} \Psi$.

Покажем, что происходит с порядком действия двух операторов физических величин при эрмитовом сопряжении. С одной стороны

$$\underbrace{\int \Psi^* (\hat{f} \hat{g} \Psi) d\zeta}_{\text{вещественная величина}} = \underbrace{\int \Psi (\hat{f} \hat{g})^T \Psi^* d\zeta}_{\text{транспонируем}} = \underbrace{\int \Psi^* (\hat{f} \hat{g})^{T*} \Psi d\zeta}_{\text{комплексное сопряжение}}$$

С другой стороны применяем операцию транспонирования последовательно к каждому оператору:

$$\int \Psi^* (\hat{f} \hat{g} \Psi) d\zeta = \int (\hat{g} \Psi) (\hat{f}^T \Psi^*) d\zeta \equiv \int (\hat{f}^T \Psi^*) (\hat{g} \Psi) d\zeta = \int \Psi (\hat{g}^T \hat{f}^T \Psi^*) d\zeta \underset{\text{комплексное сопряжение}}{=} \int \Psi^* (\hat{g}^{T*} \hat{f}^{T*} \Psi) d\zeta.$$

Оказывается, что при эрмитовом сопряжении двух самосопряженных операторов, соответствующих физическим величинам, порядок их действия меняется:

$$(\hat{f} \hat{g})^+ = \hat{g}^+ \hat{f}^+ = \hat{g} \hat{f}. \quad (1.23)$$

Аналогичная формула получится для произведения нескольких операторов: $(\hat{f} \hat{g} \hat{h} \dots)^+ = \dots \hat{h}^+ \hat{g}^+ \hat{f}^+.$

Вводят понятие коммутатора двух операторов:

$$[\hat{f}, \hat{g}] = \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f}. \quad (1.24)$$

Если коммутатор двух операторов \hat{f} и \hat{g} равен нулю (говорят, что эти операторы коммутируют друг с другом), то эти операторы имеют общую систему волновых функций Ψ_i , а величины f и g могут быть измерены или определены одновременно.

Действительно, в этом случае $\hat{f} \hat{g} \Psi_i = g_i \hat{f} \Psi_i = g_i f_i \Psi_i$ и $\hat{g} \hat{f} \Psi_i = f_i \hat{g} \Psi_i = f_i g_i \Psi_i = g_i f_i \Psi_i$, так как

f_i и g_i - числа, т.е. $(\hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f}) \Psi_i = 0$.

В том случае, если коммутатор $[\hat{f}, \hat{g}] \neq 0$, т.е. **операторы \hat{f} и \hat{g} не коммутируют**, они не имеют общей системы волновых функций и **величины f и g не могут быть измерены или определены одновременно**.

Например, не коммутируют операторы $\hat{x} = x$ и $\hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) \right) = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} + i\hbar \Psi + i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = i\hbar \Psi, \text{ т.е. } [\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (1.25)$$

Это означает не только то, что координату x микрочастицы и проекцию её импульса на ось x нельзя измерить одновременно, но и то, что эти величины нельзя связать одной формулой. В квантовой теории, например, не будет справедливым классическое определение импульса $p_x = m dx/dt$.

Согласно свойству (1.23) при эрмитовом сопряжении коммутатор двух физических операторов меняет знак: $[\hat{f}, \hat{g}]^+ = (\hat{f} \hat{g})^+ - (\hat{g} \hat{f})^+ = \hat{g} \hat{f} - \hat{f} \hat{g} = -[\hat{f}, \hat{g}]$. Это означает, что для двух эрмитовых операторов $\hat{f}^+ = \hat{f}$ и $\hat{g}^+ = \hat{g}$ выполняется условие

$$[\hat{f}, \hat{g}] = i\hat{s}, \quad (1.26)$$

где $\hat{s}^+ = \hat{s}$ - также эрмитов оператор, который может соответствовать третьей физической величине (но \hat{s} может быть также вещественной константой или нулём, если операторы коммутируют).

В случае дискретного спектра $\hat{f}\Psi_i = f_i\Psi_i$ число i , которое нумерует разрешенные величины f_i , может пробегать конечный или бесконечный ряд значений и называется квантовым числом. Часто одному и тому же квантовому числу и собственному значению f_i соответствует несколько разных собственных волновых функций Ψ_{ij} , $j = 1, 2, \dots, K$. В этом случае говорят, что система K раз вырождена относительно собственного значения f_i и вводят следующее квантовое число j , пробегающее K значений, а число K называют кратностью вырождения.

Задачи:

1. Найти коммутатор операторов координаты x и кинетической энергии движения микрочастицы с массой m . Показать, что такой коммутатор согласно (1.26) также является самосопряженным оператором.

Решение:

Заданные операторы $\hat{x} = x$ и $\hat{E}_{\text{кин}} = \hat{p}^2/2m = (-i\hbar\vec{\nabla})^2/2m = -\hbar^2\Delta/2m$ имеют коммутатор, действующий на функцию Ψ : $[\hat{x}, \hat{E}_{\text{кин}}]\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(x\Delta\Psi - \Delta(x\Psi)) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(x\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\Psi)\right)$, так как

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ и частные производные $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ можно переставить местами с переменной x .

Но $\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x\Psi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) = 2\frac{\partial\Psi}{\partial x} + x\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$, и поэтому искомый коммутатор двух самосопряженных операторов физических величин выражается согласно (1.26) через третий самосопряженный оператор проекции импульса: $[\hat{x}, \hat{E}_{\text{кин}}] = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x} = -i\frac{\hbar}{m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\frac{\hbar}{m}\hat{p}_x$.

2. Найти коммутатор операторов \hat{A}^2 и \hat{B}^2 , где $\hat{A} = x\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{B} = \frac{\partial}{\partial x}x$.

Решение:

Производные в дифференциальных операторах будут действовать не только на переменные, входящие в состав оператора, но и на все функции справа, т.е. $\hat{A}\Psi = x\frac{\partial\Psi}{\partial x}$, $\hat{B}\Psi = \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = \Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}$,

$\hat{A}^2\Psi = x\frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) = \left(x^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)$, $\hat{B}^2\Psi = \frac{\partial}{\partial x}\left(x\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi)\right) = \left(1 + 3x\frac{\partial}{\partial x} + x^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\Psi$. Вычислять

коммутатор $[\hat{A}^2, \hat{B}^2]$ такой комбинации производных слишком сложно. Когда речь идёт о вычислении коммутатора операторов, являющихся степенями других операторов, то всегда проще вычислить вначале коммутатор самых простых операторов: $[\hat{A}, \hat{B}]\Psi = x\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(x \cdot x\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) = 0$. Т.е. операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют и $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. Тогда последовательно меняем местами операторы \hat{A} и \hat{B} :

$\hat{A} \hat{A} \hat{B} \hat{B} = \hat{A} \hat{B} \hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A} \hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A} \hat{B} \hat{A} = \hat{B} \hat{B} \hat{A} \hat{A}$ и видим, что $[\hat{A}^2, \hat{B}^2] = \hat{A} \hat{A} \hat{B} \hat{B} - \hat{B} \hat{B} \hat{A} \hat{A} = 0$. Операторы \hat{A}^2 и \hat{B}^2 также коммутируют.

3. Для операторов \hat{A} и \hat{B} , удовлетворяющих коммутационному условию $\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = 1$, найти: коммутатор $[\hat{A}^2, \hat{B}^2]$.

4. Оператор \hat{f} соответствует произвольной функции $f(x)$, зависящей от координаты x . Вычислить коммутатор этого оператора и оператора проекции импульса на ось x .

Решение:

Функцию $f(x)$ можно представить в виде ряда Тейлора по степеням x : $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=0} x^n$.

Так как $\hat{f} = f(\hat{x})$, то искомый коммутатор $[\hat{f}, \hat{p}_x] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=0} [\hat{x}^n, \hat{p}_x]$. Коммутатор операторов

$\hat{x} = x$ и $\hat{p}_x = -i\hbar \partial/\partial x$ согласно (1.25) известен: $\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar$. Тогда

$$\hat{x}^n \hat{p}_x = \underbrace{\hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \dots \hat{x}}_{n \text{ множителей}} \hat{p}_x = \underbrace{\hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \dots \hat{x}}_{n-1 \text{ множителей}} (\hat{p}_x \hat{x} + i\hbar) = \dots = \hat{p}_x \underbrace{\hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \dots \hat{x}}_{n \text{ множителей}} + ni\hbar \underbrace{\hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \hat{x} \dots \hat{x}}_{n-1 \text{ множителей}} = \hat{p}_x \hat{x}^n + ni\hbar \hat{x}^{n-1}$$

Совершили n последовательных перестановок операторов \hat{x} и \hat{p}_x , и переместили оператор \hat{p}_x из крайней правой в крайнюю левую позицию. Нашли коммутатор $[\hat{x}^n, \hat{p}_x] = \hat{x}^n \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}^n = ni\hbar \hat{x}^{n-1}$. Введем новую функцию $g(x) = df(x)/dx$. Тогда $[\hat{f}, \hat{p}_x] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^{n-1} g}{dx^{n-1}} \Big|_{x=0} ni\hbar \hat{x}^{n-1}$. Если сделать сдвиг индекса суммирования $n-1 \rightarrow n$, то получим разложение в ряд Тейлора новой функции $g(x)$:

$$[\hat{f}, \hat{p}_x] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n g}{dx^n} \Big|_{x=0} i\hbar \hat{x}^n = g(x) = \frac{df}{dx}. \text{ Тем же способом, разлагая операторные функции в ряд Тейлора, можно найти коммутатор операторов любых величин, зависящих от координат и импульсов.}$$

5. Найти оператор, эрмитово-сопряженный оператору $\frac{d}{dx}$.

Решение: Оператор проекции импульса эрмитов, т.е., согласно (1.23)

$\hat{p}_x^+ = \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^+ = \left(\frac{d}{dx}\right)^+ (-i\hbar)^+ = i\hbar \left(\frac{d}{dx}\right)^+ = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$, откуда $\left(\frac{d}{dx}\right)^+ = -\frac{d}{dx}$

Поэтому оператор момента импульса $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = \det \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = -i\hbar \det \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \end{vmatrix}$, а операторы его проекций

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (1.27)$$

Однако потенциальная энергия многих задач квантовой механики сферически симметрична, $U = U(r)$.

И для таких задач удобнее перейти в сферическую систему координат

$$\begin{aligned} x &= r \cos \varphi \sin \theta \\ y &= r \sin \varphi \cos \theta \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

После замены переменных оказывается, что проекции оператора момента импульса принимают вид

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad \hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (1.28)$$

а оператор квадрата момента импульса $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$ (1.29)

6. Найти коммутатор операторов координаты \hat{L}_x и \hat{L}_z .

Решение:

В декартовой системе координат после подстановки (1.27) и вычисления всех производных получим $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = (-i\hbar)^2 \left(\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right) = \hbar^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = i\hbar \hat{L}_z.$

Этот результат можно записать в более общем виде, если ввести обозначения индексов

$$i = x, y, z = 1, 2, 3 \quad (1.30)$$

и использовать единичный абсолютно антисимметричный тензор 3-го ранга Леви-Чивитты ϵ_{ijk} , компоненты которого меняют знак при каждой перестановке любых двух индексов:

$$\epsilon_{123} = \epsilon_{xyz} = +1, \epsilon_{132} = \epsilon_{xzy} = -1, \epsilon_{312} = \epsilon_{zxy} = +1, \epsilon_{321} = \epsilon_{zyx} = -1, \epsilon_{231} = \epsilon_{yzx} = +1, \epsilon_{213} = \epsilon_{yxz} = -1. \quad (1.31)$$

Остальные компоненты этого тензора с повторяющимися индексами равны нулю.

С помощью этого тензора можно записать выражения коммутаторов любых двух проекций момента импульса:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \equiv i\hbar \sum_{k=1,2,3} \epsilon_{ijk} \hat{L}_k. \quad (1.32)$$

В таких выражениях по всем повторяющимся индексам (по индексу k) подразумевается суммирование. С помощью введенных обозначений коммутаторы операторов всех координат (1.16) и проекций импульсов (1.15) запишутся в виде $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0; [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0; [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$ (символ Кронеккера).

7. Найти коммутатор операторов координаты \hat{L}^2 и \hat{L}_z .

Решение:

Удобнее использовать выражения этих операторов в сферической системе координат (1.28), (1.29). Так как производную $\partial/\partial \varphi$ можно поменять местами с функциями $\operatorname{ctg} \theta$ и $1/\sin^2 \theta$ другой переменной, то $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$. Точно так же оператор \hat{L}^2 коммутирует с другими проекциями момента импульса:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = x, y, z.$$

Видим, что можно одновременно измерить или определить величину квадрата момента импульса частицы и одну из его проекций. Но остальные проекции момента импульса будут принципиально не определены ввиду отсутствия их коммутации (1.32).

8. Доказать следующие коммутационные соотношения для проекций операторов координаты, импульса и момента импульса:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{x}_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_k; & [\hat{L}_i, \hat{p}_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_k; \\ [\hat{x}_i, \hat{L}^2] &= i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{x}_k - i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{L}_k; & [\hat{p}_i, \hat{L}^2] &= i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{p}_k - i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{L}_k; \\ [\hat{L}, (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)] &= 0, & [\hat{L}, (x^2 + y^2 + z^2)] &= 0; & [\hat{p}^2, \hat{L}^2] &= [\hat{r}^2, \hat{L}^2] = 0; \end{aligned}$$

9. Коммутатор $[\hat{L}_i, \hat{x}_j] \neq 0$. Поэтому и коммутатор $[\hat{L}_i, U(x, y, z)] \neq 0$, где $U(x, y, z)$ - потенциальная энергия стационарной задачи, зависящая от координат декартовой системы отсчета. Объясните, почему в подобной задаче об электроны, находящемся в кулоновском поле атома можно одновременно измерить величину его энергии и проекции L_z ?

10. Определить собственные функции и собственные значения оператора \hat{L}_z .

Решение:

Согласно (1.28) искать решать задачу квантования для оператора \hat{L}_z в сферической системе координат проще, чем для операторов \hat{L}_x или \hat{L}_y : $\hat{L}_z \Psi = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = L_z \Psi$.

Ищем решение в виде $\Psi = A(r, \theta) e^{im\varphi}$, что даёт $L_z = \hbar m$. Из условия периодичности функции $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$ видим, что $e^{im2\pi} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) = 1$, т.е. m - любое целое число.

11. Определить собственные функции и собственные значения оператора квадрата момента импульса.

Решение:

Подставляем (1.29) в уравнение квантования (1.19) $\hat{L}^2 \Psi = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi = L^2 \Psi$

и ищем решение, разделяя переменные: $\Psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$.

Результат подстановки $-\hbar^2 \Phi \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \hbar^2 \frac{\Theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = L^2 \Theta \Phi$ разделим на $\frac{\hbar^2 \Theta \Phi}{\sin^2 \theta}$ и перегруппируем: $\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{L^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} = \text{const} \equiv -m^2$. Две независимые функции раз-

ных переменных φ и θ всегда равны, если они совпадают с константой, которую обозначили как $-m^2$. Тогда решением левого уравнения $\partial^2 \Phi / \partial \varphi^2 + m^2 \Phi = 0$ будет функция $\Phi(\varphi) = A e^{im\varphi}$, которая удовлетворяет условию периодичности $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$, что даёт $e^{im2\pi} = \cos(2\pi m) + i \sin(2\pi m) = 1$, т.е. m - любое целое число.

Тогда правое уравнение, где $\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$, приводится к виду

$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$. Это дифференциальное уравнение называется уравнением Ле-

жандра и, как можно найти в справочниках по специальным функциям, имеет решение в том случае, когда $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, где l - целые числа, удовлетворяющие условию $l \geq |m|$. Решением такого уравнения будут присоединенные полиномы Лежандра $P_l^m(\cos \theta)$, которые можно найти в справочниках.

Как видим, полученные решения $\Psi(\theta, \varphi) = \text{const } P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$ являются собственными функциями и оператора \hat{L}^2 , и оператора \hat{L}_z (см. предыдущую задачу), поскольку эти операторы коммутируют. Квантовые числа l и m в атомной физике называют орбитальным и магнитным квантовым числом.

Но для удобства вычислений такие решения нормируют так, чтобы при интегрировании по поверхности сферы единичного радиуса выполнялось условие ортонормировки. Для этого вводят сфери-

ческие функции

$$\Psi_{lm}(\theta, \varphi) \equiv Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.33)$$

Условие ортонормировки даёт

$$\int \Psi_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \Psi_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{l'm'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l'l'} \delta_{m'm}. \quad (1.34)$$

Сферические функции образуют полную систему волновых функций операторов \hat{L}^2 , и \hat{L}_z :

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (1.35)$$

Практическое занятие № 4. Вывод соотношения неопределенностей для физических величин. Использование соотношения неопределенностей для оценки минимального разрешенного значения энергии и импульса микросистемы.

Отсутствие коммутации самосопряженных операторов \hat{A} и \hat{B} двух физических величин означает невозможность одновременного определения их значений. Возникает вопрос – какова неопределенность при их одновременном измерении?

Например, по кривизне траектории электрона в магнитном поле можно измерить величину скорости или импульса такого электрона. Но какой при этом будет неопределенность Δx его координаты?

Согласно (1.26) $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, где \hat{C} – третий самосопряженный оператор или число. Вычитая из операторов \hat{A} и \hat{B} их средние значения (вещественные числа) (1.14) переходим к новым операторам $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$ и $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle$. Нетрудно проверить, что они также самосопряжены и имеют тот же коммутатор $[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = i\hat{C}$.

Составим **неотрицательную** билинейную форму $I(\alpha) = \int |(\alpha \Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B})\Psi|^2 d\zeta \geq 0$, где α – произвольный вещественный параметр. Преобразуем эту форму следующим образом:

$$\begin{aligned} I(\alpha) &= \int \left((\alpha \Delta\hat{A}^* + i\Delta\hat{B}^*) \Psi^* \right) \left((\alpha \Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B}) \Psi \right) d\zeta = \int \Psi^* \left(\underset{=\Delta\hat{A}}{\alpha \Delta\hat{A}^{*T}} + \underset{=\Delta\hat{B}}{i \Delta\hat{B}^{*T}} \right) (\alpha \Delta\hat{A} - i\Delta\hat{B}) \Psi d\zeta = \\ &= \int \Psi^* \left(\alpha^2 (\Delta\hat{A})^2 - i\alpha (\Delta\hat{A} \Delta\hat{B} - \Delta\hat{B} \Delta\hat{A}) + (\Delta\hat{B})^2 \right) \Psi d\zeta = \int \Psi^* \left(\alpha^2 (\Delta\hat{A})^2 + \underset{=i\hat{C}}{\alpha \hat{C}} + (\Delta\hat{B})^2 \right) \Psi d\zeta = \\ &= \alpha^2 \langle (\Delta A)^2 \rangle + \alpha \langle C \rangle + \langle (\Delta B)^2 \rangle. \end{aligned}$$



Перегруппируем полученные средние величины, выделяя полный квадрат:

$$I(\alpha) = \left[\alpha^2 + 2\alpha \frac{\langle C \rangle}{2\langle (\Delta A)^2 \rangle} + \left(\frac{\langle C \rangle}{2\langle (\Delta A)^2 \rangle} \right)^2 \right] \langle (\Delta A)^2 \rangle - \frac{\langle C \rangle^2}{4\langle (\Delta A)^2 \rangle} + \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq 0. \text{ Первое слагаемое в квад-}$$

ратных скобках – это неотрицательный полный квадрат $\left[\alpha + \frac{\langle C \rangle}{2\langle (\Delta A)^2 \rangle} \right]^2 \geq 0$. Подставляя в $I(\alpha)$ самое

возможное нулевое значение, находим, что при любых значениях параметра α должно выполняться со-

$$\text{отношение } I(\alpha) = -\frac{\langle C \rangle^2}{4\langle (\Delta A)^2 \rangle} + \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq 0 \text{ или } \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle} \geq \langle C \rangle / 2.$$

Неопределенностью физической величины A называется величина

$$\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 - 2\langle A \rangle \hat{A} + \langle A \rangle^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} = \Delta_A A. \quad (1.36)$$

Полученное соотношение неопределенностей Гейзенберга для двух величин

$$\Delta_A A \cdot \Delta_B B \geq \langle C \rangle / 2 \quad (1.37)$$

определяется величиной среднего значения их коммутатора $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$.

Соотношение неопределенности согласуется с принципом дополнительности Бора: если два оператора \hat{A} и \hat{B} не коммутируют и соответствующие величины A и B не могут быть измерены или определены одновременно, то приобретение информации об одной величине сопровождается потерей информации о другой величине.

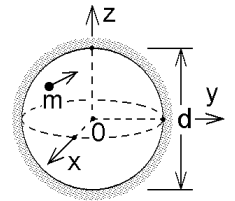
Если $\Delta_A A \rightarrow 0$ и величина A будет точно измерена, то $\Delta_B B \rightarrow \infty$ и величина B станет совершенно неопределенной.

Примеры: $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ (1.25) и поэтому $\Delta_{\hbar} x \cdot \Delta_{\hbar} p_x \geq \hbar/2$. Определив волновую функцию (1.12) свободной частицы с определенным импульсом ($\Delta_{\hbar} p \rightarrow 0$), мы получили бесконечную волну, “размазанную” в неограниченном пространстве ($\Delta_{\hbar} x \rightarrow \infty$). Импульс не определяется в какой-то точке с координатой x и не может быть выражен через координату. Он описывает всю квантовую систему как целое.

Так как $\hat{L}_z = -i\hbar \partial/\partial \phi$ (1.28), то $[\hat{\phi}, \hat{L}_z] = i\hbar$ и $\Delta_{\hbar} \phi \cdot \Delta_{\hbar} L_z \geq \hbar/2$ (нельзя одновременно измерить проекцию момента импульса на ось z и азимутальный угол ϕ сферической системы координат).

Соотношение неопределенностей не позволяет делать точные расчёты, но позволяет **оценить** минимальное возможное значение любой величины.

Пример: пусть движение микрочастицы с массой m ограничено участком пространства с непрозрачными стенками (такой участок, изображенный на рисунке, называется потенциальным ящиком). Так как частица заведомо находится внутри данной области, то неопределенности ее координат не превышают поперечного размера потенциального ящика: $\Delta x, \Delta y, \Delta z \leq d$. Поэтому $\Delta_{\hbar} p_x = \Delta_{\hbar} p_y = \Delta_{\hbar} p_z \approx \frac{\hbar}{2\Delta_{\hbar} x} = \frac{\hbar}{2d}$, а кинетическая энергия частицы не может быть меньше величины



$$E_{\text{кин}} = \frac{(\Delta_{\hbar} p_x)^2 + (\Delta_{\hbar} p_y)^2 + (\Delta_{\hbar} p_z)^2}{2m} \approx \frac{3\hbar^2}{8md^2}.$$

При уменьшении размеров потенциального ящика наименьшая разрешенная энергия находящейся в нем частицы должна возрастать. По этой причине **электрон не может упасть на ядро атома или находиться внутри ядра**. Его кинетическая энергия будет возрастать быстрее потенциальной. Суммарная

энергия $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} \geq \frac{3\hbar^2}{8md^2} - \frac{kZe^2}{d}$ окажется положительной, и электрон обязан покинуть ядро.

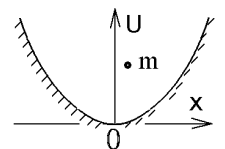
Задачи

1. Оценить минимальную возможную энергию одномерного квантового гармонического осциллятора.

Решение:

Среднее значение энергии осциллятора

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k\hat{x}^2}{2} \right) \Psi(x) dx = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} + \frac{k\langle x^2 \rangle}{2}. \text{ Но } \langle x \rangle = \langle p_x \rangle = 0, \text{ и из определений}$$



$$\Delta_{\hbar} p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}, \quad \Delta_{\hbar} x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \text{ и соотношения неопределенностей}$$

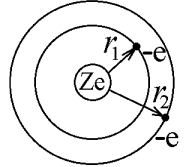
$$\Delta_H p_x \geq \frac{\hbar}{2\Delta_H x}, \text{ находим } \langle p_x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4\langle x^2 \rangle} \text{ и } \langle E \rangle \leq \frac{\hbar^2}{8m\langle x^2 \rangle} + \frac{k\langle x^2 \rangle}{2} \text{ Условие } \frac{d}{d\langle x^2 \rangle} \left(\frac{\hbar^2}{8m\langle x^2 \rangle} + \frac{k\langle x^2 \rangle}{2} \right) = 0$$

определяет минимум энергии и выполняется при $\langle x^2 \rangle = \sqrt{\hbar^2/4mk}$, что даёт $\langle E \rangle \geq \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}$. С учетом выражения для частоты $\omega = \sqrt{k/m}$. Находим минимальную возможную энергию осциллятора $E_{\min} = \hbar\omega/2$. Она называется энергией нулевых колебаний. Меньшее значение энергии осциллятор иметь не может.

2. Оценить минимальную возможную энергию двухэлектронного иона.

Решение:

Оценим неопределенность координат электронов как $\Delta_H r_i \sim r_i/2$ (см. рисунок). Тогда из соотношения неопределенностей минимальные возможные величины импульсов



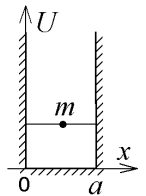
электронов $p_i \sim \hbar/r_i$, а величина энергии иона $E \approx \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_e} - kZe^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{ke^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}$ в

силу симметрии $r_1 \leftrightarrow r_2$ будет минимальна при $r_1 = r_2 = r$, $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = r_2 + r_1 = 2r$, т.е.

$$E \approx \frac{2\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{2kZe^2}{r} + \frac{ke^2}{2r}. \text{ Условие минимума этого выражения } \frac{dE}{dr} = 0 \text{ даёт } r = \frac{\hbar^2}{m_e k e^2 (Z - 1/4)}. \text{ Под-}$$

становка даст формулу $E_{\min} \approx -\frac{m_e k^2 e^4 (Z - 1/4)^2}{\hbar^2}$, хорошо согласующуюся с опытом, но для её получения пришлось сделать много допущений.

3. Частица с массой m находится в прямоугольной потенциальной яме ширины a с бесконечными стенками в состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(x) = Ax(a-x)$, где $A = \text{const}$. Вычислить неопределенность энергии частицы в этом состоянии и найти вероятность обнаружения частицы в состоянии с наименьшей энергией.



Решение:

Известно, что разрешенные значения энергии такой системы $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}$ и соответствуют они

собственным функциям $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Поэтому заданная в условии функция опи-

сывает суперпозицию чистых состояний: $\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$.

Из условия нормировки $\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^a x^2 (x-a)^2 dx = 1$ находим нормировочную константу

$A = \sqrt{30/a^5}$ и согласно (1.5) вычисляем коэффициенты разложения:

$c_n = \int_0^a \psi_n^*(x) \psi(x) dx = A \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a x(a-x) \sin \frac{\pi n x}{a} dx$. После замены переменной $y = \frac{\pi n x}{a}$ получим

$$c_n = \sqrt{\frac{30}{a^5}} \sqrt{\frac{2}{a}} \left[a \left(\frac{a}{\pi n} \right)^2 \underbrace{\int_0^{\pi n} y \sin y dy}_{=(\sin y - y \cos y)|_0^{\pi n}} - \left(\frac{a}{\pi n} \right)^3 \underbrace{\int_0^{\pi n} y^2 \sin y dy}_{=(2y \sin y - (y^2 - 2) \cos y)|_0^{\pi n}} \right] = \dots = \frac{4\sqrt{15}}{(\pi n)^3} (1 - \cos \pi n) \text{ или}$$

$$c_n = \frac{8\sqrt{15}}{(\pi n)^3} \sin^2 \frac{\pi n}{2} = \frac{8\sqrt{15}}{(\pi n)^3} \neq 0 \quad \text{только для чётных } n.$$

Вероятность нахождения в основном состоянии с минимальной энергией E_1 равна

$$\mathcal{P}_1 = |c_1|^2 = 64 \cdot 15 / \pi^6 = 0,998555.$$

Среднее значение энергии можно вычислить двумя способами – или через суммирование полученных вероятностей: $\langle E \rangle = \sum \mathcal{P}_n E_n = \sum_n |c_n|^2 E_n = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{64 \cdot 15}{(\pi n)^6} \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} = \frac{480}{ma^2 \pi^4} \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{1}{n^4},$

или из определения среднего с помощью оператора кинетической энергии (1.14) ($U=0$ внутри ямы):

$$\langle E \rangle = \int_0^a \Psi^* \hat{E}_K \Psi dx = A^2 \int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (x(a-x)) dx = \frac{30}{a^5} \frac{\hbar^2}{m} \int_0^a x(a-x) dx = \frac{5\hbar^2}{ma^2}.$$

Аналогично средний квадрат энергии частицы можно вычислить по формуле $\langle E^2 \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n^2$, но най-

дём его с помощью квадрата оператора кинетической энергии:

$$\langle E^2 \rangle = \int_0^a \Psi^* \hat{E}_K (\hat{E}_K \Psi) dx = \int_0^a (\hat{E}_K^T \Psi^*) (\hat{E}_K \Psi) dx. \quad \text{транспонируем первый оператор}$$

тор \hat{E}_K не содержат i , вещественны. Поэтому $\hat{E}_K^T \Psi^* = \hat{E}_K^{T*} \Psi = \hat{E}_K \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (Ax(a-x)) = A \frac{\hbar^2}{m}$ и

$\langle E^2 \rangle = \int_0^a (\hat{E}_K \Psi)^2 dx = \int_0^a (A\hbar^2/m)^2 dx = 30\hbar^4/m^2 a^4$. Согласно (1.36) неопределенность величины энергии в состоянии с заданной волновой функцией $\Psi(x) = Ax(a-x)$ будет равна

$$\Delta_H E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{\frac{30\hbar^4}{m^2 a^4} - \left(\frac{5\hbar^2}{ma^2} \right)^2} = \frac{\sqrt{5}\hbar^2}{ma^2}.$$

4. Определить волновую функцию частицы, при которой произведение неопределенностей $\Delta_H x \cdot \Delta_H p_x$ имеет минимальное значение.

Решение:

Из вывода соотношения неопределенности двух величин A и B видно, что это выполнено, если

$$I(\alpha) = \int \left| (\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \Psi \right|^2 d\zeta = \left[\alpha + \frac{\langle C \rangle}{2 \langle (\Delta A)^2 \rangle} \right]^2 \langle (\Delta A)^2 \rangle - \frac{\langle C \rangle^2}{4 \langle (\Delta A)^2 \rangle} + \langle (\Delta B)^2 \rangle = 0. \quad \text{Т.е. должно выполняться}$$

условие $(\alpha \Delta \hat{A} - i \Delta \hat{B}) \Psi = 0$, причем $\alpha = -\frac{\langle C \rangle}{2 \langle (\Delta A)^2 \rangle}$. В нашем случае движение частицы относительно

начала координат симметрично и $\langle x \rangle = \langle p_x \rangle = 0$. Поэтому $\Delta \hat{A} = \hat{A} = x$, $\Delta \hat{B} = \hat{B} = \hat{p}_x = -i\hbar \partial / \partial x$, $C = \hbar$.

Записанное условие принимает вид $\left(\frac{\hbar}{2 \langle x^2 \rangle} x - (-i)^2 \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi = 0$ Разделяя переменные, $\frac{d\Psi}{\Psi} = -\frac{x dx}{2 \langle x^2 \rangle}$ и

интегрируя, получаем $\Psi(x) = C \exp(-x^2 / 4 \langle x^2 \rangle)$.

Практическое занятие № 6. Квазиклассическое приближение квантовой механики. Метод Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна и его использование для получения решений уравнения Шредингера в квазиклассическом приближении на примере движения микрочастицы в одномерной потенциальной яме произвольной формы.

Возникает вопрос – если квантовые уравнения движения так похожи на классические, то при каких условиях необходимо использовать квантовую теорию, а при каких условиях можно обойтись уравнениями классической физики?

Для ответа будем анализировать движение микрочастицы в 3-мерном пространстве и искать решение уравнения Шредингера (2.3) в виде

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\vec{r}, t)\right), \quad (2.11)$$

где $S(\vec{r}, t)$ - новая неизвестная функция. Подстановка в (2.3) даёт

$$-\frac{\partial S}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \left(\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\nabla} S \right) \Psi \right) + U \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{i}{\hbar} \vec{\nabla} S \right) \left(\frac{i}{\hbar} \vec{\nabla} S \right) + \frac{i}{\hbar} \vec{\nabla}^2 S \right) \Psi + U \Psi \quad \text{или}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} S)^2 + U(\vec{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S. \quad (2.12)$$

Это уравнение отличается от уравнения Гамильтона Якоби классической механики

$$-\frac{\partial S_d}{\partial t} = H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) = \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} S_d)^2 + U(\vec{r}), \quad (2.13)$$

где S_d – функционал действия, только последним слагаемым. Поэтому если $\hbar \Delta S \ll (\vec{\nabla} S)^2$, то уравнение (2.12) практически совпадёт с классическим уравнением (2.13) и для описания движения частицы можно будет использовать уравнения классической физики.

В случае стационарных задач неизвестную функцию в решении (2.11) надо представить в виде

$$S(\vec{r}, t) = -Et + s(\vec{r}), \quad (2.14)$$

где E – полная энергия, и оно, в соответствии с (2.8), запишется, как

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \cdot \psi(\vec{r}), \quad \text{где } \psi(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} s(\vec{r})\right). \quad (2.15)$$

Уравнение (2.12) после подстановки (2.14) примет вид

$$E = \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} s)^2 + U(\vec{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \Delta s, \quad (2.16)$$

и совпадет с классическим уравнением $E = \frac{1}{2m} (\vec{\nabla} s_d)^2 + U(\vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$, где $s_d(\vec{r})$ – новый функционал действия, если $\hbar \Delta s_d = \hbar \vec{\nabla} (\vec{\nabla} s_d) \ll (\vec{\nabla} s_d)^2$. Но $\vec{\nabla} s_d = \vec{p}$ и поэтому условием применимости классической физики будет $\vec{p}^2 \gg \hbar (\vec{\nabla} \vec{p}) = \hbar \operatorname{div} \vec{p}$, где $p = \sqrt{2m(E - U(\vec{r}))}$.

$$\text{В случае одномерной задачи } \operatorname{div} \vec{p} \rightarrow \frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx} \sqrt{2m(E - U(\vec{r}))} = \frac{1}{2\sqrt{2m(E - U(\vec{r}))}} \left(-2m \frac{dU}{dx} \right) = -\frac{m}{p} \frac{dU}{dx}$$

и условием применимости уравнений классической физики, условием, когда результаты квантовой теории переходят в результаты классической теории, становится

$$p^3 \gg m\hbar \left| \frac{dU}{dx} \right| \quad \text{или} \quad p^3 \gg m\hbar |\operatorname{grad} U| \quad (2.17)$$

Это – условие справедливости квазиклассического приближения, когда результаты квантовой теории совпадают или приближаются к результатам классической теории. Видно, что **уравнения классической физики можно применять или в случае очень больших импульсов частиц, или в том случае, когда они движутся в плавно меняющихся потенциальных полях с малыми градиентами потенциала.**

Если условие квазиклассичности (2.17) выполняется, то решение волнового уравнения Шредингера (2.3), $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$, для стационарных задач ищут с помощью приближённого метода Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна (метод ВКБ). Для этого в уравнение (2.3) подставляют волновую функцию, взятую в виде (2.15), $\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \cdot \psi(\vec{r})$, где $\psi(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} s(\vec{r})\right)$, а новую неизвестную функцию $s(\vec{r})$ раскладывают в ряд по малому параметру \hbar/i :

$$s(\vec{r}) = s_0(\vec{r}) + \frac{\hbar}{i} s_1(\vec{r}) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 s_2(\vec{r}) + \dots \quad (2.18)$$

После подстановки в (2.15) и (2.18) в (2.3) получаем уравнение

$$2m(E - U(\vec{r})) = (\vec{\nabla} s)^2 - i\hbar \vec{\nabla}^2 s =$$

$$= \left(\vec{\nabla} s_0 + \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} s_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \vec{\nabla} s_2 + \dots \right) \left(\vec{\nabla} s_0 + \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} s_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \vec{\nabla} s_2 + \dots \right) - i\hbar \left(\vec{\nabla}^2 s_0 + \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}^2 s_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \vec{\nabla}^2 s_2 + \dots \right)$$

где $\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z}$, $\vec{\nabla}^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Приравнявая в этом равенстве слагаемые при одинаковых степенях параметра \hbar/i , получаем систему уравнений, позволяющую последовательно найти все функции $s_i(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \text{при } \hbar^0 \parallel \quad & 2m(E - U) = (\vec{\nabla} s_0)^2 \text{ (классическое уравнение Гамильтона-Якоби),} \\ \text{при } \hbar^1 \parallel \quad & 0 = 2\vec{\nabla} s_0 \cdot \vec{\nabla} s_1 + \Delta s_0, \\ \text{при } \hbar^2 \parallel \quad & 0 = (\vec{\nabla} s_1)^2 + 2\vec{\nabla} s_0 \cdot \vec{\nabla} s_2 + \Delta s_1. \\ & \dots \end{aligned} \quad (2.19)$$

Из первого уравнения можно найти функцию $s_0(\vec{r})$, подставив её во второе уравнение найти функцию $s_1(\vec{r})$, подставив в третье уравнение найти функцию $s_2(\vec{r})$ и т.п. с любой точностью.

Обычно, ввиду малости постоянной Планка \hbar эту систему решают с точностью до слагаемых первого порядка малости: $s(\vec{r}) = s_0(\vec{r}) + \frac{\hbar}{i} s_1(\vec{r})$. Если рассмотреть случай одномерного движения частицы вдоль оси x , то из первых двух уравнений системы (2.19) получим

$$\left(\frac{ds_0}{dx}\right)^2 = 2m(E - U(x)) = p^2(x) \quad \text{(это квадрат импульса частицы),} \quad (2.20)$$

$$\frac{ds_1}{dx} = -\left(\frac{d^2 s_0}{dx^2}\right) / 2 \left(\frac{ds_0}{dx}\right). \quad (2.21)$$

Решением первого уравнения (2.20) будет

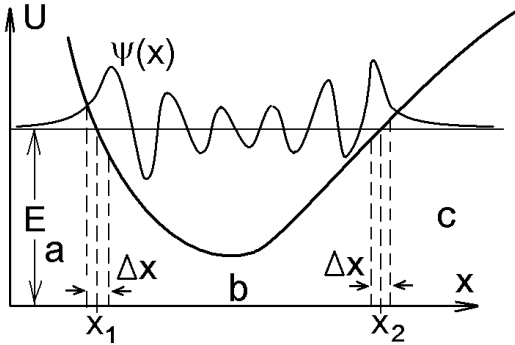
$$s_0(x) = \pm \int_a^x \hbar k(x') dx', \quad \text{где } k(x) = \frac{1}{\hbar} p(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U(x))}. \quad (2.22)$$

Подстановка в (2.21) $\frac{ds_0}{dx} = \pm p(x) = \pm \hbar k(x)$ даёт $\frac{ds_1(x)}{dx} = -\frac{1}{2k(x)} \frac{dk(x)}{dx}$, откуда после интегрирования

$$s_1(x) = -\frac{1}{2} \int \frac{dk(x)}{k(x)} = -\frac{1}{2} \ln(k(x)) + \ln(\text{const}) = \ln\left(\frac{\text{const}}{\sqrt{k(x)}}\right). \quad (2.23)$$

Подставляя полученные решения в (2.22) и (2.23) в решение (2.15) стационарного уравнения Шредингера $\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} s(x)\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} s_0(x) + s_1(x)\right)$, получаем стационарное (не зависящее от времени) квазиклассическое решение уравнения Шрёдингера.

На рисунке это решение изображено в случае движения частицы в потенциальной яме произвольной формы $U = U(x)$. Точки x_1 и x_2 – это точки поворота, выделяющие классически допустимую область b, которую классическая частица не может покинуть (она должна совершать колебательное движение между точками x_1 и x_2).



В этой области решение можно записать двумя способами:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(i \int_{x_1}^x k(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{k(x)}} \exp\left(-i \int_{x_1}^x k(x') dx'\right) \quad \text{или}$$

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_{x_1}^x k(x') dx' + \phi\right). \quad (2.24)$$

Здесь C_1 , C_2 , C и ϕ – постоянные интегрирования.

В классически недопустимых областях a и c на рисунке выражение кинетической энергии $E - U$ отрицательно, и классическая механика не допускает выход частицы за пределы потенциальной ямы.

В квантовой теории вероятность нахождения микрочастицы в этих областях отлична от нуля. Меняя знак под корнем выражения (2.22) или (2.24),

$$\kappa(x) = ik(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U(x) - E)}, \quad (2.25)$$

получаем отличное от нуля квазиклассическое решение уравнения Шредингера в классически недопустимых областях:

$$\psi_a(x) = \frac{C_1'}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_x^{x_1} \kappa(x') dx'\right), \quad \psi_c(x) = \frac{C_2'}{\sqrt{\kappa(x)}} \exp\left(-\int_{x_2}^x \kappa(x') dx'\right). \quad (2.26)$$

Вероятность $|\psi|^2$ обнаружения частицы внутри потенциальной ямы (классически допустимая область) осциллирует с переменной амплитудой, а вне ямы (классически недопустимая область) очень быстро затухает по экспоненциальному закону. Но при приближении к точкам поворота $|\psi|^2 \sim 1/p \rightarrow \infty$, так как в точках поворота импульс $p = \sqrt{2m(E - U(x))} \rightarrow 0$.

Практическое занятие № 7. Правило квантования Бора-Зоммерфельда и его использование для получения спектра разрешенных значений энергии. Решение задач на преодоление микрочастицей одномерных потенциальных барьеров произвольной формы. Туннельный эффект и его роль в физических явлениях.

В области вблизи точек поворота x_i , имеющей ширину Δx и отмеченную пунктирными линиями на рисунке, условие квазиклассичности (2.17) не выполняется и **приходится искать точное решение уравнения Шредингера** с потенциальной энергией

$$U(x) = U(x_i) + \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=x_i} \cdot (x - x_i) + O(x - x_i)^2, \quad i=1,2.$$

Например вблизи точки поворота $x = x_1$ решение такого уравнения $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \alpha (x - x_1) = 0$, где

$\alpha = dU/dx|_{x=x_1}$, записывается через функцию Эйри:

$$\psi(x) = \text{const} \cdot \Phi(\xi), \text{ где } \xi = \left(\frac{2m}{\hbar} \left| \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=x_1} \right)^{1/3} \cdot (x_1 - x) = \left(\frac{2m\alpha}{\hbar} \right)^{1/3} (x_1 - x) \quad (2.27)$$

Величина переменной ξ для реальных микросистем (атомы, молекулы и т.п.) очень быстро растёт с удалением от точки поворота, и функция Эйри в пределе больших ξ принимает вид

$$\Phi(\xi) = \begin{cases} \frac{1}{2} \xi^{-1/4} \exp\left(-\frac{2}{3} \xi^{3/2}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\hbar\kappa}} \exp\left(-\int_x^{x_1} \kappa(x') dx'\right) & \text{при } \xi \gg 1 \text{ или } x < x_1, \\ |\xi|^{-1/4} \sin\left(\frac{2}{3} |\xi|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{\sqrt{\hbar\kappa}} \sin\left(\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) & \text{при } \xi \ll -1 \text{ или } x > x_1. \end{cases} \quad (2.28)$$

Можно проверить, что при $|\xi| \gg 1$ (на границах выделенных на рисунке интервалов квазиклассичности) точные решения (2.27) и (2.28) совпадут, т.е. плавно перейдут в квазиклассические решения (2.24) и (2.26), как можно видеть из предельных значений функции Эйри в (2.28). При этом оказывается, что константа ϕ в выражении (2.24) должна быть равна $\phi = \pi/4$.

Поэтому в классически допустимой области b на рисунке квазиклассическое решение (2.24) можно записать или отсчитывая переменную x от левой точки поворота x_1 :

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) \equiv \frac{C}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_{x_1}^{x_2} k(x') dx' - \int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right),$$

или от правой точки поворота x_2 : $\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right)$. Приравнивая эти выражения,

$$\psi(x) = -\frac{C}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\underbrace{\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4}}_{=\alpha} - \underbrace{\int_{x_1}^{x_2} k(x') dx' - \frac{\pi}{2}}_{=\theta}\right) = \frac{C'}{\sqrt{k(x)}} \sin\left(\underbrace{\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4}}_{=\alpha}\right), \text{ видим, что такое ра-}$$

венство $-C \sin(\alpha - \theta) = -C \sin \alpha \cos \theta + C \cos \alpha \sin \theta = C' \sin \theta$ возможно только при выполнении условия

$$\theta = \int_{x_1}^{x_2} k(x) dx + \frac{\pi}{2} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{p(x)}{\hbar} dx + \frac{\pi}{2} = \pi n, \quad C' = (-1)^{n+1} C, \text{ где } n - \text{целое положительное число.} \quad (2.29)$$

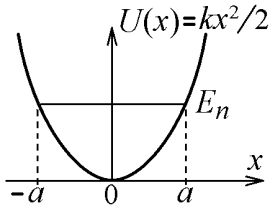
В классической теории частица колеблется от точки x_1 до точки x_2 и обратно по замкнутой траектории, так что (2.29) можно записать, как интеграл от её импульса по замкнутой траектории:

$$\oint p(x) dx = 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.30)$$

$$\text{или, при движении в 3-мерном пространстве} \quad \oint \vec{p} d\vec{r} = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.31)$$

Эти условия (2.30) или (2.31) называются правилами (условиями) квантования Бора-Зоммерфельда. Их можно использовать при выполнении условия квазиклассичности (2.17) при движении любой квазиклассической частицы по замкнутой траектории.

Расстояние между соседними узлами (нулями) квазиклассического решения (2.24) на рисунке рано половине длины волны де Бройля частицы $\lambda_B/2$, а ширина Δx выделенных на рисунке интервалов, где условие квазиклассичности не выполняется, и надо использовать точное решение (2.27), тем больше, чем более пологий вид имеет кривая $U(x)$ и часто равна нескольким расстояниям λ_B . В этом случае правила квантования Бора-Зоммерфельда дают неточный результат. Их можно применять только в случае круто меняющихся стенок потенциальной ямы.

Задачи:

1. Пользуясь условием квантования Бора-Зоммерфельда найти разрешенные значения энергии одномерного квантового гармонического осциллятора.

Решение.

Полная энергия осциллятора в точке поворота $x=a$ совпадает с потенциальной энергией: $E_n = ka^2/2$. Подставляя функцию импульса $p(x) = \sqrt{2m(E_n - U(x))}$

в условие квантования (2.30), $\int_{-a}^{+a} p(x) dx = \int_{-a}^{+a} \sqrt{2m \frac{k}{2} (a^2 - x^2)} dx = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)$, учитываем выражение для

частоты осциллятора $k = m\omega^2$ и совершаем замену переменной $x = a \cos \varphi$ под знаком интеграла. Тогда

$$\int_{-a}^{+a} p(x) dx = m\omega \int_{\varphi=\pi}^{\varphi=0} a \sin \varphi d(a \cos \varphi) = m\omega a^2 \int_0^\pi \sin^2 \varphi d\varphi = m\omega a^2 \int_0^\pi \frac{1 - \cos 2\varphi}{2} d\varphi = m\omega a^2 \frac{\pi}{2} = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Подставляя $a^2 = 2E_n/k = 2E_n/m\omega^2$, получаем разрешенный спектр значений энергии одномерного осциллятора $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (2.32)

2. Частица массы m падает вертикально на горизонтальную пластину и упруго от неё отскакивает. Проквантовать движение частицы.

Решение.

Частица совершает движение между двумя точками поворота $y = 0$ и $y = h$. В верхней точке на максимальной высоте подъёма её полная энергия равна потенциальной энергии

$E = mgh$. С координатой y импульс меняется как $p(y) = \sqrt{2m(E - U(y))} = \sqrt{2m^2 g (h - y)}$.

Подставляя в условие квантования Бора-Зоммерфельда (2.30), делаем замену переменной $y = h - x$:

$$2 \int_0^h p(y) dy = 2 \sqrt{2m^2 g} \int_0^h \sqrt{h - y} dy = -2 \sqrt{2m^2 g} \int_h^0 x^{1/2} dx = \frac{2}{3} 2 \sqrt{2m^2 g} x^{3/2} \Big|_0^h = \frac{4m\sqrt{2g}}{3} h^{3/2} = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Отсюда разрешенные значения высоты и энергии упруго отскакивающей частицы

$$h_n = \left(\frac{3\pi\hbar(n + 1/2)}{2m\sqrt{2g}} \right)^{2/3}, \quad E_n = mgh_n \quad \text{где } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Для классической частицы с массой $m = 10^{-10}$ кг получим $h_n = 1,08 \cdot 10^{-16} (n + 1/2)^{2/3}$ м практически непрерывно меняющиеся значения высоты. Дискретность разрешенного спектра высот заметна только для микрочастиц.

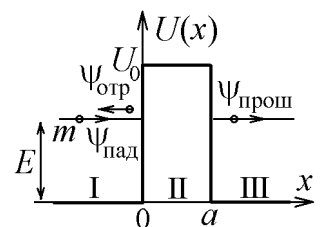
Вопрос: на какую высоту подскочит вверх микрочастица, если соударение с пластиной абсолютно упруго, а она падала с первоначальной высоты h , не совпадающей ни с одним из разрешенных значений h_n ?

3. Найти вероятность прохождения электрона через одномерный прямоугольный потенциальный барьер с отвесными стенками (квазиклассическое приближение). Энергия электрона E меньше высоты барьера U_0 , причем $U_0 - E = 1$ эВ, а ширина барьера $a = 1$ нм (см. рисунок).

Решение.

Величина импульса частицы в классически допустимых областях I и III даёт $k = p/\hbar = \sqrt{2m(E - U)}/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$. В классически недопустимой области II согласно (2.25)

$\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$. Так как стенки барьера в точках поворота $x = 0$ и $x = a$ отвесны, то квазиклассическое приближение можно использовать с хорошей точностью. Согласно (2.24) и (2.26) волновые функции частицы в этих областях



$$\psi_I(x) = \underbrace{\frac{C_1}{\sqrt{k}} \exp(ikx)}_{=\psi_{\text{пад}}} + \underbrace{\frac{C_2}{\sqrt{k}} \exp(-ikx)}_{=\psi_{\text{отр}}}, \quad \psi_{\text{III}}(x) = \underbrace{\frac{B}{\sqrt{k}} \exp(ikx)}_{=\psi_{\text{прош}}}, \quad \psi_a(x) = \frac{A_1}{\sqrt{\kappa}} \exp(\kappa x) + \frac{A_2}{\sqrt{\kappa}} \exp(-\kappa x). \quad (2.33)$$

Знак комбинации $\exp(\pm ikx)$ указывает направление движения частицы (сравните с выражением волновой функции (1.12) свободной микрочастицы, движущейся вдоль оси x). Это позволяет представить волновую функцию в области I в виде суммы волновой функции $\psi_{\text{пад}}(x)$ частицы, движущейся вдоль оси x и падающей на барьер и волновой функции $\psi_{\text{отр}}(x)$ частицы, отраженной от барьера. В области III может существовать только частица, прошедшая через барьер, имеющая волновую функцию $\psi_{\text{прош}}(x)$ и удаляющаяся вдоль оси x .

Плотность вероятности обнаружения частицы $|\psi|^2$ не должна иметь разрывов, т.е. волновые функции должны переходить одна в другую на границах $x = 0$ и $x = a$ без скачков. Поэтому надо использовать условия “сшивания” волновых функций: **на границах областей должны совпадать их величины и величины их первых производных** (условие монотонности функций):

$$\psi_I|_{x=0} = \psi_{\text{II}}|_{x=0} \Rightarrow \frac{C_1}{\sqrt{k}} + \frac{C_2}{\sqrt{k}} = \frac{A_1}{\sqrt{\kappa}} + \frac{A_2}{\sqrt{\kappa}} \quad (1)$$

$$\left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{\text{II}}}{dx} \right|_{x=0} \Rightarrow \frac{ikC_1}{\sqrt{k}} - \frac{ikC_2}{\sqrt{k}} = \frac{\kappa A_1}{\sqrt{\kappa}} - \frac{\kappa A_2}{\sqrt{\kappa}} \quad (2)$$

$$\psi_{\text{II}}|_{x=a} = \psi_{\text{III}}|_{x=a} \Rightarrow \frac{A_1}{\sqrt{\kappa}} e^{\kappa a} + \frac{A_2}{\sqrt{\kappa}} e^{-\kappa a} = \frac{B}{\sqrt{k}} e^{ika} \quad (3)$$

$$\left. \frac{d\psi_{\text{II}}}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_{\text{III}}}{dx} \right|_{x=a} \Rightarrow \frac{\kappa A_1}{\sqrt{\kappa}} e^{\kappa a} - \frac{\kappa A_2}{\sqrt{\kappa}} e^{-\kappa a} = \frac{ikB}{\sqrt{k}} e^{ika} \quad (4)$$

Эта система уравнений всегда позволяет устранить лишние постоянные интегрирования, входящие в волновые функции (2.33). Вероятность прохождения частицы через барьер или коэффициент прохождения D можно определить как отношение вероятности того, что частица окажется за барьером к вероятности её падения на барьер, т.е. как отношением квадратов модулей соответствующих волновых функций:

$$D = \left| \psi_{\text{прош}} \right|^2 / \left| \psi_{\text{пад}} \right|^2 = |B/C_1|^2.$$

Найдем это отношение B/C_1 , устраняя лишние постоянные A_1 , A_2 и C_2 из системы (1)-(4):

$$(3) \times \kappa + (4) \Rightarrow 2\sqrt{\kappa} A_1 e^{\kappa a} = \frac{(\kappa + ik)B}{\sqrt{k}} e^{ika} \quad \text{или} \quad A_1 = \frac{(\kappa + ik)B}{2\sqrt{k\kappa}} e^{ika} e^{-\kappa a}$$

$$(3) \times \kappa - (4) \Rightarrow 2\sqrt{\kappa} A_2 e^{-\kappa a} = \frac{(\kappa - ik)B}{\sqrt{k}} e^{ika} \quad \text{или} \quad A_2 = \frac{(\kappa - ik)B}{2\sqrt{k\kappa}} e^{ika} e^{\kappa a}$$

Но по условию $\kappa a = a\sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \approx 5$, т.е. $e^{\kappa a} \gg e^{-\kappa a}$ и $A_1 \ll A_2$. Поэтому в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь малым коэффициентом A_1 и исключить из них коэффициент C_2 :

$$(1) \times ik + (2) \Rightarrow 2i\sqrt{k} C_1 = \frac{(ik - \kappa)B}{\sqrt{\kappa}} A_2 \quad \text{или} \quad C_1 = i \frac{(\kappa - ik)^2}{4\kappa k} B e^{ika} e^{\kappa a}$$

$$\text{Отсюда } D = \left| \frac{B}{C_1} \right|^2 = \left| i e^{-ika} \right|^2 \left| \frac{4\kappa k}{(\kappa - ik)^2} \right|^2 e^{-2\kappa a} = \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-2\kappa a} = \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2\sqrt{2m(U_0 - E)}a/\hbar}.$$

4. Определить вероятность прохождения микрочастицы через одномерный потенциальный барьер произвольной формы (квазиклассическое приближение). И с помощью полученной формулы исследовать явление эмиссии или вырывания электронов из металла внешним электрическим полем с напряженностью \vec{E} .

Решение

Если потенциальный барьер имеет произвольную форму, то разобьем его на n бесконечно узких прямоугольных барьеров шириной Δx и высотой $U(x)$ каждый (рисунок слева). Вероятность преодоления каждого такого i -го прямоугольного барьера получена в предыдущей задаче и равна

$$D_i = \frac{16E(U(x_i) - E)}{U^2(x_i)} e^{-2\sqrt{2m(U(x_i) - E)\Delta x}/\hbar}. \text{ Вероятности независимых собы-}$$

тий – преодоления каждого из узких барьеров – перемножаются: $D = D_1 D_2 \dots D_n$. Показатели экспонент в сомножителях при этом складываются и при $\Delta x \rightarrow dx$ дают интеграл:

$$D = \text{const} \cdot \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right) \quad (2.34)$$

– это вероятность туннельного эффекта – преодоления падающей микрочастицей с массой m и энергией E барьера произвольной формы. Записанная формула является приближенной, так как получена с точностью до постоянного множителя, зависящего от формы барьера. Но главным результатом будет экспоненциальная зависимость коэффициента прохождения D от толщины и высоты барьера и от массы частицы.

Применим полученный результат к явлению холодной эмиссии – вырыванию электронов из металла внешним электрическим полем с напряженностью \vec{E} . На границе металла возникает двойной электрический слой, для преодоления которого и вылета электронов из металла надо затратить энергию, равную работе выхода $A_{\text{вых}}$. Однородное поле, направленное против оси x , как показано на рисунке, создает потенциал

$$\varphi(x) = \int_0^x E dx = Ex. \text{ Потенциальная энергия электрона с отрицательным}$$

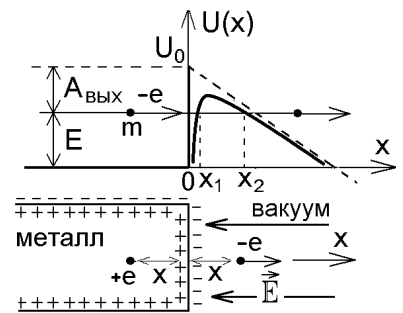
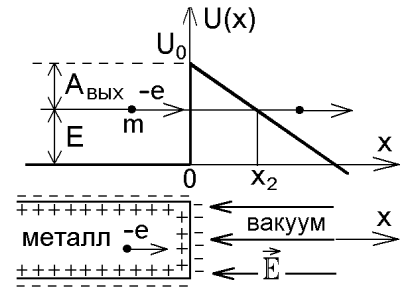
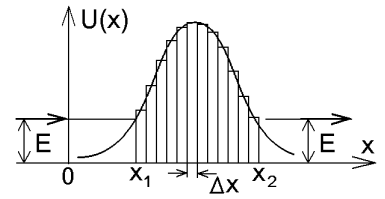
зарядом $-e$ в таком поле убывает с ростом x линейно: $U(x) = U_0 - e\varphi(x) = U_0 - eEx$. Возникает треугольный потенциальный барьер, толщина $x_2 = E/eE$ которого, как видно из рисунка, определяется величиной работы выхода электрона из металла $A_{\text{вых}} = U_0 - E$. Вероятность туннельного прохождения через такой барьер или вероятность вырывания электрона из металла в квазиклассическом приближении

рассчитывается согласно (2.34): $D \sim \exp \left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{x_2} \sqrt{A_{\text{вых}} - eEx} dx \right) = \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar eE} A_{\text{вых}}^{3/2} \right)$ и очень

мала. Для металла с $A_{\text{вых}} = 2$ эВ получаем $D \sim 4 \cdot 10^{-9}$ при $E = 10^9$ В/м.

Этот результат не учитывает то, что вылетевший электрон, удаляясь на расстояние x от поверхности металла, вызывает появление на поверхности положительного индуцированного заряда, действие которого, согласно методу зеркального отображения, эквивалентно действию на вылетевший электрон силы $F_x = -ke^2/(2x)^2$ со стороны зеркально расположенного точечного заряда $+e$. Согласно связи $F_x = -\partial U/\partial x$ это означает, что к энергии внешнего поля \vec{E} надо добавить слагаемое $U_{\text{доп}} = -ke^2/4x$, которое уменьшит высоту и ширину потенциального барьера. Решение задачи с энергией $U(x) = U_0 - eEx - ke^2/4x$ даёт результат

$$D' \sim \exp \left(-\frac{2\sqrt{2mA_{\text{вых}}^2}}{\hbar eE} \varphi(\alpha) \right), \text{ где } \varphi(\alpha) = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 - y - \frac{\alpha}{y^2}} dy \text{ - полный эллип-}$$



тический интеграл, зависящий от параметра $\alpha = ke^3 E / (4A_{\text{вых}}^2)$. x_1 и x_2 – новые точки поворота. Новая вероятность $D' \sim 1 \cdot 10^{-6}$ резко увеличивается, что указывает на то, что результаты квантовомеханических расчетов очень чувствительны к используемым физическим моделям.

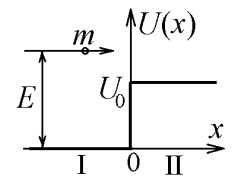
Практическое занятие № 8. Точные решения стационарного уравнения Шредингера для частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме и для частицы, преодолевающей прямоугольные потенциальные барьеры. Коэффициенты отражения и прохождения через потенциальные барьеры. Значения этих задач для описания физики гетероструктур.

Найти решение стационарного уравнения Шрёдингера (2.7) в элементарных функциях удастся только для потенциальных барьеров и ям прямоугольной формы.

Задачи:

1. Частица с энергией E налетает на прямоугольную потенциальную ступеньку высоты $U_0 = 16E/25$ (см. рисунок). Определить вероятность отражения частицы от ступеньки и вероятность её прохождения в область $x > 0$.

Решение



Уравнение Шредингера $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi = 0$ в областях I и II имеет вид

$\frac{d^2\psi_I}{dx^2} + k_1^2\psi_I = 0$ и $\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + k_2^2\psi_{II} = 0$, где $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, $k_2^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$. Их точные решения аналогичны (2.33): $\psi_I(x) = \underbrace{C_1 e^{ik_1 x}}_{=\psi_{\text{пад}}} + \underbrace{C_2 e^{-ik_1 x}}_{=\psi_{\text{отр}}}$, $\psi_{II}(x) = \underbrace{B e^{ik_2 x}}_{=\psi_{\text{прош}}}$. Эти решения необходимо “сшить” на границе областей:

$\psi_I|_{x=0} = \psi_{II}|_{x=0} \Rightarrow C_1 + C_2 = B$; $\left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=0} \Rightarrow ik_1 C_1 - ik_1 C_2 = ik_2 B$. Исключая отсюда B , находим $C_2/C_1 = (k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)$.

Заметим, что в отличие от квазиклассических решений (2.33), записанные здесь решения не содержат множителя $1/\sqrt{k}$. Поэтому вероятность прохождения частицы через барьер нельзя, вообще говоря, определять отношением квадратов модулей соответствующих волновых функций $D = |\psi_{\text{прош}}|^2 / |\psi_{\text{пад}}|^2$.

Вероятность прохождения частицы через барьер или коэффициент прохождения D определяют как отношение плотностей потока вероятности (2.5) прошедших и падающих частиц:

$$D = j_{\text{прош}} / j_{\text{пад}}. \quad (2.35)$$

Аналогично вероятность отражения частицы через барьер или коэффициент отражения R – это отношение плотностей потока вероятности (2.5) отраженных и падающих частиц:

$$R = j_{\text{отраж}} / j_{\text{пад}}. \quad (2.36)$$

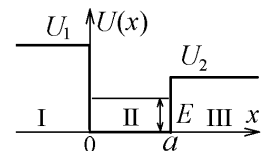
Эти вероятности связаны соотношением $R + D = 1$ (2.37)

Ранее вычислили, что для свободной частицы в области I, где потенциальная энергия равна нулю, и для

падающей, и для отраженной частицы, $R = \frac{j_{\text{отраж}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{|\psi_{\text{отраж}}|^2}{|\psi_{\text{пад}}|^2} = \left| \frac{C_2}{C_1} \right|^2 = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 = \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E - U_0}}{\sqrt{E} + \sqrt{E - U_0}} \right)^2$.

Подставляя, согласно условию, $U_0 = 16E/25$, имеем $R = 1/16$ и, соответственно, $D = 1 - R = 15/16$

2. Найти спектр разрешенных значений энергии частицы, находящейся в одномерной прямоугольной потенциальной яме конечной высоты, изображенной на рисунке.



Решение

Эта задача имеет большое прикладное значение. Такая потенциальная яма образуется, например, в простейшей полупроводниковой гетероструктуре. Подобные структуры (квантовые нити) являются основным элементом разнообразных наноустройств.

В областях I, II и III стационарное уравнение Шредингера

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

$$\text{I) } \frac{d^2\psi_I}{dx^2} - \kappa_1^2\psi_I = 0, \text{ где } \kappa_1 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_1 - E)} \quad (U(x) = U_1);$$

$$\text{II) } \frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + k^2\psi_{II} = 0, \text{ где } k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \quad (U(x) = 0);$$

$$\text{III) } \frac{d^2\psi_{III}}{dx^2} - \kappa_2^2\psi_{III} = 0, \text{ где } \kappa_2 = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_2 - E)} \quad (U(x) = U_2).$$

Решения этих уравнений, конечные в области $x \rightarrow \pm\infty$ имеют вид

$\psi_I = Ae^{\kappa_1 x}$, $\psi_{II} = C \sin(kx + \varphi)$, $\psi_{III} = Be^{-\kappa_2 x}$, где A, B, C, φ – постоянные. Используем условия непрерывности этих решений на границах областей и разделим второе из записанных ниже уравнений на первое, а четвертое на третье:

$$\psi_I|_{x=0} = \psi_{II}|_{x=0} \Rightarrow A = C \sin \varphi \quad (1)$$

$$\frac{d\psi_I}{dx}|_{x=0} = \frac{d\psi_{II}}{dx}|_{x=0} \Rightarrow A\kappa_1 = Ck \cos \varphi \quad (2)$$

$$\psi_{II}|_{x=a} = \psi_{III}|_{x=a} \Rightarrow C \sin(ka + \varphi) = Be^{-\kappa_2 a} \quad (3)$$

$$\frac{d\psi_{II}}{dx}|_{x=a} = \frac{d\psi_{III}}{dx}|_{x=a} \Rightarrow Ck \cos(ka + \varphi) = -\kappa_2 Be^{-\kappa_2 a} \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{(2)}{(1)} \Rightarrow \kappa_1 = k \operatorname{ctg} \varphi$$

$$\frac{(4)}{(3)} \Rightarrow k \operatorname{ctg}(ka + \varphi) = -\kappa_2$$

$$\text{Но } \kappa_1 = \sqrt{\frac{2mU_1}{\hbar^2} - k^2}, \quad \kappa_2 = \sqrt{\frac{2mU_2}{\hbar^2} - k^2}. \text{ Поэтому } \operatorname{ctg} \varphi = \sqrt{\frac{2mU_1}{\hbar^2 k^2} - 1}, \quad \operatorname{ctg}(ka + \varphi) = -\sqrt{\frac{2mU_2}{\hbar^2 k^2} - 1}.$$

Но функция $\operatorname{ctg} \varphi$ связана с функцией $\sin \varphi$: $\operatorname{ctg}^2 \varphi = \frac{1}{\sin^2 \varphi} - 1$ и периодична: $\operatorname{ctg} \varphi = \operatorname{ctg}(\varphi + \pi n)$. По-

этому получили $\sin \varphi = \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_1}} < 1$. Угол φ находится в 1-м или 3-м квадранте: $\varphi = \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_1}} + \pi n_1$.

А так как $\operatorname{ctg}(ka + \varphi) < 0$, то угол

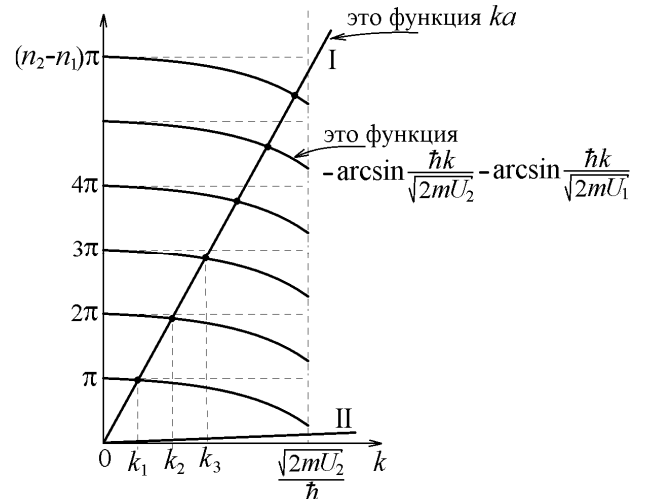
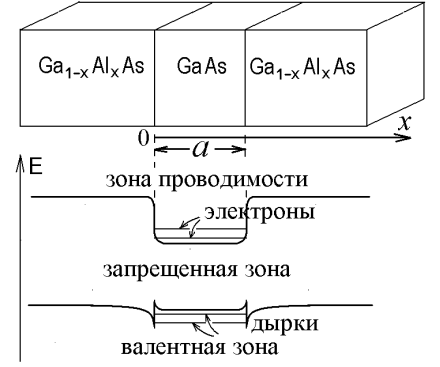
$$ka + \varphi = \pi n_2 - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_2}} \text{ находится во 2-м или 4-м}$$

квадранте (здесь n_1 и n_2 – целые числа). Исключая из этих двух соотношений угол φ , получаем трансцендентное уравнение для определения разрешенных значений энергии E :

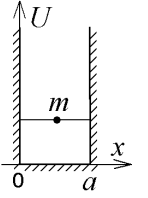
$$ka = \pi(n_2 - n_1) - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_2}} - \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_1}}. \quad (2.38)$$

Получим его решение графическим методом, построив графики зависимости правой и левой частей уравнения

(2.38) от переменной $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$:

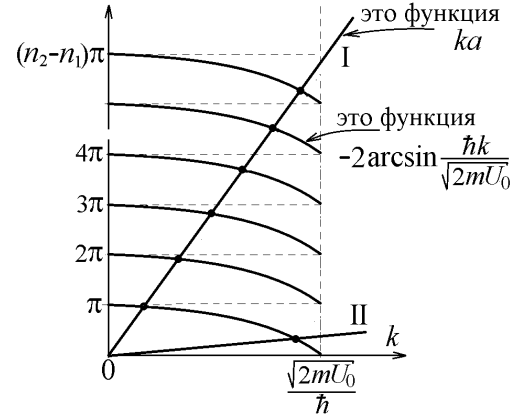


Так как частица должна находиться в яме, то $E < U_2 < U_1$ и $0 \leq k \leq \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mU_2}$, а правая часть уравнения (2.38) не может быть равной целому числу π . Число разрешенных дискретных уровней энергии для частицы в такой яме равно числу пересечений двух графиков на приведенном рисунке. По координатам этих пересечений рассчитываются разрешенные значения $E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m$.



Заметим, что если яма очень мелкая, т.е. $ka = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mU_2} \ll 1$ (прямая II на графике), то точек пересечения, т.е. разрешенных значений энергии нет, и частица не может находиться в такой яме, обязательно вылетает из неё. Говорят, что в таком случае у системы отсутствуют связанные состояния.

В случае симметричной потенциальной ямы, когда $U_2 = U_1 = U_0$, хотя бы один разрешенный уровень энергии в яме имеется, как видно из второго графика.



3. Найти среднее значение квадрата координаты x^2 микро-частицы, находящейся в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины a с бесконечными стенками в разрешенном энергетическом состоянии.

Решение

Наиболее просто рассчитать уровни энергии в прямоугольной потенциальной яме с бесконечными стенками. Если использовать решение предыдущей задачи, то из уравнения (2.38), полагая $U_1 = U_2 = U_0 \rightarrow \infty$, получим $ka = \pi(n_2 - n_1)$.

Но проще непосредственно записать решение $\psi(x) = C \sin(kx + \phi)$ уравнения Шредингера

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - 0) \psi = 0 \text{ внутри ямы. Используем граничные условия на стенках ямы, } \psi(x=0) = 0, \text{ что даёт}$$

$$\sin \phi = 0 \text{ или } \phi=0, \text{ и } \psi(x=a) = 0, \text{ что даёт } \sin ka = 0, \text{ откуда } ka = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mE} = \pi n. \text{ Каждому разрешённому}$$

значению энергии E_n соответствует волновая функция $\psi(x) = C \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right)$. Постоянную C находим из

$$\text{условия нормировки } \int_0^a |\psi|^2 dx = |C|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi n x}{a}\right) dx = |C|^2 \frac{a}{2} = 1.$$

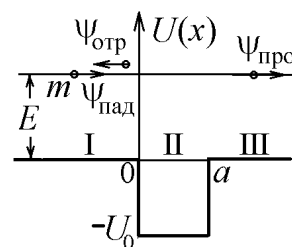
$$\text{Состояние микрочастицы с энергией } E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \text{ описывается функцией } \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n x}{a}\right). \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \text{Среднее значение } \langle x^2 \rangle &= \int_0^a \psi^* x^2 \psi dx = \frac{2}{a} \int_0^a x^2 \sin^2\left(\frac{\pi n x}{a}\right) dx = \frac{2}{a} \left(\frac{a}{\pi n}\right)^3 \int_0^{\pi n} y^2 \sin^2(y) dy = \\ &= \frac{2}{a} \left(\frac{a}{\pi n}\right)^3 \left(\frac{y^3}{6} - \left(\frac{y^2}{4} - \frac{1}{8}\right) \sin 2y - \frac{y \cos 2y}{4} \right) \Bigg|_{y=0}^{y=\pi n} = a^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2(\pi n)^2} \right). \end{aligned}$$

$$\text{Заметим, что в классической теории } \langle x^2 \rangle = \frac{\int_0^a x^2 dx}{\int_0^a dx} = \frac{a^2}{3}.$$

4. Найти вероятность прохождения и вероятность отражения микро-частицы с энергией E , пролетающей над потенциальной ямой прямоугольной формы ширины a , и глубины U_0 (см. рисунок).

Решение



В областях I, II и III стационарное уравнение Шредингера и его решения

$$\text{I)} \quad \frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + k_1^2 \psi_I = 0, \text{ где } k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad \Rightarrow \quad \psi_I(x) = \underbrace{C_1 \exp(ik_1 x)}_{=\psi_{\text{пад}}} + \underbrace{C_2 \exp(-ik_1 x)}_{=\psi_{\text{отр}}};$$

$$\text{II)} \quad \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + k_2^2 \psi_{II} = 0, \text{ где } k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + U_0)} \quad \Rightarrow \quad \psi_{II}(x) = A_1 \exp(ik_2 x) + A_2 \exp(-ik_2 x);$$

$$\text{III)} \quad \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} + k_1^2 \psi_{III} = 0, \text{ где } k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} \quad \Rightarrow \quad \psi_{III}(x) = \underbrace{B \exp(ik_1 x)}_{=\psi_{\text{прош}}}, \text{ где } C_1, C_2, A_1, A_2, B = \text{const}$$

Используем условия непрерывности этих решений на границах областей и разделим второе из записанных ниже уравнений на первое, а четвертое на третье:

$$\psi_I|_{x=0} = \psi_{II}|_{x=0} \quad \Rightarrow \quad C_1 + C_2 = A_1 + A_2 \quad (1) \quad \text{Складывая (4) + } k_2 \times (3) \text{ получим}$$

$$\frac{d\psi_I}{dx}\bigg|_{x=0} = \frac{d\psi_{II}}{dx}\bigg|_{x=0} \quad \Rightarrow \quad k_1 C_1 - k_1 C_2 = k_2 A_1 - k_2 A_2 \quad (2) \quad A_1 = B \frac{k_1 + k_2}{2k_2} e^{i(k_1 - k_2)a} \quad (5)$$

$$\psi_{II}|_{x=a} = \psi_{III}|_{x=a} \quad \Rightarrow \quad A_1 e^{ik_2 a} + A_2 e^{-ik_2 a} = B e^{ik_1 a} \quad (3) \quad \text{Вычитая (4) - } k_2 \times (3) \text{ получим}$$

$$\frac{d\psi_{II}}{dx}\bigg|_{x=a} = \frac{d\psi_{III}}{dx}\bigg|_{x=a} \quad \Rightarrow \quad A_1 k_2 e^{ik_2 a} - A_2 k_2 e^{-ik_2 a} = B k_1 e^{ik_1 a} \quad (4) \quad A_1 = B \frac{k_2 - k_1}{2k_2} e^{i(k_1 + k_2)a} \quad (6)$$

Умножим теперь уравнение (1) на k_1 и сложим с уравнением (2). После подстановки (5) и (6)

$$\begin{aligned} \text{имеем } C_1 &= \frac{k_1 + k_2}{2k_1} A_1 + \frac{k_1 - k_2}{2k_1} A_2 = \frac{B}{4k_1 k_2} e^{ik_1 a} \left((k_1 + k_2)^2 e^{-ik_2 a} - (k_1 - k_2)^2 e^{ik_2 a} \right) = \\ &= \frac{B}{4} e^{ik_1 a} \left(\left(2 + \frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1 k_2} \right) e^{-ik_2 a} + \left(2 - \frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1 k_2} \right) e^{ik_2 a} \right). \end{aligned}$$

С учетом $e^{ik_2 a} + e^{-ik_2 a} = 2 \cos k_2 a$, $e^{-ik_2 a} - e^{ik_2 a} = -2i \sin k_2 a$, и $|x + iy|^2 = (x - iy)(x + iy) = x^2 + y^2$ это

$$\text{даёт } |B|^2 \left| \frac{C_1}{B} \right|^2 = \left| e^{ik_1 a} \right|^2 \left| \frac{1}{4} \left(4 \cos k_2 a - 2i \frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1 k_2} \sin k_2 a \right) \right|^2 = \cos^2 k_2 a + \frac{(k_1^2 + k_2^2)^2}{k_1^2 k_2^2} \sin^2 k_2 a$$

Вероятность прохождения частицы в область III будет равна

$$D = \frac{j_{\text{прош}}}{j_{\text{пад}}} = \frac{|\psi_{\text{прош}}|^2}{|\psi_{\text{пад}}|^2} = \frac{|B|^2}{|C_1|^2} = \left[\cos^2 k_2 a + \frac{(k_1^2 + k_2^2)^2}{4k_1^2 k_2^2} \sin^2 k_2 a \right]^{-1} = \left[1 + \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2}{4k_1^2 k_2^2} \sin^2 k_2 a \right]^{-1}, \quad (2.40)$$

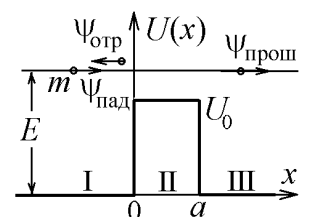
где $k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$, $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E + U_0)}$.

Соответственно вероятность отражения частицы, пролетающей над ямой $R = 1 - D$. Такое отражение вызывает эффект рассеяния свободных электронов в металлах на потенциальных ямах вблизи ионов кристаллической решётки, т.е. является причиной появления электрического сопротивления в металлах – следствия эффектов квантовой теории.

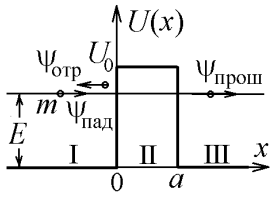
При $k_2 a = \pi n$, откуда $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} - U_0$, получим $D = 1$ и $R = 0$ - частица

пролетает над ямой без отражения, не замечая её. Такие уровни энергии называются резонансными.

Заметим также, что сделанный расчет и полученные результаты можно использовать при пролёте частицы над прямоугольным потенциальным барье-



ром. Надо только заменить $U_0 \rightarrow -U_0$, т.е. принять $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_0)}$.



И, больше того, полученный результат (2.40) можно применить и к подбарьерному проникновению частицы (туннельный эффект, см. рисунок слева). В этом случае

надо заменить $k_2 = i\kappa$, где $\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} > 0$. Так как

$$\sin^2(ika) = \left(\frac{e^{-\kappa a} - e^{\kappa a}}{2i} \right)^2 = -\frac{1}{4} (e^{-2\kappa a} - 2 + e^{2\kappa a}) \text{ и } \frac{(k_1^2 - (i\kappa)^2)^2}{4k_1^2 (i\kappa)^2} = -\frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)},$$

то $D = \frac{1}{1 + \frac{U_0^2}{16E(U_0 - E)} (e^{-2\kappa a} - 2 + e^{2\kappa a})}$. Этот результат более точен, чем тот, который был получен в

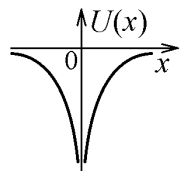
задании 3 для коэффициента прохождения через прямоугольный потенциальный барьер в квазиклассическом приближении и совпадает с ним, если принять $e^{2\kappa a} \gg 1$.

Практическое занятие № 9. Методы решения стационарного уравнения Шредингера для частицы, находящейся в произвольном потенциальном поле (на примере одномерной модели атома и одномерного квантового гармонического осциллятора). Представление о фононах

В случае произвольной зависимости потенциальной энергии от координат решение стационарного уравнения Шрёдингера, как правило, нельзя представить в виде элементарных функций, но можно записать в виде ряда, который обозначают как некоторую специальную функцию. Любая из специальных функций (сферические функции, функции Бесселя, Эрмита и т.п.), имеющаяся в справочнике по специальным функциям, является решением некоторой физической задачи.

Чтобы записать решение уравнения Шрёдингера в виде ряда, можно использовать общий метод, который продемонстрируем, решая следующую задачу.

1. Найти разрешенные значения энергии и соответствующие им волновые функции для “одномерного атома” с потенциальной энергией $U(x) = -kq^2/|x|$.



Решение

Уравнение
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{kq^2}{|x|} \right) \psi = 0 \quad (1)$$

при $E > 0$ имеет непрерывный разрешенный спектр. Рассмотрим случай $E < 0$.

1) Вводим новую переменную $x = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}} y$. Тогда $\frac{d^2}{dx^2} = -4 \cdot \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{d^2}{dy^2}$ и уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} - \frac{1}{4}\psi + \frac{\alpha}{|y|}\psi = 0, \quad \text{где } \alpha = \frac{imkq^2}{\hbar\sqrt{2mE}} \quad (2)$$

(этот этап, замена переменной, не обязателен, и используется для удобства вычислений, т.к. уравнение (2) использует меньше параметров, чем уравнение (1), имеет более простой вид).

2) Ищем асимптотическое решение в особых точках (это точка $y \rightarrow \infty$, в которой уравнение принимает асимптотический вид $\frac{d^2\psi_{ас}}{dy^2} - \frac{1}{4}\psi_{ас} = 0$ и имеет конечное асимптотическое решение $\psi_{ас} = e^{-y/2}$).

3) Решение уравнения (2) представим в виде $\psi(y) = \psi_{ас}(y) f(y) = e^{-y/2} f(y) \quad (3)$

где $f(y)$ - конечная функция, уравнение для которой получим, подставляя (3) в (2), и вычисляя произ-

водную $\frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{d}{dy} \left(-\frac{1}{2} e^{-y/2} f + e^{-y/2} \frac{df}{dy} \right) = \frac{1}{4} e^{-y/2} f - 2 \frac{1}{2} e^{-y/2} \frac{df}{dy} + e^{-y/2} \frac{d^2f}{dy^2}$. После подстановки в (2) и

сокращения на $e^{-y/2}$, получим уравнение $\frac{d^2f}{dy^2} - \frac{df}{dy} + \frac{\alpha}{y} f = 0$, (4)

решение которого ищем в виде степенного ряда $f(y) = \sum_{k=1} A_k y^k$ (в этом случае в точке $y = 0$ не возникнет

расходимости). Подстановка в (4) даёт $\sum_{k=1} k(k-1) A_k y^{k-2} - \sum_{k=1} k A_k y^{k-1} + \alpha \sum_{k=1} A_k y^k = 0$ или
сдвигаем $k \rightarrow k+1$,
т.к. слагаемое с
 $k=1$ зануляется

$\sum_{k=1} y^k [(k+1)k A_{k+1} - k A_k + \alpha A_k] = 0$. А так как полиномы y^k являются линейно независимыми функциями,

то должны быть равны нулю выражения в квадратных скобках, стоящие при каждом полиноме y^k . Получаем

рекуррентные соотношения для коэффициентов ряда: $A_{k+1} = \frac{k-\alpha}{k(k+1)} A_k$, $k = 1, 2, 3, \dots$ (5)

4) Если этот ряд не оборвать, то при $k \rightarrow \infty$ $A_{k+1} \cong \frac{1}{k} A_k$. Это коэффициенты разложения в ряд функции $f(y) \rightarrow \sum_{k=1}^{\infty} \frac{y^k}{k!} = e^y$ и решение (3) будет расходиться $\psi(y) = \psi_{ac}(y) f(y) \rightarrow e^{-y/2} e^y \rightarrow \infty$, что про-

тиворечит требованию $|\psi|^2$ – плотность вероятности обнаружения частицы. Поэтому ряд надо оборвать при

целом $k = n$, полагая в (5) $\alpha = n$ (при этом все коэффициенты $A_{n+1}, A_{n+2}, A_{n+3}, \dots = 0$). Подставляя выраже-

ние для α из (2), получаем спектр разрешенных значений энергии $E_n = -\frac{mk^2 q^4}{2\hbar^2 n^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, каждому из

которых соответствует конечная волновая функция $\psi_n(y) = e^{-y/2} \sum_{k=1}^n A_k y^k$, где все коэффициенты A_k со-

гласно (5) выражаются через коэффициент A_1 , который определяется из условия нормировки функции ψ_n .

Применим этот метод к задаче квантования одномерного гармонического осциллятора $U(x) = kx^2/2$. Во многих физических задачах движение частицы происходит вблизи дна потенциальной ямы (напри-

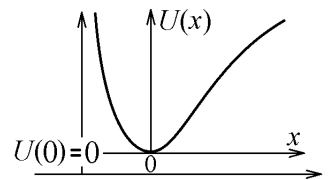
мер – колебания ионов кристаллической решётки, имеющих относительно небольшие амплитуды). Совмещая начало координат $x = 0$ с дном ямы, и добавляя к потенциальной энергии константу так, чтобы она оказалась в этой точке равной нулю, $U(0) = 0$, разложим произвольную функцию $U(x)$ в ряд Тейлора:

$U(x) = U(0) + \left. \frac{dU}{dx} \right|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_{x=0} \cdot x^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3U}{dx^3} \right|_{x=0} \cdot x^3 + \dots$. Видно, что вблизи точки мини-
=0 в точке min = $kx^2/2$ ангармонические поправки

мума потенциальной энергии, если пренебречь малыми ангармоническими поправками, любая система ведёт себя как гармонический осциллятор с циклической частотой $\omega = \sqrt{k/m}$.

Решим для него уравнение Шрёдингера

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (1)$$



1) Вводим новую переменную $\zeta = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$. Тогда $\frac{d^2}{dx^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\zeta^2}$ и уравнение (1) запишется более

просто
$$\frac{d^2\psi}{d\zeta^2} - \zeta^2\psi + \alpha\psi = 0, \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (2)$$

2) В предельной точке $\zeta \rightarrow \infty$ это уравнение принимает вид $\frac{d^2\psi_{ac}}{d\zeta^2} - \zeta^2\psi_{ac} = 0$, так что асимптотическое решение можно взять в виде $\psi_{ac} = e^{-\zeta^2/2}$.

3) Решение уравнения (2) представим в виде $\psi(\zeta) = \psi_{ac}(\zeta)f(\zeta) = e^{-\zeta^2/2}f(\zeta)$. (3)

После вычисления производной
$$\frac{d^2\psi}{d\zeta^2} = \frac{d}{d\zeta} \left(e^{-\zeta^2/2} \frac{df}{d\zeta} - \zeta e^{-\zeta^2/2} f \right) = e^{-\zeta^2/2} \left(\frac{d^2f}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{df}{d\zeta} + (\zeta^2 - 1)f \right),$$

подстановки в (2) и сокращения на множитель $e^{-\zeta^2/2}$ имеем уравнение
$$\frac{d^2f}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{df}{d\zeta} + (\alpha - 1)f = 0, \quad (4)$$

решение которого ищем в виде степенного ряда $f(\zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \zeta^k$. Подстановка в (4) даёт

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)A_k \zeta^{k-2} - 2 \sum_{k=0}^{\infty} kA_k \zeta^{k-1} + (\alpha-1) \sum_{k=0}^{\infty} A_k \zeta^k = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{k=0}^{\infty} \zeta^k [(k+2)(k+1)A_{k+1} - 2kA_k + (\alpha-1)A_k] = 0.$$

т.к. слагаемые с $k=0$ и 1 аннулируются

Полиномы ζ^k являются линейно независимыми функциями и поэтому равны нулю выражения в квадратных скобках, стоящие при каждом полиноме ζ^k . Получаем рекуррентные соотношения для коэффициентов ряда:

$$A_{k+2} = \frac{2k - (\alpha - 1)}{(k+2)(k+1)} A_k, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

4) Если этот ряд не оборвать, то при $k \rightarrow \infty$ $A_{k+2} \cong \frac{2}{k} A_k$. Это коэффициенты разложения в ряд функ-

ции $f(\zeta) \rightarrow \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\zeta^{2l}}{l!} = e^{\zeta^2}$ и решение (3) будет расходиться $\psi(\zeta) = \psi_{ac}(\zeta)f(\zeta) \rightarrow e^{-\zeta^2/2} e^{\zeta^2} \rightarrow \infty$ при $\zeta \rightarrow \infty$, что

противоречит требованию $|\psi|^2$ – плотность вероятности обнаружения частицы. Поэтому ряд надо оборвать при целом $k = n$, полагая в (5) $\alpha - 1 = 2n$. Подставляя выражение для α из (2), получаем спектр разрешенных значений энергии $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, каждому из которых соответствует конечная волновая функция $\psi_n(\zeta) = e^{-\zeta^2/2} \sum_{k=0}^n A_k \zeta^k$.

При этом уравнение (4) превращается в уравнение Эрмита
$$\frac{d^2f}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{df}{d\zeta} + 2nf = 0, \quad (6)$$

решением которого будут полиномы Эрмита, выражаемые производной $f(\zeta) = H_n(\zeta) = (-1)^n e^{\zeta^2} \frac{d^n}{d\zeta^n} e^{-\zeta^2}$.

Это представление можно найти в справочниках, где также представлены рекуррентные соотношения

$$H_{n+1}(\zeta) = 2\zeta H_n(\zeta) - 2nH_{n-1}(\zeta) \quad (7) \quad \text{и} \quad \frac{dH_n(\zeta)}{d\zeta} = 2nH_{n-1}(\zeta). \quad (8)$$

С их помощью, зная два первых полинома $H_0(\zeta) = 1$ и $H_1(\zeta) = 2\zeta$, можно, не вычисляя производные, по-

следовательно получить полиномы высшего порядка: $H_2(\zeta) = 4\zeta^2 - 2$, $H_3(\zeta) = 8\zeta^3 - 12\zeta$, ...

В итоге волновая функция, соответствующая значению энергии $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, имеет вид

$$\psi_n(\zeta) = C_n e^{-\zeta^2/2} H_n(\zeta), \quad (9)$$

где $C_n = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n!}}$ - множитель, следующий из условия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(\zeta) \psi_m(\zeta) d\zeta = \delta_{nm}$.

Задачи

2. Получить операторы, которые при действии на волновую функцию осциллятора переводят его в более высокое или более низкое энергетическое состояние. Построить с помощью этих операторов волновую функцию в состоянии с энергией E_n и проверить условия нормировки в формуле (9).

Решение

Подставляя (9), находим

$$\frac{d\psi_n}{d\zeta} = -\zeta \cdot C_n e^{-\zeta^2/2} H_n + \underbrace{C_n}_{=\frac{C_{n-1}}{\sqrt{2n}}} e^{-\zeta^2/2} \underbrace{dH_n/d\zeta}_{=2nH_{n-1} \text{ из (8)}} = -\zeta \psi_n + \underbrace{C_{n-1} e^{-\zeta^2/2} H_{n-1}}_{=\psi_{n-1}} \cdot \sqrt{2n}.$$

Получили оператор, понижающий порядок функции ψ_n : $\frac{1}{\sqrt{2n}} \left(\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right) \psi_n = \psi_{n-1}$. (10)

$$\zeta \psi_n = C_n e^{-\zeta^2/2} \zeta H_n \underset{\text{подставляя (7)}}{=} \frac{1}{2} \underbrace{C_n}_{=\sqrt{2(n+1)}C_{n+1}} e^{-\zeta^2/2} H_{n+1} + \underbrace{C_n}_{=\frac{C_{n-1}}{\sqrt{2n}}} e^{-\zeta^2/2} n H_{n-1} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}$$

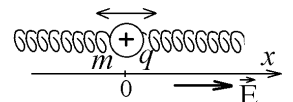
Подставляя сюда функцию ψ_{n-1} из (10), получим оператор, повышающий порядок функции ψ_n :

$$\frac{1}{\sqrt{2(n+1)}} \left(\zeta - \frac{d}{d\zeta} \right) \psi_n = \psi_{n+1}. \quad (11)$$

Уменьшить энергию $E_0 = \hbar\omega/2$ основного состояния с волновой функцией $\psi_{n=0}$ нельзя. Поэтому, согласно (10), $\left(\frac{d}{d\zeta} + \zeta \right) \psi_0 = 0$, интегрируя это соотношение, $\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\int \zeta d\zeta$, получаем волновую функцию одномерного осциллятора в основном состоянии: $\psi_0 = C_0 e^{-\zeta^2/2}$. Постоянную интегрирования C_0 находим из условия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2 d\zeta = C_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = C_0^2 \sqrt{\pi} = 1$, откуда $C_0 = 1/\sqrt[4]{\pi}$.

Волновую функцию ψ_n можно получить, последовательно действуя операторами (11) на исходную функцию ψ_0 n раз, что даёт $\psi_n(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} \cdot 2^n n!}} \left(\zeta - \frac{d}{d\zeta} \right)^n e^{-\zeta^2/2}$. Это и есть решение (9).

3. На ион кристаллической решётки, рассматриваемый как одномерный гармонический осциллятор с массой m , жёсткостью k и зарядом $+q$, в направлении колебаний начало действовать электрическое поле с напряженностью \vec{E} . Как при этом изменятся разрешенные значения энергии осциллятора?



Решение

Потенциал электростатического поля связан с его напряженностью: $\vec{E} = -\text{grad } \phi$ или $E = -\partial\phi/\partial x$, откуда $\phi = -Ex$ и дополнительная энергия заряда в электрическом поле $U(x) = q\phi(x) = -qEx$.

Уравнение Шредингера примет вид $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} + qEx \right) \psi = 0$. Его можно привести к

рассмотренному ранее уравнению для осциллятора, преобразуя к виду (выделяя полный квадрат)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2}{2} \left(x^2 - 2 \frac{qE}{m\omega^2} x + \left(\frac{qE}{m\omega^2} \right)^2 \right) + \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2} \right) \psi = 0, \text{ и вводя новые переменные } E' = E + \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2},$$

$$x' = x - \frac{qE}{m\omega^2}. \text{ Получим уравнение } \frac{d^2\psi}{dx'^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E' - \frac{m\omega^2 x'^2}{2} \right) \psi = 0, \text{ совпадающее с уравнением для осцилля-}$$

тора в отсутствии электрического поля, которое имеет известное решение $E'_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Поэтому все разрешенные уровни энергии осциллятора сдвигаются при включении поля на одинаковую величину

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}.$$

Практическое занятие № 11. Решение задач для микрочастицы, находящейся в поле центральных сил. Нуклон в атомном ядре, дейтрон, электрон в атоме водорода.

Применим результаты, полученные в лекции к решению задач с центрально-симметричным потенциалом.

Задачи

1. Определить величину средней силы, действующей на электрон со стороны ядра атоме водорода, находящемся в основном состоянии.

Решение

$$\text{Согласно определению среднего (1.14)} \quad \langle F_{\text{кул}} \rangle = \int_0^\infty \psi_{100}^* \frac{ke^2}{r^2} \psi_{100} 4\pi r^2 dr, \text{ где } \psi_{100}(r) = f_{10} Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1}$$

$$\text{согласно (3.22). Поэтому } \langle F_{\text{кул}} \rangle = \frac{4ke^2}{r_1^3} \int_0^\infty e^{-2r/r_1} dr = \frac{4ke^2}{r_1^3} \left(-\frac{r_1}{2} e^{-2r/r_1} \right) \Big|_0^\infty = \frac{2ke^2}{r_1^2}, \text{ где } r_1 = \frac{\hbar^2}{kme^2} - \text{ радиус}$$

первой боровской орбиты атома водорода.

2. Определить наиболее вероятное расстояние электрона от центра атома водорода, если атом находится в величину средней силы, действующей на электрон со стороны ядра атоме водорода, если электрон находится в 2s- и в 2p-состоянии.

Решение

Наиболее вероятное расстояние соответствует максимуму функции плотности вероятности обнару-

$$\text{жения электрона } dP/dr = |\psi(r)|^2 4\pi r^2. \text{ В 2s-состоянии, когда } f_{20}(r) = \sqrt{\frac{1}{8\pi r_1^3}} e^{-r/2r_1} \left(1 - \frac{r}{2r_1} \right), \text{ условие}$$

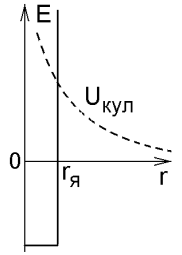
$$\text{максимума } d(r^2 f_{20}(r))/dr \sim d\left(r^2 \left(1 - r/2r_1\right)^2 e^{-r/r_1}\right)/dr = 0 \text{ даёт } r_{\text{вер}} = (3 \pm \sqrt{5}) r_1, \text{ т.е. вероятность обна-}$$

$$\text{ружения частицы имеет два максимума. В 2p-состоянии, когда } f_{21}(r) = \sqrt{\frac{1}{24 r_1^3}} \frac{r}{r_1} e^{-r/2r_1}, \text{ условие мак-}$$

$$\text{симума } d(r^2 f_{21}(r))/dr \sim d\left(r^4/r_1^2\right) e^{-r/r_1}/dr = 0 \text{ даёт } r_{\text{вер}} = 4r_1, \text{ что соответствует второй боровской орбите.}$$

Аналогично можно показать, что радиусы боровских орбит соответствуют точкам максимума плотности вероятности обнаружения электрона в состояниях с максимальным значением орбитального квантового числа $l_{\text{max}} = n - 1$.

3. Считая, что нейтрон не может покинуть ядро, которое при этом образует центрально-симметричную потенциальную яму с бесконечно высокими стенками радиуса $r_{\text{я}} \approx 1,1 \cdot \sqrt[3]{A} \cdot 10^{-15}$ м, где A – число нуклонов в ядре, определить спектр разрешенных значений энергии его энергии. Считать, что нейтрон находится в состоянии с нулевым значением момента импульса $l = 0$.



Решение

Уравнение Шредингера (3.4) для радиальной волновой функции принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - 0) f = 0 \text{ и упрощается заменой (3.5) } f(r) = R(r)/r. \text{ Получим уравнение}$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + k^2 R = 0, \text{ где } k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E. \text{ Его решение } R(r) = C \sin(kr + \alpha) \text{ в силу граничных условий } R(0) = 0 \text{ и}$$

$R(r_{\text{я}}) = 0$, что даёт $\alpha = 0$ и $kr_{\text{я}} = \pi n$ будет соответствовать разрешенным значениям энергии

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mr_{\text{я}}^2}, \text{ где } n = 1, 2, 3, \dots$$

4. Взаимодействие между протоном и нейтроном в дейтроне можно приближенно описать потенциалом $U(r) = -Ae^{-r/\alpha}$, где $A = 100$ МэВ, $\alpha = 9,97 \cdot 10^{-16}$ м. Найти волновую функцию основного состояния дейтрона с нулевым значением момента импульса ($l=0$), а также энергию связи дейтрона/

Решение

Уравнение (3.4) для радиальной волновой функции после замены (3.5) $f(r) = R(r)/r$ принимает

$$\text{вид } \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E + Ae^{-r/\alpha}) f = 0, \text{ где } \mu = \frac{m_p m_n}{m_p + m_n} - \text{приведенная масса. Совершим замену переменной}$$

$$\zeta = e^{-r/2\alpha}. \text{ Тогда по правилу Лейбница } \frac{d^2}{dr^2} = \left(\frac{d\zeta}{dr} \right)^2 \frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{d^2 \zeta}{dr^2} \frac{d}{d\zeta} = \frac{1}{4\alpha^2} \zeta^2 \frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{1}{4\alpha^2} \zeta \frac{d}{d\zeta}. \text{ С такой пе-}$$

$$\text{ременной рассматриваемое уравнение запишется как } \zeta^2 \frac{d^2 R}{d\zeta^2} + \zeta \frac{dR}{d\zeta} + \frac{8\mu E \alpha^2}{\hbar^2} R + \frac{8\mu A \alpha^2}{\hbar^2} \zeta^2 R = 0.$$

Если сделать ещё одну замену переменной $x = \sqrt{\frac{8\mu A \alpha^2}{\hbar^2}} \zeta$, то приходим к дифференциальному

$$\text{уравнению Бесселя } x^2 \frac{d^2 R}{dx^2} + x \frac{dR}{dx} + (x^2 - \nu^2) R = 0, \text{ где } \nu^2 = -\frac{8\mu E \alpha^2}{\hbar^2} \text{ (рассматриваем связанные друг с другом нейтрон и протон с энергией } E < 0, \text{ находящиеся в потенциальной яме).}$$

Полученное уравнение имеет два решения в виде функций Бесселя: $R(x) = C_1 J_{\nu}(x) + C_2 J_{-\nu}(x)$, которые можно представить в виде суммы бесконечного ряда (см. математические справочники):

$$J_{\nu}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(n + \nu + 1)} \left(\frac{x}{2} \right)^{\nu + 2n}, \text{ } \Gamma(k) - \text{гамма-функция. Но при } x, \zeta \rightarrow 0 \text{ или } r \rightarrow \infty \text{ это разложение}$$

даёт $J_{-\nu}(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \left(\frac{x}{2} \right)^{-\nu} \rightarrow \infty$. Это физически неверно. Волновая функция (вероятность) не может принимать бесконечного значения. Поэтому $C_2 = 0$.

По тем же причинам радиальная функция $f(r) = R(r)/r$ должна быть конечна в другой особой

$$\text{точке } r \rightarrow 0, \text{ т.е. } R|_{r=0} = R|_{\zeta=1} = R|_{x=\sqrt{8\mu A \alpha^2/\hbar^2}} = 0 \text{ или } J_{\nu} \left(x = \sqrt{\frac{8\mu A \alpha^2}{\hbar^2}} \right) = 0. \text{ Подставляя заданные в}$$

условии значения A , α , а также массы протона m_p и нейтрона m_n , получим $\sqrt{8\mu A\alpha^2/\hbar^2} = 3,10$. Из таблиц функции Бесселя находим, что первый корень уравнения $J_\nu(3,10) = 0$ получается при $\nu = 0,45$.

Поэтому энергия связи дейтрона $E_1 = -\frac{\nu^2 \hbar^2}{8\mu\alpha^2} = -2,11$ МэВ. Сообщая ядру из нейтрона и протона такую минимальную энергию, разваливаем его на отдельные частицы. Кроме того, в процессе решения нашли волновую функцию дейтрона в основном состоянии. Если перейти от переменных x и ζ к переменной r , она будет равна $\psi_{100}(r) = \frac{C_1}{\sqrt{4\pi}r} J_{0,45}\left(\sqrt{\frac{8\mu A\alpha^2}{\hbar^2}} e^{-\frac{r}{2\alpha}}\right)$, где постоянную C_1 находят из условия нормировки $\int_0^\infty C_1^2 J_{0,45}^2(\dots) dr = 1$.

5. Электрон в кулоновском поле ядра заряда $+Ze$ находится в основном состоянии с наименьшей возможной энергией. Показать, что средний электростатический потенциал, создаваемый совместно ядром и электроном, равен $\langle \phi \rangle = \frac{ke(Z-1)}{r} + ke\left(\frac{Z}{r_1} + \frac{1}{r}\right)e^{-2Zr/r_1}$, где $r_1 = \frac{\hbar^2}{kme^2}$.

Практическое занятие № 12.

Пример контрольных заданий 1-й аттестации для самостоятельной подготовки.

1. В сферической системе координат найти собственные функции и собственные значения оператора $\hat{A} = \hat{z} \cdot \hat{L}_z$, где \hat{z} – оператор координаты z , а \hat{L}_z – оператор проекции момента импульса на ось z . Каким образом это сделать? Будет ли спектр собственных значений такого оператора непрерывным или дискретным?

2. Можно ли одновременно измерить проекции момента импульса микрочастицы на оси z и x ? Для объяснения вычислите коммутатор операторов этих величин $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$.

3. Микрочастица находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины a с бесконечными стенками $U(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x < 0; x > a; \\ 0 & \text{при } 0 \leq x \leq a. \end{cases}$ Её состояние с наименьшей энергией описывается волновой функцией $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$. Вычислите среднюю величину квадрата кинетической энергии частицы в этом состоянии: $\langle E_{\text{кин}}^2 \rangle = ?$

4. Рассматривается одномерный квантовый гармонический осциллятор с частотой ω . Волновая функция ψ соответствует энергии E . В состоянии с волновой функцией ψ' энергия осциллятора увеличена на $\hbar\omega$: $E' = E + \hbar\omega$. Запишите оператор \hat{A} , связывающий эти функции: $\psi' = \hat{A}\psi$.

Практическое занятие № 14. Решение задач с использованием теории возмущений. Ангармонический одномерный осциллятор (ион кристаллической решетки). Осциллятор в поле кулоновских сил. Квантование плоского ротатора. Расщепление разрешенных уровней энергии атома водорода при действии внешнего электрического поля (эффект Штарка).

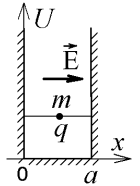
Применим результаты, полученные в лекции к решению задач методом теории возмущений или методом Ритца.

Задачи

1. Микрочастица с массой m и зарядом q находится в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины a с бесконечными стенками. Как изменятся разрешенные уровни энергии при включении электрического поля с напряженностью \vec{E} ?

Решение:

Дополнительная энергия заряда в электрическом поле (возмущение) $V(x) = q\varphi(x) = -qEx$.



Волновые функции невозмущенной задачи, согласно (2.39), имеют вид $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right)$. Поэтому

диагональные матричные элементы оператора возмущений $V_{nn} = \int_0^a \psi_n^* \hat{V} \psi_n dx = -\frac{2qE}{a} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) dx$. Делая

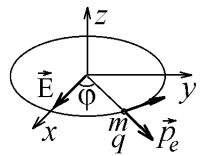
замену переменной $y = \pi nx/a$ и используя табличный интеграл, находим поправку к уровням энергии в первом порядке теории возмущений:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = -\frac{2qE}{a} \left(\frac{a}{\pi n}\right)^2 \int_0^{\pi n} y \sin^2 y dy = -\frac{2qEa}{\pi^2 n^2} \left(\frac{y^2}{4} - \frac{y \sin 2y}{4} - \frac{\cos 2y}{8}\right)_{y=0}^{y=\pi n} = -\frac{2qEa}{\pi^2 n^2} \frac{\pi^2 n^2}{4} = -\frac{qEa}{2}. \text{ Все}$$

уровни энергии сдвинутся вниз на одинаковую величину.

2. Жесткий плоский ротатор с моментом инерции I и дипольным моментом \vec{p}_e вращается в слабом однородном электрическом поле с напряженностью \vec{E} . Вычислить поправки к энергии ротатора в первом и втором порядке теории возмущений.

Решение:



Плоский ротатор – это, например частица, вращающаяся вокруг оси z с постоянным моментом инерции $I = mr^2 = \text{const}$. В цилиндрической системе координат оператор Лапласа имеет

вид $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, а так как меняется только угловая координата φ частицы, то уравне-

ние Шредингера (2.7) в случае отсутствия электрического поля принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0, \text{ где } k^2 = \frac{2I}{\hbar^2} E.$$

Его решением будет функция $\psi_m(\varphi) = Ce^{ik\varphi} = Ce^{im\varphi}$, удовлетворяющая условию $\psi_m(\varphi) = \psi_m(\varphi + 2\pi)$,

где m – целые числа. Это даёт разрешенные значения энергии “невозмущенной” задачи: $E_{0m} = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$.

Постоянную C находим из условия нормировки $\int_0^{2\pi} \psi_m^* \psi_m d\varphi = |C|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |C|^2 = 1$. Т.е. волновая

функция ротатора, соответствующая энергии E_{0m} имеет вид $\psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$, где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

При появлении электрического поля появляется добавка $V = -\vec{p}_e \cdot \vec{E} = -p_e E \cos \varphi$ к потенциальной энергии ротатора. Матричные элементы этого оператора возмущения (4.6)

$$V_{mn} = \int_0^{2\pi} \psi_m^* \hat{V} \psi_n d\varphi = -\frac{p_e E}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} \frac{\cos \varphi}{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2} e^{in\varphi} d\varphi = -\frac{p_e E}{4\pi} \left(\int_0^{2\pi} e^{i(n-m+1)\varphi} d\varphi + \int_0^{2\pi} e^{i(n-m-1)\varphi} d\varphi \right).$$

Но $\int_0^{2\pi} e^{-in\varphi} d\varphi = \frac{1}{in} e^{in\varphi} \Big|_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} = \frac{1-1}{in} = 0$ для любого целого $n \neq 0$ и $\int_0^{2\pi} e^{-in\varphi} d\varphi = 2\pi$ при $n = 0$, т.е.

$$\int_0^{2\pi} e^{-in\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{n0} \quad (4.30)$$

Поэтому отличными от нуля будут только матричные элементы $V_{n+1n} = V_{n-1n} = -p_e E/2$.

Согласно (4.14) поправки к энергии возникают только во втором порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} E_m' &= E_{0m} + V_{mm} + \sum_{n \neq m} \frac{|V_{nm}|^2}{E_{0m} - E_{0n}} = E_{0m} + \frac{|V_{m+1m}|^2}{E_{0m} - E_{0m+1}} + \frac{|V_{m-1m}|^2}{E_{0m} - E_{0m-1}} = \\ &= \frac{\hbar^2 m^2}{2I} + \left(\frac{p_e E}{2} \right)^2 \left(\frac{2I}{\hbar^2 (m^2 - (m+1)^2)} + \frac{2I}{\hbar^2 (m^2 - (m-1)^2)} \right) = \frac{\hbar^2 m^2}{2I} + \frac{p_e^2 E^2 I}{2\hbar^2} \left(-\frac{1}{2m+1} + \frac{1}{2m-1} \right) = \\ &= \frac{\hbar^2 m^2}{2I} + \frac{p_e^2 E^2 I}{\hbar^2 (4m^2 - 1)}. \end{aligned}$$

3. Уровень энергии E_0 некоторой невозмущенной квантовой системы двукратно вырожден. После включения возмущения V (добавок к потенциальной энергии) этот уровень расщепляется. Найти разность расщепленных уровней энергии, если матричные элементы оператора возмущения равны $V_{11} = \alpha$, $V_{22} = \beta$, $V_{12} = V_{21} = \gamma$.

Решение:

В случае вырождения для нахождения поправок к энергии надо решать секулярное уравнение (4.27):

$$\det \begin{vmatrix} V_{11} - \Delta E & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - \Delta E \end{vmatrix} = (\alpha - \Delta E)(\beta - \Delta E) - \gamma^2 = (\Delta E)^2 - (\alpha + \beta)\Delta E + \alpha\beta - \gamma^2 = 0, \text{ что даёт два решения}$$

$$\Delta E_{1,2} = \frac{\alpha + \beta}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right)^2 + \gamma^2}. \text{ Расстояние между расщепленными уровнями } \Delta E_1 - \Delta E_2 = \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4\gamma^2}.$$

4. Атом водорода находится в возбужденном состоянии, когда его электрон находится в оболочке с главным квантовым числом $n=2$. Включают внешнее электрическое поле с напряженностью \vec{E} , направленной вдоль оси z . Определить расщепление уровней энергии под действием этого поля (линейный эффект Штарка).

Решение:

Согласно (3.14) уровень энергии $E_n = -\frac{k^2 m e^4}{2\hbar^2 n^2}$ невозмущенной задачи будет в случае $n=2$ четырехкратно вырожден относительно квантовых чисел $l=0, m=0$ и $l=1, m=0, \pm 1$. Перенумеруем соответствующие волновые функции (3.19) $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = f_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ в следующем порядке:

$$\psi_1 = \psi_{200}(r, \theta, \varphi), \quad \psi_2 = \psi_{210}(r, \theta, \varphi), \quad \psi_3 = \psi_{211}(r, \theta, \varphi), \quad \psi_4 = \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi).$$

В сферической системе координат внешнее электрическое поле приводит к добавке (возмущению) $V = -\vec{p}_e \cdot \vec{E} = -p_{ez} E = ezE = eEr \cos \theta$, матричные элементы которого вычисляются как

$$V_{k'k} = \iiint \psi_{n'l'm'}^* eEr \cos \theta \psi_{nlm} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

$= \psi_{k'}^* \quad \quad \quad = \psi_k$

Подставляя выражения сферических функций, $Y_l^m(\theta, \varphi) = a_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$, где $a_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$

$$\text{получаем } V_{k'l'} = eE \int_0^\infty f_{n'l'}(r) r^3 f_{nl}(r) dr a_{l'm'} a_{lm} \int_0^\pi P_l^{m'}(\cos \theta) \cos \theta P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi + im\varphi} d\varphi.$$

Но последний интеграл отличен от нуля и только при $m' = m$ (см.(4.30) в предыдущей задаче). Поэтому равны нулю матричные элементы, для которых $m' \neq m$:

$$V_{13} = V_{31} = V_{14} = V_{41} = V_{23} = V_{32} = V_{24} = V_{42} = V_{34} = V_{43} = 0.$$

При $m' = m$ и $l' = l$ подынтегральная функция во втором интеграле будет нечетна и этот интеграл также зануляется. Поэтому равны нулю все диагональные матричные элементы: $V_{11} = V_{22} = V_{33} = V_{44} = 0$. Остаётся вычислить единственный ненулевой матричный элемент

$$V_{12} = V_{21} = eE \int_0^\infty f_{20}(r) r^3 f_{21}(r) dr a_{00} a_{10} \int_0^\pi \underbrace{P_0^0(\cos \theta)}_{=1} \cos \theta \underbrace{P_1^0(\cos \theta)}_{=\cos \theta} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \underbrace{e^{i0}}_{=2\pi} d\varphi.$$

Подставляя сюда множители $a_{10} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1 + 1}{4\pi} \frac{(1-0)!}{(1+0)!}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ и $a_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, а также радиальные волновые

функции, приведенные в (3.22): $f_{20}(r) = \sqrt{\frac{1}{2r_1^3}} e^{-r/2r_1} \left(1 - \frac{r}{2r_1}\right)$, $f_{21}(r) = \sqrt{\frac{1}{24r_1^3}} \frac{r}{r_1} e^{-r/2r_1}$, имеем

$$V_{12} = V_{21} = 2\pi eE \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \frac{1}{4\sqrt{3}r_1^4} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2r_1}\right) r^4 e^{-r/r_1} dr \underbrace{\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}_{=2/3} = \frac{eE}{12r_1^4} \left(\int_0^\infty r^4 e^{-r/r_1} dr - \frac{1}{2r_1} \int_0^\infty r^5 e^{-r/r_1} dr \right).$$

Оставшиеся интегралы легко вычислить методом дифференцирования по параметру $\alpha = -1/r_1$, так как

$$\int_0^\infty r^n e^{\alpha r} dr = \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty e^{\alpha r} dr = \frac{d^n}{d\alpha^n} \frac{e^{\alpha r}}{\alpha} \Big|_0^\infty = \frac{d^n}{d\alpha^n} \left(-\frac{1}{\alpha} \right). \text{ Тогда } \int_0^\infty r^4 e^{\alpha r} dr = -\frac{24}{\alpha^5} = 24r_1^5, \int_0^\infty r^5 e^{\alpha r} dr = \frac{120}{\alpha^6} = 120r_1^6$$

$$\text{и } V_{12} = V_{21} = \frac{eE}{12r_1^4} \left(24r_1^5 - \frac{120r_1^6}{2r_1} \right) = -3r_1 eE.$$

Секулярное уравнение (4.27) для нахождения поправок к вырожденному уровню энергии принимает вид

$$\det \begin{vmatrix} 0 - \Delta E & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & 0 - \Delta E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 - \Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 - \Delta E \end{vmatrix} = 0. \text{ Раскрывая определитель, получим алгебраическое уравнение}$$

$(\Delta E)^4 - (V_{12})^2 (\Delta E)^2 = 0$, корни которого $\Delta E = V_{12}, -V_{12}, 0, 0$. Из-за линейного эффекта Штарка, пропорционального величине напряженности электрического поля, происходит расщепление 4-кратно вырожденного уровня энергии (3.14) на три подуровня $E_2 = -\frac{k^2 m e^4}{8\hbar^2} + 3r_1 eE, -\frac{k^2 m e^4}{8\hbar^2} - 3r_1 eE, -\frac{k^2 m e^4}{8\hbar^2}$, где r_1 – радиус первой боровской орбиты. Частичное 2-кратное вырождение сохранилось

5. Найти разрешенные значения энергии одномерного квантового ангармонического осциллятора с по-

тенциальной энергией $U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \alpha x^3$, где α – малая константа.

Решение:

Подобная задача возникает в теории колебаний межатомной решётки. При нагревании колебания ионов становятся ангармоническими, что приводит к росту среднего расстояния между атомами и увеличению

объёма решётки.

Ангармоническую поправку $V = \alpha x^3$ можно считать малым возмущением, и для расчёта матричных элементов этого возмущения воспользоваться известными (4.22) матричными элементами координаты осциллятора. Согласно (4.18) $V_{mn} = \alpha (x^3)_{mn} = \alpha \sum_{k,l} x_{mk} x_{kl} x_{ln}$. Ненулевой, согласно (4.22), эта сумма может быть

только

$$\text{при } m = n - 3 \parallel (x^3)_{n-3n} = x_{n-3n-2} x_{n-2n-1} x_{n-1n} = \sqrt{\frac{(n-2)\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{(n-1)\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \sqrt{n(n-1)(n-2)}$$

при $m = n - 1 \parallel$

$$\begin{aligned} (x^3)_{n-1n} &= x_{n-1n-2} x_{n-2n-1} x_{n-1n} + x_{n-1n} x_{nn-1} x_{n-1n} + x_{n-1n} x_{nn+1} x_{n+1n} = \\ &= \sqrt{\frac{(n-1)\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{(n-1)\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} + \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} + \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} = 3 \left(\frac{n\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

$$\text{при } m = n + 1 \parallel (x^3)_{n+1n} = (x^3)_{nn+1} = 3 \left(\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2}$$

$$\text{при } m = n + 3 \parallel (x^3)_{n+3n} = (x^3)_{nn+3} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \sqrt{(n+3)(n+2)(n+1)}.$$

В первом порядке теории возмущений эта ангармоническая поправка вклад в энергию не даёт, т.к. $V_{nn} = 0$. А с точностью до второго порядка теории возмущений согласно (4.14) находим

$$E_n = E_{0n} + \frac{\left(\alpha (x^3)_{n-3n}\right)^2}{E_{0n} - E_{0n-3}} + \frac{\left(\alpha (x^3)_{n-1n}\right)^2}{E_{0n} - E_{0n-1}} + \frac{\left(\alpha (x^3)_{n+1n}\right)^2}{E_{0n} - E_{0n+1}} + \frac{\left(\alpha (x^3)_{n+3n}\right)^2}{E_{0n} - E_{0n+3}}, \text{ где } E_{0n} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right).$$

После подстановки вычисленных матричных элементов получим

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m^3 \omega^4} (30n^2 + 30n + 11), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

6. Параметризуя в основном состоянии атома водорода волновую функцию в виде $\psi(\alpha; r) = C e^{-\alpha r}$, где α – параметр, вычислить с помощью метода Ритца значение энергии в этом состоянии.

Решение:

$$\text{Вначале из условия нормировки находим константу } C: \int \psi^* \psi dV = |C|^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} 4\pi r^2 dr = \frac{\pi |C|^2}{\alpha^3} = 1,$$

откуда $\psi(\alpha; r) = \sqrt{\alpha^3/\pi} \cdot e^{-\alpha r}$. Далее согласно методу Ритца вычисляем функционал

$$J_1(\alpha) = \int \psi^*(\alpha; r) \hat{H} \psi(\alpha; r) 4\pi r^2 dr, \text{ где } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{ke^2}{r}.$$

После подстановки параметризованной функции, вычисления производных под знаком интеграла и вычисления интегралов получим $J_1(\alpha) = -ke^2 \alpha + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$. Условие минимума этого выражения

$$\frac{dJ_1(\alpha)}{d\alpha} = -ke^2 + \frac{\hbar^2 \alpha}{m} = 0 \text{ даёт решение } \alpha_0 = \frac{kme^2}{\hbar^2} = \frac{1}{r_1}.$$

С помощью такой параметризации удалось вариационным методом получить точную волновую функцию атома водорода в основном состоянии

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi r_1^3}} e^{-r/r_1} \quad (\text{см. 3.22}) \quad \text{и точное значение энергии } E_1 = J_1(\alpha_0) = -ke^2\alpha_0 + \frac{\hbar^2\alpha_0^2}{2m} = -\frac{k^2me^4}{2\hbar^2}.$$

Практическое занятие № 16. Задачи вычисления собственных значений и собственных функций оператора спина и оператора проекции спина для электрона и системы двух электронов. Движение релятивистской частицы с нулевым спином в электромагнитном поле. Тонкая структура.

С помощью матриц Паули уравнение Клейна-Гордона-Фока (5.2) для свободных частиц со спином 1/2 можно линеаризовать, если учесть, что для этих матриц выполняются соотношения

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_0^2 = I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad \text{при } i, j = 1, 2, 3 \quad (5.20)$$

С помощью этих соотношений уравнение (5.2) приводят к виду

$$\left(\frac{\hbar^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + m^2 c^2 \right) \begin{pmatrix} \Psi_{+1/2} \\ \Psi_{-1/2} \end{pmatrix} = \hbar^2 \left(\sigma_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \sigma_2^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \sigma_3^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \begin{pmatrix} \Psi_{+1/2} \\ \Psi_{-1/2} \end{pmatrix} = -\hbar^2 \left(i\sigma_1 \frac{\partial}{\partial x} + i\sigma_2 \frac{\partial}{\partial y} + i\sigma_3 \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \begin{pmatrix} \Psi_{+1/2} \\ \Psi_{-1/2} \end{pmatrix},$$

откуда

$$\left(mc - i\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \left(mc + i\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi = -\hbar^2 (i\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla})^2 \Psi. \quad (5.21)$$

Если ввести дополнительный двухкомпонентный спинор $\Psi' = \begin{pmatrix} \Psi'_{+1/2} \\ \Psi'_{-1/2} \end{pmatrix}$, удовлетворяющий уравнению

$$\left(i\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} + mc \right) \Psi = i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \Psi', \quad (5.22)$$

то из (5.21) следует, что

$$\left(i\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - mc \right) \Psi' = i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \Psi. \quad (5.23)$$

Уравнения (5.22) и (5.23) линейны по производным и их объединяют в одно матричное уравнение

$$\begin{pmatrix} i\frac{\hbar}{c} \sigma_0 \frac{\partial}{\partial t} - mc \cdot I & -i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \\ i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} & i\frac{\hbar}{c} \sigma_0 \frac{\partial}{\partial t} - mc \cdot I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi' \\ \Psi \end{pmatrix} = 0. \quad (5.24)$$

Запись такого линеаризованного уравнения упрощают, вводя 4-рядные матрицы Дирака:

$$\gamma_0 \equiv \gamma_{ct} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}, \quad \gamma_1 \equiv \gamma_x = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ -\sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_2 \equiv \gamma_y = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ -\sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_3 \equiv \gamma_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ -\sigma_3 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

С помощью таких матриц уравнение (5.24) для **свободной** релятивистской частицы со спином 1/2, называемое уравнением Дирака, запишется в форме

$$\left(i\hbar \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} - mc \right) \chi = 0 \quad \text{или} \quad \left(\hat{p}^\mu \gamma_\mu - mc \right) \chi = \left(i\hbar \gamma_0 \frac{\partial}{\partial ct} - i\hbar \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} - mc \right) \chi = 0, \quad (5.26)$$

где $\chi = \begin{pmatrix} \Psi' \\ \Psi \end{pmatrix}$ - четырехкомпонентный столбец (биспинор Дирака).

Умножим уравнение (5.26) (это 4-компонентный столбец) слева на матрицу γ_0 и учтем, что произведение $\gamma_0 \gamma_0 = I$ (единичная матрица). Тогда уравнение (5.26) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi = \left(mc^2 \gamma_0 + i\hbar c \gamma_0 \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} \right) \chi. \quad (5.27)$$

Такое уравнение называют гамильтоновой формой уравнения Дирака, и оно аналогично волновому уравнению Шредингера (2.3) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi = \hat{E} \chi = \hat{H} \chi$. Получили оператор Гамильтона или оператор энергии **свободной частицы со спином 1/2** (электрона):

$$\hat{H} = mc^2\gamma_0 + i\hbar c\gamma_0\vec{\gamma}\cdot\vec{\nabla} = mc^2\gamma_0 - c\gamma_0\vec{\gamma}\cdot\hat{\vec{p}}. \quad (5.28)$$

Задачи:

1. Определить собственные значения и собственные функции оператора проекции спина на ось y .

Решение:

Согласно (5.19) решение уравнения квантования оператора \hat{S}_y ищем в виде столбца из двух постоянных чисел: $\hat{S}_y \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = S_y \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ получая систему $\begin{cases} -i\hbar\beta/2 = S_y\alpha, \\ i\hbar\alpha/2 = S_y\beta, \end{cases}$ откуда $S_y = \pm \frac{\hbar}{2}$. Для верхнего знака находим $\beta = i\alpha$, для нижнего - $\beta = -i\alpha$. Т.е. две собственные функции оператора \hat{S}_y имеют вид $\psi = \begin{pmatrix} \alpha \\ \pm i\alpha \end{pmatrix}$. Зависимости от координат здесь нет и интегрировать в условии нормировки не надо. Но транспонирование этой функции, чтобы превратить столбец в строку, обязательно, т.е. в условии нормировки волновых функций для частиц со спином следует брать не комплексно сопряженные, а эрмитово-сопряженные функции: $\psi^+\psi = (\alpha^* \mp i\alpha^*) \begin{pmatrix} \alpha \\ \pm i\alpha \end{pmatrix} = \alpha^* \alpha (1 - i^2) = 2|\alpha|^2 = 1$, т.е. $\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Таким образом, нормированные собственные функции оператора \hat{S}_y имеют вид $\psi_{S_y=\pm\hbar/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$.

2. Спиновая функция электрона имеет вид $\psi_s = C \begin{pmatrix} 4i \\ 3 \end{pmatrix}$. Найти вероятность нахождения электрона в состоянии с проекцией спина $S_z = \hbar/2$.

Решение:

Вначале находим константу C из условия ортонормировки $\psi_s^+\psi_s = C^*C(-4i \ 3) \begin{pmatrix} 4i \\ 3 \end{pmatrix} = |C|^2(16+9) = 1$, откуда $C = \frac{1}{5}$. Собственные функции двух возможных состояний проекции спина на ось z $\psi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\psi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Поэтому из принципа суперпозиции $\psi_s = \frac{1}{5} \begin{pmatrix} 4i \\ 3 \end{pmatrix} = c_1\psi_{1/2} + c_2\psi_{-1/2} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$. Искомая вероятность $\mathcal{P}_{S_z=\hbar/2} = |c_1|^2 = 16/25$ или 64%.

3. Найти волновые функции системы из двух частиц со спином $1/2$, которые являются собственными функциями операторов квадрата суммарного спина и проекции суммарного спина на ось z .

Решение:

Собственными функциями операторов $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$ и $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ будет линейная комбинация из произведений спиновых функций каждой из частиц:

$$\psi_s = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 + \gamma \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 + \delta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2,$$

где индекс 1 или 2 у столбца показывает, какой из операторов проекции спина действует на данную функцию. Здесь коэффициенты α, β, γ и δ - коэффициенты Клебша-Гордона в соотношении (5.11).

$$\text{Согласно (5.19) } \hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_2 + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_2.$$

Легко увидеть, перемножением матриц на соответствующие столбцы, что

$$\begin{aligned}\hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix}_2 = 0, \quad \hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 = 0, \\ \hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 &= \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, \quad \hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2.\end{aligned}$$

Т.е. оператор $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ имеет три собственные функции

$$\Psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, \quad \Psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 \quad \text{и} \quad \Psi_0 = \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 + \gamma \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2,$$

для которых $\hat{S}_z \Psi_{\pm} = \pm \hbar/2 \cdot \Psi_{\pm}$, $\hat{S}_z \Psi_0 = 0 \cdot \Psi_0$.

Подействуем теперь на эти функции оператором

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) = \\ &= \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_2 + \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_2 + 2\frac{\hbar^2}{4} \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_2 \right)\end{aligned}$$

Перемножая матрицы и столбцы с соответствующими индексами, находим $\hat{S}^2 \Psi_{\pm} = 2\hbar^2 \cdot \Psi_{\pm}$,

$$\hat{S}^2 \Psi_0 = \hat{S}^2 \left(\beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 + \gamma \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 \right) = \hbar^2 \left(\beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 + \gamma \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 \right) + \hbar^2 \left(\beta \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 + \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \right).$$

Видно, что функция Ψ_0 будет собственной функцией оператора \hat{S}^2 в двух случаях – когда $\gamma = \beta$ или $\gamma = -\beta$. Условие нормировки $\Psi_0^+ \Psi_0 = 1$ при этом даёт $\gamma = \beta = 1/\sqrt{2}$.

Таким образом, получили собственные функции оператора спина системы, например, из двух электронов. Они образуют или триплет, соответствующий спиновому числу $s = 1$,

$$\Psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2, \quad \Psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2, \quad \Psi_{01} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \right),$$

где $\hat{S}^2 (\Psi_{\pm}, \Psi_{01}) = 2\hbar^2 \cdot (\Psi_{\pm}, \Psi_{01})$, $\hat{S}_z \Psi_{\pm} = \pm \hbar/2 \cdot \Psi_{\pm}$, $\hat{S}_z \Psi_{01} = 0 \cdot \Psi_{01}$,

или синглет, соответствующий спиновому числу $s = 0$,

$$\Psi_{02} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \right), \quad \text{где} \quad \hat{S}^2 \Psi_{02} = 0 \cdot \Psi_{02}, \quad \hat{S}_z \Psi_{02} = 0 \cdot \Psi_{02}.$$

4. Показать, что оператор Гамильтона (5.28) не коммутирует ни с оператором орбитального момента импульса, ни с оператором спина электрона, но коммутирует с оператором полного момента \mathbf{J} .

Решение:

С учетом полученного ранее коммутационного соотношения $[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_k$ и постоянства матриц γ_0 и $\vec{\gamma}$ в выражении (5.28), находим, например, что

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = -c\gamma_0\gamma_x [\hat{L}_z, \hat{p}_x] - c\gamma_0\gamma_y [\hat{L}_z, \hat{p}_y] - c\gamma_0\gamma_z [\hat{L}_z, \hat{p}_z] = -i\hbar c\gamma_0 (\gamma_x \hat{p}_y - \gamma_y \hat{p}_x) \neq 0.$$

$\begin{matrix} = i\hbar \hat{p}_y & = -i\hbar \hat{p}_x & = 0 \end{matrix}$

Чтобы найти коммутатор $[\hat{S}_z, \hat{H}]$, подставим в (5.28) матрицы (5.25) и перемножим их, получая

$$[\hat{S}_z, \hat{H}] = \left[\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}, mc^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ -\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} \right] = \dots = -\frac{c\hbar}{2} \vec{p} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \vec{\sigma} - \vec{\sigma} \sigma_3 \\ \sigma_3 \vec{\sigma} - \vec{\sigma} \sigma_3 & 0 \end{pmatrix}.$$

Но для матриц Паули (5.18) легко проверить коммутационное соотношение $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk} \sigma_k$. И по-

$$\text{этому } [\hat{S}_z, \hat{H}] = -\frac{c\hbar}{2} \vec{p} \left(2ip_x \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix} - 2ip_y \begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix} \right) = -i\hbar c \gamma_0 (\gamma_y \hat{p}_x - \gamma_x \hat{p}_y) \neq 0.$$

$\quad \quad \quad = \gamma_0 \gamma_y \quad \quad \quad = \gamma_0 \gamma_x$

Как видно из полученных соотношений в случае учета спина с оператором Гамильтона будет коммутировать оператор полного момента $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$: $[\hat{J}_z, \hat{H}] = [\hat{L}_z + \hat{S}_z, \hat{H}] = 0$ (аналогично $[\hat{J}^2, \hat{H}] = 0$).

Собственные значения (5.16) именно этого оператора можно определить одновременно с разрешенными значениями энергии.

5. Определить разрешенные уровни энергии в одноэлектронном атоме, считая, что электрон является релятивистской частицей, но без учета его спина.

Решение:

Такая задача справедлива для адронного атома, когда бесспиновая частица с зарядом $q = \pm e$, например π^\pm – мезон движется в поле ядра с потенциалом $q\phi = \pm kZe^2/r$, $\vec{A} = 0$ (влиянием магнитного поля пренебрегаем). Уравнение (5.8), описывающее движение такой частицы (электрона) имеет вид

$$\left(E + \frac{kZe^2}{r} \right)^2 \psi + \hbar^2 c^2 \Delta \psi - m^2 c^4 \psi = 0.$$

Как и в любой центральной задаче, $\Delta \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2 \psi}{\hbar^2 r^2}$, а решение ищем в виде

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{R(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi). \text{ После подстановки с учетом } \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d(R/r)}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 R}{dr^2} \text{ и } \hat{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m$$

получим уравнение для определения радиальной функции

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \left(-\frac{m^2 c^4 - E^2}{c^2 \hbar^2} + \frac{2kZe^2 E}{c^2 \hbar^2 r} - \frac{l(l+1) - k^2 Z^2 e^4 / c^2 \hbar^2}{r^2} \right) R = 0$$

Упростим запись этого уравнения, вводя следующие параметры:

$$\alpha = \frac{ke^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,15} \text{ (постоянная тонкой структуры); } \eta = \frac{2Z\alpha E}{c\hbar}, \quad \kappa^2 = \frac{m^2 c^4 - E^2}{c^2 \hbar^2}, \quad p(p+1) = l(l+1) - Z^2 \alpha^2$$

Тогда уравнение примет вид $\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{\kappa}{r} R - \frac{p(p+1)}{r^2} R - \kappa^2 R = 0$, аналогичный уравнению (3.8) для нерелятивистского электрона в одноэлектронном атоме.

Как и при решении (3.8) ищем решение нового уравнения в виде (3.9): $R(r) = e^{-\kappa r} r^{p+1} g(r)$. После подстановки, вычисления производных и замене переменной $x = 2\kappa r$, $r d^2/dr^2 = 2\kappa x d^2/dx^2$, получим вырожденное гипергеометрическое уравнение Куммера, которое получали ранее в (3.17):

$$x \frac{d^2 g}{dx^2} + (2p+2-x) \frac{dg}{dx} - \left(p+1 - \frac{\eta}{2\kappa} \right) g = 0.$$

Т.е. волновая функция, описывающая релятивистский электрон в атоме, имеет тот же вид (3.19) что и в случае нерелятивистского электрона: $\psi(r, \theta, \phi) = A e^{-\kappa r} r^p F\left(p+1 - \frac{\eta}{2\kappa}; 2p+2; 2\kappa r\right) Y_l^m(\theta, \phi)$.

Отличие в том, что вместо целого орбитального квантового числа l появился параметр p , который можно найти, решая квадратное уравнение $p^2 + p - l(l+1) + Z^2 \alpha^2 = 0$, откуда $p = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2 \alpha^2}$.

Но функция Куммера (3.21) должна быть конечна, чтобы не возникла бесконечность $\psi \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow \infty$. Поэтому,

как и для нерелятивистского электрона, должно выполняться равенство $p + 1 - \frac{\eta}{2\kappa} = -n_r = 0, -1, -2, \dots$

(радиальное квантовое число). Подставляя сюда p , получаем уравнение $\frac{\eta}{2\kappa} = n_r + \frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}$, позволяющее вычислить разрешенные значения энергии.

Из отношения введенных выше параметров $\frac{\eta}{2\kappa} = \frac{Z\alpha E}{\sqrt{m^2 c^4 - E^2}}$ находим $E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + Z^2\alpha^2 / \left(\frac{\eta}{2\kappa}\right)^2}}$.

Знак этой энергии положителен, так как в неё входит огромная энергия покоя mc^2 . Такой же знак “+” надо оставить в выражении для $\eta/2\kappa$, которое для лёгких ядер раскладываем в ряд по малому параметру $Z^2\alpha^2 \ll 1$ (для железа, например, $Z=26$ и $Z^2\alpha^2 = 0,036$). Тогда

$$\frac{\eta}{2\kappa} = n_r + \frac{1}{2} + \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(1 - \frac{Z^2\alpha^2}{(l+1/2)^2}\right)^{1/2} \approx n_r + l + 1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\alpha^2}{(l+1/2)} + O(Z^4\alpha^4) = n - \frac{Z^2\alpha^2}{2l+1} + O(Z^4\alpha^4), \text{ где}$$

$n = n_r + l + 1$ - главное квантовое число.

Если подставить это разложение в полученное выражение для энергии, то его также можно разложить в ряд по малому параметру $Z^2\alpha^2$ с точностью до слагаемых порядка $Z^4\alpha^4$, если воспользоваться формулой $(1 + \epsilon)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}\epsilon + \frac{3}{8}\epsilon^2 + O(\epsilon^3)$:

$$E = mc^2 \left(1 + \frac{Z^2\alpha^2}{\left(n - Z^2\alpha^2/(2l+1)\right)^2}\right)^{-1/2} \approx mc^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Z^2\alpha^2}{n^2 \left(1 - Z^2\alpha^2/n(2l+1)\right)^2} + \frac{3}{8} \left(\frac{Z^2\alpha^2}{n^2 \left(1 - Z^2\alpha^2/n(2l+1)\right)^2}\right)^2 + \dots\right)$$

или
$$E_n = mc^2 - \frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2} + \frac{mc^2 Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2l+1}\right) + O(Z^6 \alpha^6). \quad (5.29)$$

Здесь первое слагаемое – энергия покоя электрона, второе слагаемое, если подставить постоянную тонкой структуры $\alpha = \frac{ke^2}{\hbar c}$, даёт такое же выражение (3.14) энергии $E_n = -\frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2} = -\frac{k^2 me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$, которое было получено при решении нерелятивистского уравнения Шрёдингера, хотя, как видим, решать надо совсем не похожее на него уравнение (5.8) полученное из релятивистского уравнения Клейна-Гордона.

Последнее слагаемое $E_{nl}^{\text{тс}} = \frac{mc^2 Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2l+1}\right)$ называется тонкой структурой энергетических уровней. Это релятивистский эффект, приводящий к расщеплению вырожденных уровней энергии (3.14) по квантовому числу l , т.е. к снятию вырождения. Этот эффект мал, но существенен при рассмотрении спектров атомов.

6. Определить ширину тонкой структуры для электрона, находящегося в оболочке с главным квантовым числом n . Оценить величину расщепления уровня E_n .

Решение:

Так как $l = 0, 1, \dots, n-1$, то ширина тонкой структуры, т.е. разность максимальной и минимальной величины энергии

$$\Delta E_n^{\text{тс}} = E_{nl=n-1}^{\text{тс}} - E_{nl=0}^{\text{тс}} = \frac{mc^2 Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2(n-1)+1} - \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2 \cdot 0 + 1}\right)\right) = \frac{mc^2 Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(n - \frac{n}{2n-1}\right) = \frac{2mc^2 Z^4 \alpha^4 (n-1)}{n^3 (2n-1)}$$

Относительная величина расщепления $\frac{\Delta E_n^{\text{тс}}}{|E_n|} = \frac{2mc^2 Z^4 \alpha^4 (n-1)}{n^3 (2n-1)} \bigg/ \frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2} = \frac{4Z^2 \alpha^2 (n-1)}{n(2n-1)} = 3,55 \cdot 10^{-5}$ при $Z = 1, n = 2$ и уменьшается с ростом квантового числа n .

Практическое занятие № 17. Движение релятивистской частицы с полуцелым спином в электромагнитном поле. Спиновый магнитный момент. Задача квантования водородоподобного атома с учетом релятивистских поправок и спина электрона. Оператор спин-орбитального взаимодействия и его собственные значения.

Рассмотрим теперь движение во внешнем электромагнитном поле релятивистской частицы со спином $1/2$ (электрона). Для этого надо в уравнения (5.24) или (5.26) подставить оператор 4-импульса из выражений (5.6). Сразу рассматриваем случай движения в стационарном поле. Тогда

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{r}), \quad \Psi'(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi'(\vec{r}), \quad (5.30)$$

и после подстановки и вычитания постоянной энергии покоя mc^2 , получим систему из двух уравнений для основного и дополнительного спиноров:

$$(E' - q\phi) \psi'(\vec{r}) = c \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}) \psi(\vec{r}), \quad (5.31)$$

$$(E' - q\phi + 2mc^2) \psi(\vec{r}) = c \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}) \psi'(\vec{r}). \quad (5.32)$$

Здесь ϕ – потенциал электрического поля, \vec{A} – вектор-потенциал, задающий индукцию магнитного поля $\vec{B} = \text{rot } \vec{A} = [\vec{\nabla}, \vec{A}]$, а $E' = E - mc^2 \ll mc^2$.

Задачи:

1. Определить выражение для оператора спинового магнитного момента и найти его собственные значения.

Решение:

В нерелятивистском приближении в левой части уравнения (5.32) можно пренебречь малой величиной $E' - q\phi$ по сравнению с $2mc^2$ и подставить полученную функцию $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{2mc} \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}) \psi'(\vec{r})$ в

уравнение (5.31):
$$E' \psi'(\vec{r}) = \left(q\phi + \frac{c}{2mc} \left(\vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}) \right)^2 \right) \psi'(\vec{r}).$$

Подставляя матрицы Паули (5.18), находим следующее соотношение для любых двух векторов \vec{A} и \vec{B} :

$$\begin{aligned} (\vec{\sigma} \vec{A})(\vec{\sigma} \vec{B}) &= \begin{pmatrix} A_z & A_x - iA_y \\ A_x + iA_y & -A_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix} = (\text{перемножаем матрицы}) \\ &= \begin{pmatrix} A_z B_z + A_x B_x + A_y B_y + iA_x B_y - iA_y B_x & A_z B_x - A_x B_z + iA_y B_z - iA_z B_y \\ A_x B_z - A_z B_x + iA_y B_z - iA_z B_y & A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z + iA_y B_x - iA_x B_y \end{pmatrix} = \\ &= \vec{A} \vec{B} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + i(A_x B_y - A_y B_x) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + i(A_y B_z - A_z B_y) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + i(A_z B_x - A_x B_z) \cdot \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \vec{A} \vec{B} \cdot I + i\vec{\sigma} \cdot [\vec{A}, \vec{B}] \end{aligned}$$

С учетом этого соотношения приведенное выше уравнение запишется как

$$E' \psi'(\vec{r}) = \left(q\phi + \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})^2 + \frac{i}{2m} \vec{\sigma} \cdot [-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}, -i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}] \right) \psi'(\vec{r}).$$

Преобразуем векторное произведение в этом выражении:

$$[-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}, -i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A}] \psi' = \underset{=0}{[-i\hbar \vec{\nabla}, -i\hbar \vec{\nabla}] \psi'} + \underset{=0}{[-q\vec{A}, -q\vec{A}] \psi'} + i\hbar q [\vec{\nabla}, \vec{A} \psi'] + i\hbar q [\vec{A}, \vec{\nabla} \psi'] = i\hbar q [\vec{\nabla}, \vec{A}] \cdot \psi' = i\hbar q \vec{B} \cdot \psi'$$

как собственные значения энергии должны удовлетворять уравнению квантования $\hat{H} \psi' = E' \psi'$, полу-

чили выражение оператора Гамильтона для нерелятивистской частицы со спином $1/2$ во внешнем электромагнитном поле:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 + q\varphi - \frac{\hbar q}{2m} \vec{\sigma} \vec{B}. \quad (5.33)$$

В классической электродинамике энергия взаимодействия магнитного момента частицы с индукцией внешнего магнитного поля $E = -\vec{p}_m \vec{B}$. Поэтому последнее слагаемое в (5.33) означает, что частица со спином $1/2$ обладает собственным (спиновым) магнитным моментом, оператор которого пропорционален оператору спина

$$\hat{p}_{ms} = \frac{\hbar q}{2m} \vec{\sigma} = \mu_B \vec{\sigma} = \frac{q}{m} \hat{S}, \quad (5.34)$$

и квантуется вместе с оператором спина (5.14). Для электрона

$$\hat{p}_{ms}^2 \psi_s = 3\mu_B^2 \psi_s, \quad \hat{p}_{msz} \psi_s = \pm \mu_B \psi_s, \quad \text{где } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} - \text{магнетон Бора.} \quad (5.35)$$

2. Найти поправки к энергии электрона в одноэлектронном атоме (тонкую структуру), считая электрон релятивистской частицей и учитывая его спин.

Решение:

На электрон действует электрическое поле ядра с потенциалом $q\varphi = -kZe^2/r$. Магнитное поле отсутствует, $\vec{A} = 0$. Из уравнения (5.32) выразим спинорную волновую функцию ψ , запишем её с точностью до малых слагаемых порядка $1/c^2$,

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{2mc} \left(1 + \frac{E' - q\varphi}{2mc^2} \right)^{-1} \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla}) \psi'(\vec{r}) = \frac{1}{2mc} \left(1 - \frac{E' - q\varphi}{2mc^2} + \dots \right) \vec{\sigma} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla}) \psi'(\vec{r}),$$

и подставим в уравнение (5.31):

$$\begin{aligned} (E' - q\varphi) \psi'(\vec{r}) &= \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}) \left(1 - \frac{E' - q\varphi}{2mc^2} + \dots \right) (-i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}) \psi'(\vec{r}) = (\text{первый оператор } \vec{\nabla} \text{ действует на } \varphi) \\ &= \frac{1}{2m} \left(1 - \frac{E'}{2mc^2} \right) (-i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla})^2 \psi'(\vec{r}) - \frac{i\hbar q}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \varphi) (-i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}) \psi'(\vec{r}) + \frac{q\varphi}{4m^2 c^2} (-i\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla})^2 \psi'(\vec{r}). \end{aligned}$$

Используем соотношение $(\vec{\sigma} \vec{A})(\vec{\sigma} \vec{B}) = \vec{A} \vec{B} \cdot \vec{I} + i\vec{\sigma} \cdot [\vec{A}, \vec{B}]$, полученное в предыдущем задании и собираем слагаемые с E' в левой части:

$$E' \left(1 - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 \right) \psi'(\vec{r}) = \left(q\varphi - \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{\hbar^2 q\varphi}{4m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 - \frac{\hbar^2 q}{4m^2 c^2} (\vec{\nabla} \varphi) \cdot \vec{\nabla} - \frac{i\hbar^2 q}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} \varphi, \vec{\nabla}] \right) \psi'(\vec{r}).$$

Необходимо получить уравнение квантования оператора энергии $\hat{H}\psi' = E'\psi'$. Поэтому чтобы избавиться от лишнего сомножителя в левой части, подействуем на обе части записанного уравнения дифференциальным оператором $\left(1 + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 \right)$ и пренебрежём малыми высшего порядка $1/c^4$:

$$E' \left(1 + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 \right) \left(1 - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \vec{\nabla}^2 \right) \psi'(\vec{r}) = E' \left(1 - \frac{\hbar^4}{16m^4 c^4} \vec{\nabla}^4 \right) \psi'(\vec{r}) \approx E' \psi'(\vec{r}). \text{ После всех промежуточных преобразований приходим к следующему уравнению:}$$

$$E' \psi'(\vec{r}) = (\hat{H}_0 + \hat{V}_p + \hat{V}_{co}) \psi'(\vec{r}),$$

где $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{kZe^2}{r}$ - оператор Гамильтона нерелятивистской задачи, которую мы решали раньше,

а $\hat{V}_p + \hat{V}_{co}$ - оператор возмущений, вызванный релятивистскими поправками. Возмущение

$$\hat{V}_p = -\frac{\hbar^4}{8m^3 c^2} \vec{\nabla}^4 + \frac{\hbar^2 q}{4m^2 c^2} (\vec{\nabla}^2 \varphi) + \frac{\hbar^2 q}{4m^2 c^2} (\vec{\nabla} \varphi) \cdot \vec{\nabla} \quad \text{не столь существенно, поскольку вызывает сдвиг всех}$$

уровней энергии на одинаковую малую величину. Оператор $\hat{V}_{co} = -\frac{i\hbar^2 q}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla}\phi, \vec{\nabla}]$ (5.36)

называется оператором спин-орбитального взаимодействия. Это возмущение вызывает расщепление уровней энергии, соответствующих оператору \hat{H}_0 и снятие вырождения.

Вычислив диагональные матричные элементы, получаем поправки к уровням энергии в первом порядке теории возмущений $E_n^{(1)} = \int \psi'^+ (\vec{r}) (\hat{V}_p + \hat{V}_{co}) \psi' (\vec{r}) d^3r = E_{nl}^{TC} = \frac{Z^4 \alpha^4 m c^2}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2j+1} \right)$. (5.37) Эта релятивистская поправка называется тонкой структурой. Сравните результат (5.37) с выражением (5.29), когда не учитывался спин электрона. Как отмечалось ранее, одновременно с энергией при учете спина можно определить только полный момент (5.15). Учет спина приводит к замене квантовых чисел орбитального момента импульса на квантовые числа j полного момента (5.16).

3. Вычислить собственные значения оператора спин-орбитального взаимодействия и оценить величину поправки к уровням энергии, вызванную спин-орбитальным взаимодействием.

Решение:

В случае кулоновского центрального взаимодействия, например, в одноэлектронном атоме (ионе) $\vec{\nabla}\phi(r) = \vec{\nabla} \left(\frac{kZe}{r} \right) = kZe \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) = -kZe \frac{\vec{r}}{r^3}$. Оператор спин-орбитального взаимодействия (5.36) для электрона с зарядом $q = -e$ можно записать выразить в виде произведения операторов спина и орбитального момента импульса:

$$\hat{V}_{co} = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2 r^3} \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}] = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}.$$

Согласно векторной модели сложения моментов, волновая функция должна быть собственной функцией операторов \hat{L}^2 , \hat{S}^2 и $\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$. Отсюда $\hat{S} \cdot \hat{L} = (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)/2$ и согласно (5.13), (5.14) и (5.16) $\hat{V}_{co} \psi_s = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2 r^3} \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \psi_s = \frac{kZe^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 r^3} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right)$.

Практическое занятие № 18. Микрочастица и атом во внешнем магнитном поле. Фактор Ланде. Нормальный и аномальный эффект Зеемана. Эффект Пашена-Бака.

Рассмотрим движение заряженной микрочастицы во внешнем магнитном поле.

Задачи:

1. Определить разрешенные значения энергии свободного электрона, движущегося в магнитном поле с индукцией \vec{B} , направленной вдоль оси z .

Решение:

Оператор энергии такой частицы получен в (5.33): $\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})^2 - \frac{\hbar q}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$, где $q = -e$, $\phi = 0$ (электрическое поле отсутствует). Вектор-потенциал, задающий постоянное магнитное поле, за-

пишем в виде $A_x = A_z = 0$, $A_y = xB$. Тогда $\text{rot } \vec{A} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{pmatrix} = \vec{k}B$ (индукция поля направлена вдоль z)

Уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ будет $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} + eBx \right)^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{e}{m} B \hat{S}_z \psi = E\psi$.

Решение этого дифференциального уравнения, коэффициенты которого не зависят от координат y и z ,

ищем в виде $\psi(x, y, z) = e^{i\alpha y} e^{i\beta z} f(x)$, а также учитываем наличие спина, $\hat{S}_z \psi = \pm (\hbar/2) \psi$. После подстановки, вычисления производных и сокращения экспонент, приходим к уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{2m} (qBx + \alpha \hbar)^2 f = \left(E - \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m} \pm \frac{q\hbar B}{2m} \right) f, \text{ которое после замены переменной } x' = x + \frac{\alpha \hbar}{qB} \text{ и}$$

переобозначения $\omega = \frac{qB}{m}$, $E' = E - \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m} \pm \frac{q\hbar B}{2m}$ превращается в уравнение Шрёдингера для одномерного

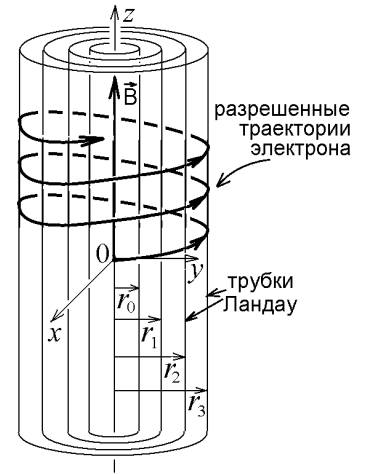
квантового гармонического осциллятора $\frac{d^2 f}{dx'^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E' - \frac{m\omega^2 x'^2}{2} \right) f = 0$, спектр разрешенных значений

энергий которого известен: $E'_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Свободная частица со спином 1/2, движущаяся в постоянном

внешнем магнитном поле может иметь величины энергии $E_n = \hbar \sqrt{\frac{qB}{m}} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m} \mp \frac{q\hbar B}{2m}$.

Второе слагаемое в этом выражении соответствует кинетической энергии поступательного движения вдоль направления магнитного поля, которое может происходить с любой скоростью $v_z = \hbar\beta/m$. А движение в направлении, перпендикулярном к магнитному полю квантуется: частица может вращаться с циклотронной частотой $\omega = qB/m$ только по орбитам разрешенного радиуса, которые образуют трубки Ландау. Радиусы орбит определяются условиями

$$E_n = \frac{\vec{p}_{\perp n}^2}{2m} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ и } r_n = \frac{p_{\perp n}}{eB} = \sqrt{\frac{\hbar}{qB}} (2n+1); \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



2. Одноэлектронный атом помещен во внешнее постоянное магнитное поле с индукцией B , направленной вдоль оси z . Определить расщепление уровней энергии атома в таком поле.

Решение:

Считая электрон нерелятивистской частицей, подставим в оператор Гамильтона (5.33) выражение

для вектор-потенциала в виде $\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{B}, \vec{r}]$, что даёт $\text{rot } \vec{A} = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\vec{B} \text{ div } \vec{r}}_{=3} - \underbrace{\vec{r} \text{ div } \vec{B}}_{=0} + \underbrace{(\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}}_{=0} - \underbrace{(\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{r}}_{=\vec{B}} \right) = \vec{B}$:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{2} [\vec{B}, \vec{r}] \right)^2 - \frac{kZe^2}{r} + \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \vec{B} = \frac{(-i\hbar \vec{\nabla})^2}{2m} - \frac{kZe^2}{r} - \frac{i\hbar e}{2m} [\vec{B}, \vec{r}] \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8m} [\vec{B}, \vec{r}]^2 + \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \vec{B}.$$

Квадратичным по B слагаемым в этом выражении можно пренебречь, если $\left| \frac{e^2}{8m} [\vec{B}, \vec{r}]^2 \right| \ll \left| \frac{e\hbar}{2m} \vec{\sigma} \vec{B} \right|$

или $B \ll \frac{4\hbar}{er^2} \approx \frac{4 \cdot 1,055 \cdot 10^{-34}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-20}} \approx 2,6 \cdot 10^5$ Тл, что оправдано. Совершив циклическую перестановку век-

торов в смешанном произведении $-i\hbar [\vec{B}, \vec{r}] \cdot \vec{\nabla} = \vec{B} \cdot [\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}] = \vec{B} \cdot [\hat{r}, \hat{p}] = \vec{B} \cdot \hat{L}$ и подставив оператор

спина $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, приходим к выражению $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{kZe^2}{r} + \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})$.

Первые два слагаемых являются оператором Гамильтона \hat{H}_0 невозмущенной задачи (одноэлектронный атом без учета магнитного поля). Последнее слагаемое – оператор возмущения (оператор взаимодействия суммарного магнитного момента электрона с внешним магнитным полем)

$$\hat{V} = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S}) = -\hat{p}_m \cdot \vec{B} = -(\hat{p}_{\text{м орб}} + \hat{p}_{\text{м спин}}) \cdot \vec{B}.$$

Заметим, однако, что собственные волновые функции оператора \hat{H}_0 должны быть собственными функциями оператора полного момента $\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$, но не являются собственными функциями оператора

$\hat{L} + 2\hat{S} = \hat{J} + \hat{S}$. Поэтому запишем оператор \hat{V} , вводя оператор \hat{J}^{-2} , обратный к оператору $\hat{J}^2 = \hat{J} \cdot \hat{J}$:

$$\hat{V} = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\hat{J} + \hat{S}) = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \hat{J}^{-2} \hat{J}^2 (\hat{J} + \hat{S}) = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \hat{J}^{-2} \hat{J} (\hat{J}^2 + \hat{J} \cdot \hat{S}).$$

Из соотношения $\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{S})^2 = \hat{J}^2 + \hat{S}^2 - 2\hat{J} \cdot \hat{S}$ находим $\hat{J} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2)$. Это оператор, комму-

тирующий с оператором \hat{J} , т.е. $\hat{V} = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot \hat{J}^{-2} \left(\hat{J}^2 + \frac{1}{2}(\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2) \right) \hat{J} = \frac{eB}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \hat{J}^{-2} (\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2) \right) \hat{J}_z$,

т.к. $\vec{B} \uparrow \uparrow z$. Эта запись, используя уравнения $\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 j(j+1) \psi$, $\hat{L}^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi$, $\hat{S}^2 \psi = \hbar^2 s(s+1) \psi$, позволяет найти диагональные матричные элементы оператора возмущений, т.е. поправки к уровням энергии в первом порядке теории возмущений $E^{(1)} = \int \psi^\dagger \hat{V} \psi d^3r$.

Учтем также, что собственные значения любого обратного оператора \hat{f}^{-1} будут обратными величинами собственных значений оператора \hat{f} : $1 \cdot \psi = \hat{f}^{-1} \hat{f} \psi = \hat{f}^{-1} f \psi$, откуда $\hat{f}^{-1} \psi = (1/f) \psi$, т.е.

$$\hat{J}^{-2} \psi = (\hbar^2 j(j+1))^{-1} \psi. \text{ Тогда } E^{(1)} = \int \psi^\dagger \frac{eB}{2m} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \right) \hbar m_j \psi d^3r = \frac{eB}{2m} g \hbar m_j, \text{ где}$$

множитель $g = 1 + \frac{1}{2} \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)}$ называется фактором Ланде.

Для электрона $s=1/2$, а расщепление уровней энергии происходит по квантовому числу

$$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j, \text{ где } j = l \pm 1/2. \text{ Такое расщепление называется } \underline{\text{аномальным эффектом Зеемана}} -$$

интервалы между расщепленными уровнями энергии зависят от величин квантовых чисел j и l . Если спин не учитывать, принять $s=0$, то $j=l$, то $g=1$ и расщепление энергетических уровней эквидистантно (нормальный эффект Зеемана).

3. Построить диаграмму расщепленных под действием слабого и сильного внешнего магнитного поля энергетических уровней для электрона из оболочки с главным квантовым числом $n=3$.

Решение:

Сначала вычисляем величины фактора Ланде для электрона, находящегося в разных подоболочках атома с учетом расщепления в тонкую структуру:

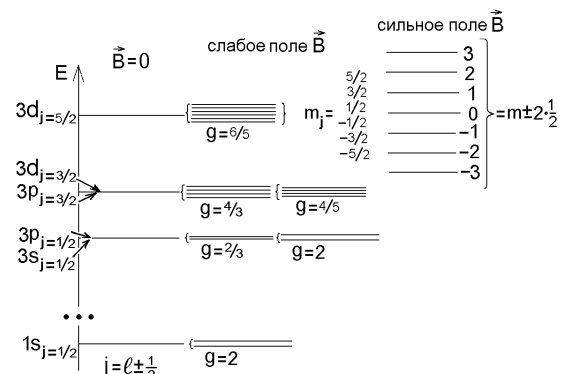
Электронный терм	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$
Квантовые числа	$l=0$ $j=1/2$	$l=0$ $j=1/2$	$l=1$ $j=1/2$	$l=1$ $j=3/2$	$l=0$ $j=1/2$	$l=1$ $j=1/2$	$l=1$ $j=3/2$	$l=2$ $j=3/2$	$l=2$ $j=5/2$
Фактор Ланде g	2	2	2/3	4/3	2	2/3	4/3	4/5	6/5

Аномальный эффект Зеемана справедлив в случае относительно слабого магнитного поля B , когда расщепление энергетических уровней, вызванного этим полем значительно меньше расщепления уровней вызванного тонкой структурой

(см. рисунок): $\frac{eB}{2m} g \hbar \ll \Delta \left(\frac{mc^2 Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2j+1} \right) \right)$. Это даёт

$B \ll 1$ Тл (достаточно сильное поле).

В случае более сильного магнитного поля разрывается связь между \vec{L} и \vec{S} . Тогда с магнитным полем взаимодейству-



ет не полный момент \vec{J} , а непосредственно орбитальный \vec{L} и спиновый \vec{S} моменты. Оператор возмущения принимает вид $\hat{V} = \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$, и его диагональные матричные элементы, т.е. поправки к энергии $E^{(1)} = \int \psi^+ \hat{V} \psi d^3r = \frac{eB\hbar}{2m}(m_l + 2m_s)$, где $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, $m_s = \pm 1/2$, и $m_l + 2m_s = -(l+1), -l, -(l-1), \dots, l, l+1$. В сильном магнитном поле происходит расщепление на $2l+3$ подуровня, расположенных на равных расстояниях. Это – эффект Пашена-Бака.

Практическое занятие № 20. Особенности заполнения энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Термы. Связь Расселя-Саундерса. Правила Хунда.

Задачи:

1. Обосновать наличие LS -связи и правил Хунда при заполнении электронных подоболочек атомов.

Обоснование:

Согласно принципу запрета Паули электроны не могут находиться в одинаковом состоянии, поэтому в многоэлектронном атоме должны отличаться хотя бы одним значением любого из квантовых чисел. При этом в основном состоянии они должны заполнять низшие разрешенные энергетические уровни, т.е. находиться на внутренних оболочках и подоболочках.

Совокупность состояний электронов с одинаковым главным квантовым числом n называется электронной оболочкой атома. Каждая оболочка делится на электронные подоболочки, т.е. набор состояний с одинаковыми числами n и l . Оболочки и подоболочки атомов принято обозначать буквами:

n	1	2	3	4	5	l	0	1	2	3	4
оболочки	K	L	M	N	O	подоболочки	s	p	d	f	g

Полностью заполненная подоболочка содержит $2 \cdot (2l+1)$ электронов, различающихся значениями квантовых чисел m и m_s . В полностью заполненной оболочке будет $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ электронов. При

этом нельзя разрешенные значения энергии $E_{0n} = -\frac{k^2 m e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$, полученные для электрона в одноэлектронном атоме использовать для электрона в многоэлектронном атоме. Эти значения меняются с учетом полей Хартри V , а также с учетом релятивистских поправок (тонкая структура или спин-орбитальное взаимодействие). Энергия i -го электрона в многоэлектронном атоме $E_i = E_{0i} + V_{ii} \pm \sum_{j \neq i} V_{ji} + E_{i\text{co}} + \dots$

В атомах с большим числом электронов вклад полей Хартри настолько велик, что может увеличить энергию электронов, принадлежащих к внутренним подоболочкам так, что окажется, что энергетически выгодно заполнение внешней подоболочки, а не внутренней. Так происходит, например, в атомах переходной группы. В атоме железа, например, вначале заполняется электронами внешняя $4s$ подоболочка, в которой электроны будут иметь меньшую энергию, и только потом заполняется внутренняя $3d$ подоболочка: $^{26}\text{Fe}(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2)$.

Однако в больших атомах поле Хартри почти сферически-симметрично, что приводит к смещению всех уровней энергии на одинаковую величину, но не приводит к расщеплению уровней. Такое расщепление появится из-за наличия несимметричной части суммарного поля Хартри $V_{\text{ост}} = V_{ii} \pm \sum_{j \neq i} V_{ji} - V_{\text{симметр}}$

или из-за присутствия спин-орбитального взаимодействия $E_{i\text{co}} \sim \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$. Однако практически во всех атомах спин-орбитальное взаимодействие много меньше поля Хартри: $E_{i\text{co}} \ll V_{\text{ост}}$. Влияние суммарного кулоновского поля остальных электронов разрушает связь спинового и орбитального моментов для отдельного электрона, так же как её разрушало влияние сильного магнитного поля (эффект Пашена-Бака). Спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов в многоэлектронных атомах независи-

По тем же причинам видно, что один из максимумов электронной плотности $4s$ -состояния сдвинут к ядру ещё сильнее, что вызовет значительное уменьшение энергии $U_{\text{кул}}$ и суммарной энергии системы. Электронам становится энергетически выгоднее заполнять сначала $4s$ -подоболочку, и только потом – $3d$ -подоболочку. Хотя основная плотность электронного облака $4s$ -состояния, как видно из рисунка, распределена на значительно большем расстоянии от ядра, чем плотность $3d$ -облака.

Все это приводит к правилам Хунда, по которым должны заполняться электронные подоболочки в многоэлектронных атомах и ионах, чтобы их энергия была минимальной (основное состояние системы):

- 1. При заполнении подоболочки должен выполняться принцип запрета Паули – все электроны должны отличаться хотя бы одним значением любого из квантовых чисел.
- 2. При условии (1) заполняются состояния с максимальным возможным значением суммарного спинового числа S .
- 3. При выполнении условий (1) и (2) заполняется состояние с максимальным возможным значением суммарного орбитального квантового числа L .
- 4. Если подоболочка заполнена на 50% и больше, то осуществляется состояние с $J = L + S = \max$, если меньше, чем на 50% - то $J = |L - S| = \min$.

2. Записать термы основного состояния атома железа Fe и однократно ионизированного атома Fe.

Решение:

Заполнение электронных оболочек в атоме Fe имеет вид $^{26}\text{Fe}(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^6 4s^2)$. Не до конца заполнена только подоболочка $3d^6$, которую могут заполнять $2(2l+1)=10$ электронов. Следуя правилам Хунда, перечислим величины квантовых чисел m и m_s этих электронов в следующей таблице:

$m=$	2	1	0	-1	-2	2	1	0	-1	-2
$m_s=$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

По правилу векторного сложения максимальное спиновое и максимальное орбитальное квантовое число этой подоболочки будет суммой соответствующих квантовых чисел отдельных электронов. При этом будут складываться и квантовые числа m и m_s . Из таблицы видно, что максимальная сумма

$S_{\max} = M_{s\max} = \sum_{i=1}^6 m_s = 2$ и максимальная сумма $L_{\max} = M_{\max} = \sum_{i=1}^6 m = 2$ получится, если взять квантовые числа из первых шести столбцов таблицы. При этом $J = L + S = 4$, т.к. подоболочка заполнена больше, чем наполовину. Поэтому терм основного состояния атома Fe 5D_4 .

У иона $^{25}\text{Fe}^+(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^2)$ в $3d$ -подоболочке только 5 электронов и надо брать сумму квантовых чисел из первых 5 столбцов таблицы: $S_{\max} = M_{s\max} = \sum_{i=1}^5 m_s = 5/2$, $L_{\max} = M_{\max} = \sum_{i=1}^5 m = 0$. При этом $J = L + S = |L - S| = 5/2$ и терм основного состояния иона Fe $^6S_{5/2}$.

3. Определить возможные термы атома азота $^7\text{N}(1s^2 2s^2 p^3)$.

Решение:

Обозначим шесть электронов со всеми возможными значениями квантовых чисел m и m_s , которые могут находиться в наполовину заполненной $2p$ -подоболочке буквами:

	а	б	в	г	д	е
$m=$	1	0	-1	1	0	-1
$m_s=$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$

Определим суммы $M = \sum_{i=1}^3 m$ и $M_s = \sum_{i=1}^3 m_s$ квантовых чисел для всех комбинаций из трёх элек-

тронов, заполняющих $2p$ -подоболочку:

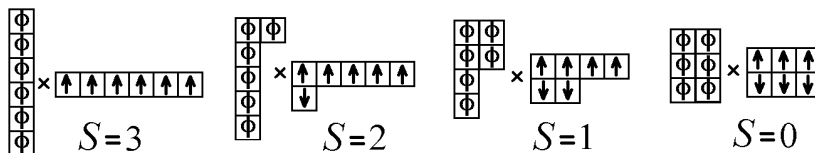
	M	M_s			M	M_s			M	M_s			M	M_s	
абв	0	3/2	*	авд	0	1/2	#	бвг	0	1/2	+	бде	-1	-1/2	#
абг	2	1/2	#	аве	-1	1/2	#	бвд	-1	1/2	+	вгд	0	-1/2	+
абд	1	1/2	#	агд	2	-1/2	#	бве	-2	1/2	#	вге	-1	-1/2	+
абе	0	1/2	*	аге	1	-1/2	#	бгд	1	-1/2	+	вде	-2	-1/2	#
авг	1	1/2	+	аде	0	-1/2	*	бге	0	-1/2	#	где	0	-3/2	*

Так как числа M и M_s должны принимать значения $M = 0, \pm 1, \dots, \pm L$ и $M_s = \pm 1/2, \dots, \pm S$, то знаком “*” в таблице обозначены все наборы таких чисел для значений $S = 3/2$, $L = 0$ (это терм основного состояния атома азота с максимальным значением спинового числа S : ${}^4S_{3/2}$); знаком “#” обозначены все наборы чисел M и M_s для значений $S = 1/2$, $L = 2$ (это терм возбужденного состояния атома азота ${}^2D_{3/2}$ или $5/2$); знаком “+” обозначены все наборы чисел M и M_s для значений $S = 1/2$, $L = 1$ (это терм возбужденного состояния атома азота ${}^2P_{1/2}$ или $3/2$). Как видно, все комбинации вошли в состав одного из возможных термов.

4. Нарисовать все возможные диаграммы Юнга и определить их число для координатной части волновой функции атома углерода 6C , который может находиться в возбужденном состоянии, а также число возможных диаграмм Юнга для волновой функции этого атома, включающей как координатную, так и спиновую часть.

Решение:

Число разных диаграмм Юнга для координатной функции равно числу возможных последовательностей невозрастающих чисел 6, 5+1, 4+2, 4+1+1, 3+3, 3+2+1, 3+1+1+1, 2+2+2, 2+2+1+1, 2+1+1+1+1, 1+1+1+1+1+1. Всего 11 таких комбинаций. Но так как диаграмма Юнга для спиновой части волновой функции не может иметь более 2 строк, то возможно только 4 таких комбинаций, приведенных на рисунке:



Практическое занятие № 21. Электрон в многоцентровой квантовой системе. Кулоновский и обменный интеграл. Связующие молекулярные орбитали. Представление о методе ЛКАО. Образование межатомных связей в кристаллической решетке с точки зрения квантовой теории. Ковалентная и металлическая связь. Особенности гибридизации электронов. Ионная связь. Гомодесмические и гетеродесмические структуры. Ван-дер-Ваальсова и водородная связь и их особенности.

Полученные ранее методом Хартри-Фока результаты для расчета энергии и волновой функции электрона в многоэлектронном атоме не объясняют образование межатомных связей, т.е. образование кристаллической структуры или любой другой конденсированной среды. Кроме того, условие максимальности спина в основном состоянии атома предсказывает существование большого собственного магнитного момента. Обменные силы выстраивают такие моменты в ферромагнитную или антиферромагнитную структуру, т.е. рассматривая конденсированную среду как набор многоэлектронных атомов приходим к выводу, что она, как правило, должна быть ферромагнетиком, что неверно. Устранение всех этих противоречий и объяснение образования межатомных связей заключается в том, что электроны находятся в поле многоцентровой системы из многих ионов.

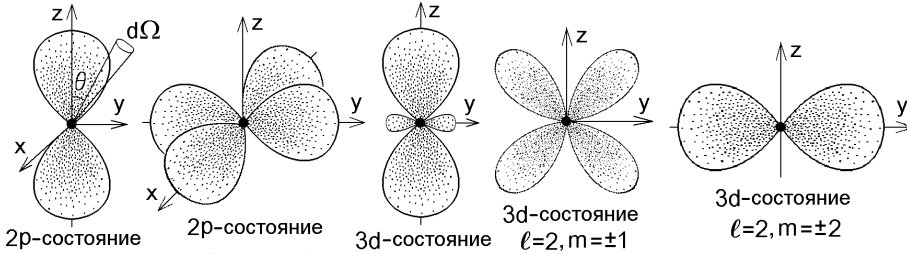
1. Объяснить образование межатомной связи в двухатомной молекуле.

Объяснение:

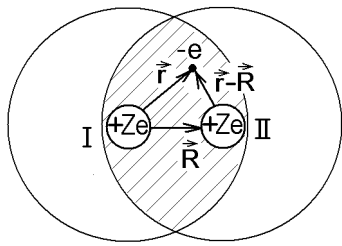
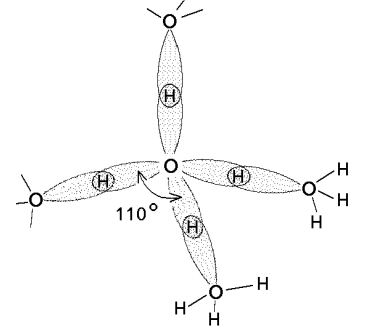
Как было показано для одноэлектронного атома (3.19) плотность вероятности обнаружения электрона в пределах телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ определяется квадратом модуля сферической функции:

$$\rho = |\psi_{nlm}|^2 \sim |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega.$$

От угла φ это выражение не зависит, а зависимость плотности электронного облака от угла θ для нескольких низших энергетических состояний показана на следующем рисунке:



Такие вытянутые в определенном направлении плотности электронных облаков называются электронными или атомными орбиталями. С учетом взаимодействия электронов в атоме эти облака ещё деформируются, но остаются направленными в пространстве. При перекрывании облаков появляется вклад обменной энергии (обменный интеграл), который может уменьшить суммарную энергию. Но перекрывание может происходить для электронных облаков, образованных электронами из разных атомов. Такое облако плотности вероятности обнаружения электронов называется молекулярной орбиталью. При этом перекрывающиеся электронные облака вытянуты в определенных направлениях и положения соседних атомов будут строго упорядочены в пространстве в соответствии с направлениями таких связующих орбиталей. Например, перекрывающиеся электронные облака для льда изображены на рисунке справа.



Рассмотрим электрон в поле двух соседних ионов, находящихся на расстоянии R . В перекрывающемся электронном облаке этот электрон может принадлежать как к одному атому и иметь волновую функцию $\psi_I(\vec{r})$, так и к другому атому, в котором он описывается волновой функцией $\psi_{II}(\vec{r} - \vec{R})$. Молекулярная орбиталь образована или симметричной, или антисимметричной комбинацией двух атомных орбиталей:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}) = N_{\pm}(\psi_I(\vec{r}) \pm \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R})). \quad (7.1)$$

Как и в двухэлектронном атоме гелия нормировочный множитель находим из условия ортонормировки

$$\int |\psi_{\pm}(\vec{r})|^2 d^3r = |N_{\pm}|^2 \left\{ \int |\psi_I(\vec{r})|^2 d^3r + \int |\psi_{II}(\vec{r} - \vec{R})|^2 d^3r \pm \int \psi_I^*(\vec{r}) \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r \pm \int \psi_{II}^*(\vec{r} - \vec{R}) \psi_I(\vec{r}) d^3r \right\} = 1$$

$\quad \quad \quad =1 \quad \quad \quad =1 \quad \quad \quad =I \quad \quad \quad =I$

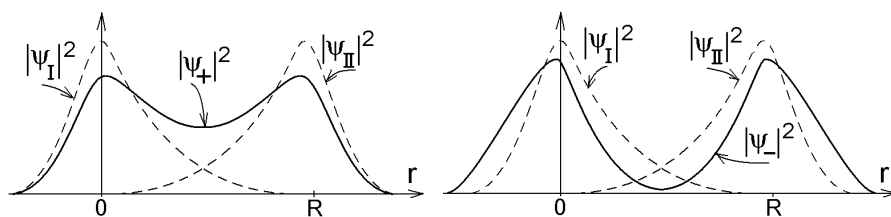
$$\text{где } I = \int \psi_I^*(\vec{r}) \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r = \int \psi_{II}^*(\vec{r} - \vec{R}) \psi_I(\vec{r}) d^3r - \text{интеграл перекрытия.} \quad (7.2)$$

Он отличен от нуля только в той области, где одновременно не равны нулю волновые функции обоих электронов, т.е. интегрирование ведётся по области, в которой перекрываются электронные облака. Поэтому нормировочные множители

$$N_{\pm} = 1/\sqrt{2(1 \pm I)}. \quad (7.3)$$

Как видно, две молекулярные орбитали $\psi_{\pm}(\vec{r})$ создают разную электронную плотность:

$$|\psi_{\pm}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{2(1 \pm I)} \left\{ |\psi_I(\vec{r})|^2 + |\psi_{II}(\vec{r})|^2 \pm \psi_I^*(\vec{r}) \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R}) \pm \psi_{II}^*(\vec{r}) \psi_I(\vec{r} - \vec{R}) \right\}.$$



Орбиталь ψ_+ приводит к сгущению, а орбиталь ψ_- – к разрежению электронной плотности между ионами, в заштрихованной на рисунке области.

При этом перекрываются электронные облака **внешних** электронов, которые находятся в поле атомного ядра, экранированного облаком внутренних электронов, т.е. в поле иона, для которого можно считать $Z \approx 1$, то при добавлении к одному иону второго потенциальная энергия системы увеличивается на величину энергии кулоновского отталкивания ионов и кулоновского притяжения электрона ко второму иону

$$U_{\text{доп}} = \frac{kZ^2e^2}{R} - \frac{kZe^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \quad (7.4)$$

Среднюю энергию системы можно вычислить по формуле

$$\langle E_{\text{сист}} \rangle = \frac{1}{2(1 \pm I)} \int (\psi_I^+(\vec{r}) \pm \psi_{II}^+(\vec{r} - \vec{R})) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \frac{ke^2}{R} \right) (\psi_I(\vec{r}) \pm \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R})) d^3r.$$

$= \hat{H}_0$
 $= U_{\text{доп}}$

С учетом $\hat{H}_0 \psi_{I,II} = E_0 \psi_{I,II}$, $\int \psi_{I,II}^+ \psi_{I,II} d^3r = 1$ получим выражение $\langle E_{\text{сист}} \rangle = E_0 + \frac{Q \pm A}{2(1 \pm I)}$, (7.5)

где E_0 – энергия внешнего электрона в изолированном атоме,

$Q = \int \psi_I^+(\vec{r}) U_{\text{доп}} \psi_I(\vec{r}) d^3r + \int \psi_{II}^+(\vec{r} - \vec{R}) U_{\text{доп}} \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r$ – кулоновский интеграл,

$A = \int \psi_I^+(\vec{r}) U_{\text{доп}} \psi_{II}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r + \int \psi_{II}^+(\vec{r} - \vec{R}) U_{\text{доп}} \psi_I(\vec{r}) d^3r$ – обменный интеграл, вычисляемый по области перекрытия атомных орбиталей.

Учтем теперь, что дополнительную энергию, входящую в выражение для A можно записать как

$U_{\text{доп}} = \frac{ke^2}{R} \left(1 - \frac{R}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right)$. На рисунке, в заштрихованной области перекрытия $|\vec{r} - \vec{R}| < R$ и $U_{\text{доп}} < 0$. А так

как в области перекрытия $|\psi_+|^2 > |\psi_-|^2$, то в этом случае суммарная энергия $\langle E_{\text{сист}} \rangle$ окажется меньшей в случае, когда координатная волновая функция молекулярной орбитали симметрична, а спиновая – антисимметрична, т.е. энергетически выгодно парасостояние. В этом случае орбиталь $|\psi_+|^2$ называют связующей орбиталью, а орбиталь $|\psi_-|^2$ – разрыхляющей орбиталью.

Именно появление обменного интеграла, в который одновременно входят относящиеся к разным атомам волновые функции ψ_I и ψ_{II} , приводит к расщеплению уровней энергии для разных орбиталей. Обменная энергия вычисляется в той области, где перекрываются электронные облака двух разных атомов, и не имеет классического аналога.

2. Как рассчитать связующие молекулярные орбитали в системе из многих атомов с большим числом валентных электронов? Каким образом эти орбитали связаны с образованием разрешенных энергетических зон?

Объяснение:

В таких системах (это может быть как молекула, так и участок конденсированной среды) связующую орбиталь вычисляют методом линейной комбинации атомных орбиталей (метод ЛКАО), предложенной Р.Милликеном (1932 г.). В этом методе результирующую волновую функцию строят как суперпозицию невзаимодействующих атомных орбиталей – волновых функций электронов из соседних многоэлектронных атомов:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_{n \text{ ат}}. \quad (7.6)$$

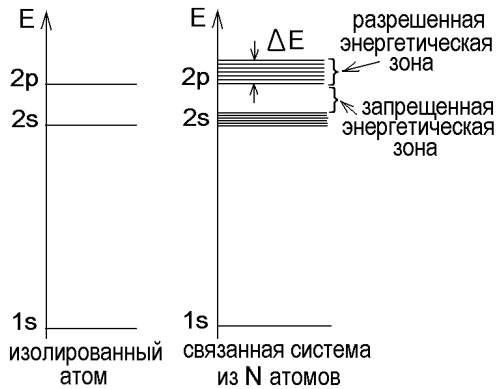
Координатные волновые функции, входящие в такую сумму, симметризируют или антисимметризируют с

помощью диаграмм Юнга. Затем, как и в случае многоэлектронного атома, записывают функционал

$$J = \int \left(\sum_n c_n^* \psi_{n\pm}^+ \right) \hat{H} \left(\sum_n c_n \psi_{n\pm} \right) d^3r \dots$$

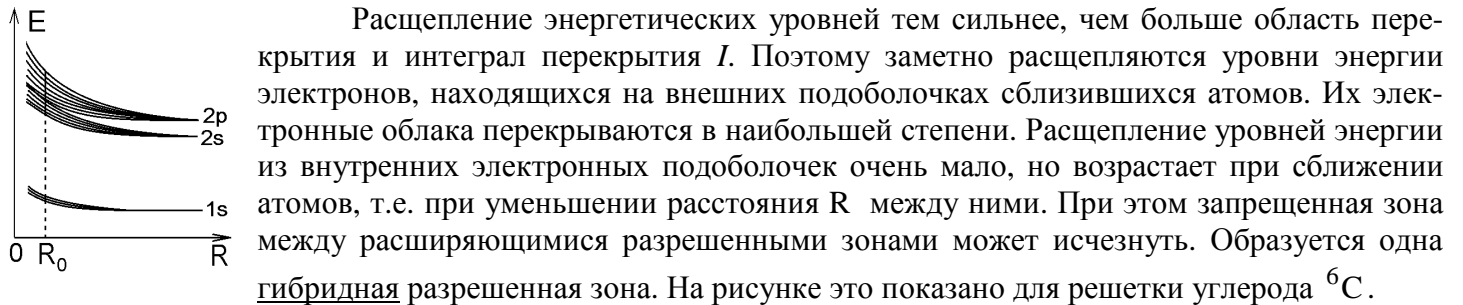
Затем коэффициенты c_n определяют с помощью вариационного ме-

тода, например – метода Хартри-Фока или метода Ритца. В результате молекулярная орбиталь $|\psi|^2$ может очень сильно отличаться от атомной орбитали. Такая орбиталь будет связывать все N атомов системы одним перекрывающимся электронным облаком.



Перекрывание электронных облаков приводит к тому, что отдельный электрон с плотностью вероятности $|\psi|^2$ может оказаться за пределами своего атома в любом из N атомов системы. Его волновая функция (молекулярная орбиталь) распространяется на весь объем пространства, занятого этими атомами. А так как по принципу Паули в одной квантовой системе не могут находиться два тождественных электрона, имеющих одинаковую энергию, то каждый дискретный уровень энергии электрона в изолированном атоме, определяемый значениями квантовых чисел n, l, m и σ , должен расщепиться на N уровней, соответствующих разным возможным молекулярным орбиталям. Можно сказать, что это расщепление происходит из-за взаимодействия электрона с ионами и электронами из соседних атомов.

Ширина расщепления достигает $\Delta E \sim 1$ эВ. Если в кристалле твердого тела находится $N \sim 10^{23}$ атомов, то расстояние между расщепленными уровнями $\delta E = \Delta E/N \sim 10^{-23}$ эВ ничтожно. Поэтому полосы расщепленных из-за взаимодействия с соседними атомами уровней энергии на энергетической диаграмме называют разрешенными энергетическими зонами. Полосы значений энергии между ними – запрещенные энергетические зоны. Квантовая теория запрещает электрону иметь энергию, соответствующую запрещенной зоне.

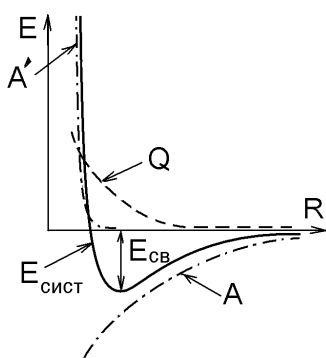


Расщепление энергетических уровней тем сильнее, чем больше область перекрытия и интеграл перекрытия I . Поэтому заметно расщепляются уровни энергии электронов, находящихся на внешних подоболочках сближившихся атомов. Их электронные облака перекрываются в наибольшей степени. Расщепление уровней энергии из внутренних электронных подоболочек очень мало, но возрастает при сближении атомов, т.е. при уменьшении расстояния R между ними. При этом запрещенная зона между расширяющимися разрешенными зонами может исчезнуть. Образуется одна гибридная разрешенная зона. На рисунке это показано для решетки углерода ${}^6\text{C}$.

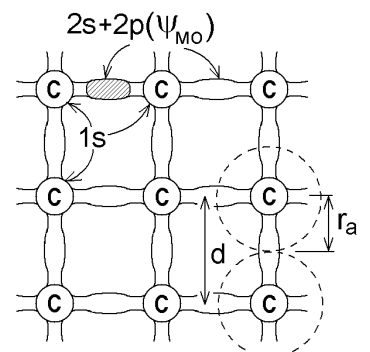
Заметим, что электронная структура в основном состоянии изолированного атома углерода имеет вид ${}^6\text{C}(1s^2 2s^2 p^2)$, то в кристаллической решётке, образованной атомами углерода энергетически выгоднее состояние с максимальным спином ${}^6\text{C}(1s^2 2s^1 p^3)$.

3. Объяснить что общего и в чем различие для ковалентной и металлической связи атомов в кристаллической решетке твердого тела.

Объяснение:



С уменьшением расстояния R между ионами растёт область перекрывания электронных облаков и величина обменного интеграла A растёт быстрее, чем величина кулоновского интеграла Q , что обеспечивает минимум их суммарной энергии – энергию связи $E_{\text{св}}$ молекулярной орбитали, как показано на рисунке. При дальнейшем сближении соприкасаются орбитали внутренних полностью заполненных подоболочек атомов. По принципу Паули элек-



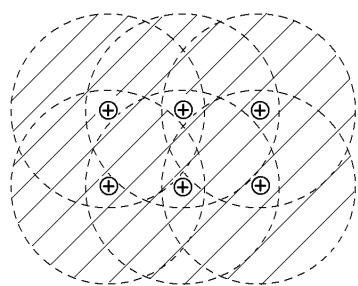
троны из одной такой подоболочки не могут проникать в другую, они не могут перекрываться, что приводит к появлению очень сильного обменного отталкивания с энергией A' . Соседние ионы оказываются в узлах кристаллической решётки на таком расстоянии

$R = d$ друг от друга, которое соответствует минимуму энергии $E_{\text{сист}} = -E_{\text{св}}$.

Связь между соседними атомами, полученная подобным образом, называется ковалентной связью. Обычно ковалентные связующие орбитали **сильно вытянуты и перекрываются в узких областях**. Половинное расстояние между центрами атомов C в такой решетке, соответствующее минимуму энергии, называют атомным радиусом $r_a = d/2$. Энергию ковалентной связи можно вычислить используя подгоночную формулу

$$E_{\text{сист}} = \frac{a}{R^m} + Ce^{-\alpha R}, \quad (7.7)$$

где $m \approx 4$, а параметры a , C и α находят из уравнения Шредингера.



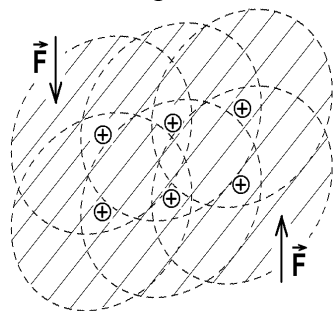
Частным случаем ковалентной связи является случай металлической связи, характерной для металлов, элементов из первой или второй группы, имеющих внешние s -подоболочки. Электроны из s -подоболочек имеют сферические атомные орбитали очень большого размера, которые перекрываются во всех точках кристаллической решётки, образуя одно сплошное электронное облако.

Такие валентные электроны из внешних s -подоболочек с вероятностью $|\psi|^2$ можно найти в любой точке решётки, поэтому можно считать эти электроны квазисвободными, т.е. ведущими себя так, как если бы они вырывались из атомных остовов и двигались по решётке свободно с кинетической энергией, средняя величина которой определяется с помощью функции распределения Ферми:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3}{5} E_{\text{ф}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \sim \frac{1}{R^2}$$

Эта энергия с уменьшением R растет более быстро, чем кулоновский интеграл Q , но качественно не меняет вид графика $E_{\text{сист}} = E(R)$.

Металл – это кристаллическая решетка из положительных ионов, окруженных со всех сторон облаком свободных электронов. Связана эта решетка, как и решетка непроводящих ковалентных кристаллов, не электрическими, а обменными силами квантовой природы, сближающими ионы решетки до межатомных расстояний d , соответствующих минимуму суммарной кулоновской, обменной и кинетической энергии.

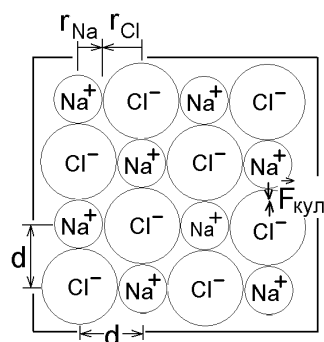


Однако физические свойства сред с ковалентной и металлической решетками различны. Металлы из-за наличия квазисвободных электронов проводят электрический ток. Кроме того, электронное облако изотропно, поэтому небольшая деформация решетки не изменяет металлических связей. Они не направлены. Это приводит к способности металлов деформироваться не разрушаясь (свойство пластичности).

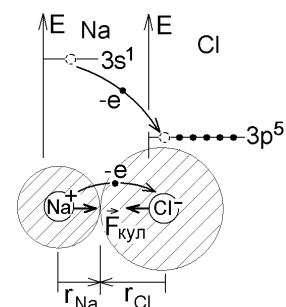
В ковалентной решетке смещение атомов привело бы к изменению узко направленных связующих молекулярных орбиталей, а они должны оставаться симметричными (одинаковыми). Поэтому кристаллическая среда с ковалентными межатомными связями должна иметь значительную твёрдость (сопротивление деформации) и хрупкость (при сильной внешней нагрузке связи разрушаются, и решетка разламывается). К тому же внешние электроны в такой решетке локализованы в заштрихованных областях и не могут создавать электрический ток.

4. Чем обусловлено различие в структуре кристаллических решёток? Как на эту структуру влияют другие виды межатомных связей?

Объяснение:



Возможны другие типы межатомных связей, приводящие к изменениям в структуре кристаллической решетки. Прежде всего это ионная связь, возникающая между сближающимися атомами разного сорта (металла и неметалла). Например, внешнему валентному $3s$ -электрону натрия энергетически выгодно переместиться на нижележащий полностью не заполненный уровень энергии $3p$ хлора, как показано на рисунке справа. Возникающие ионы будут притягиваться друг к другу кулоновскими силами, выстраивающими их в решетку. Но в такой решетке на ку-



лоновскую силу $F_{кул}$ притяжения двух соседних ионов влияют поля всех прочих ионов. С учетом этих

полей результирующую силу $F_{кул}$ можно записать как
$$F_{кул} = \alpha \frac{ke^2}{r^2}, \quad (7.8)$$

где r – расстояние между ионами, а α – постоянная Маделунга, которая различна для разных решеток и для NaCl равна $\alpha = 1,748$.

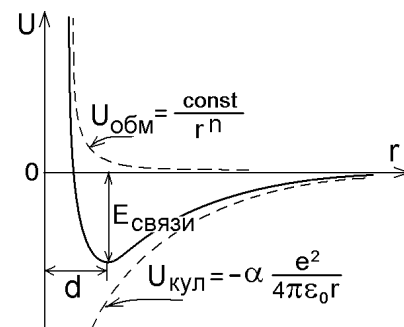
Электронные подболочки ионов Na^+ и Cl^- будут полностью заполнены электронами, и при сильном сближении ионов их электронные облака начнут перекрываться. Тогда в области перекрывания окажутся электроны из разных атомов с одинаковыми квантовыми числами, что запрещено принципом Паули. Поэтому возникают обменные силы квантовой природы, препятствующие перекрыванию электронных облаков. Эти силы должны отталкивать чрезмерно сблизившиеся ионы. Эквивалентная им потенциальная энергия очень сильно возрастает при сближении ионов:

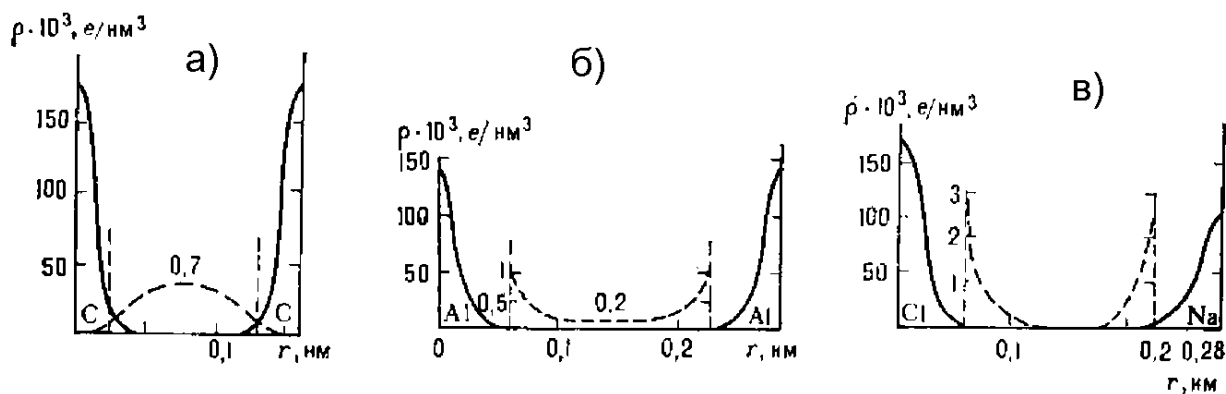
$U_{обм} = \frac{const}{r^n}$, где $6 \leq n \leq 10$. Зависимость эффективной потенциальной

энергии взаимодействия двух соседних ионов в решетке ионных кристаллов, аналогична той, что была приведена выше для ковалентных кристаллов, и позволяет определить расстояние d между соседними ионами, соответствующее минимуму энергии.

В чистом виде ионная связь не существует. Решетки, образованные межатомными связями одного типа называются гомодесмическими структурами. Обычно при образовании кристаллической решетки одновременно возникают все типы связей, различна только величина их вклада. Такие решетки образуют гетеродесмические структуры. Так в кристалле NaCl преимущественной становится ионная связь, а ковалентная связь между соседними ионами хотя и существует, но слаба. Разнообразие кристаллических структур вызвано одновременным наличием нескольких типов межатомных связей в них. Так ненаправленная металлическая связь в кристаллах, например Fe, вызванная перекрыванием внешних $4s$ -подоболочек, сопровождается наличием ковалентных связей из-за возникновения связующих узконаправленных орбиталей внутренних $3d$ -электронов. Это приводит к выстраиванию атомов в ГЦК, ОЦК и т.п. решетки.

Экспериментально определить наличие разных типов связей можно с помощью методов электронографии, которые позволяют с точностью $10^{-4} \div 10^{-5}$ нм определить распределение плотности электронного облака в любой точке решетки. На рисунке ниже показано распределение электронной плотности $\rho = -e|\psi|^2$ в почти гомодесмических структурах, где один из типов межатомных связей становится определяющим. В гетеродесмических структурах электронограммы покажут наложение распределений электронной плотности, соответствующих данным типам связей.

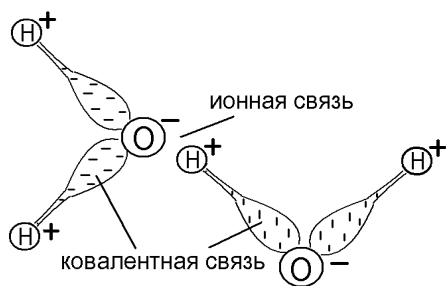




Распределение электронной плотности в гомодесмических структурах:

а) ковалентная связь в алмазе (пунктиром выделена плотность узконаправленной связующей орбитали между двумя атомами С); б) металлическая связь в алюминии (плотность связующей орбитали между атомами практически постоянна); в) ионная связь в NaCl (связующая орбиталь между ионами практически отсутствует)

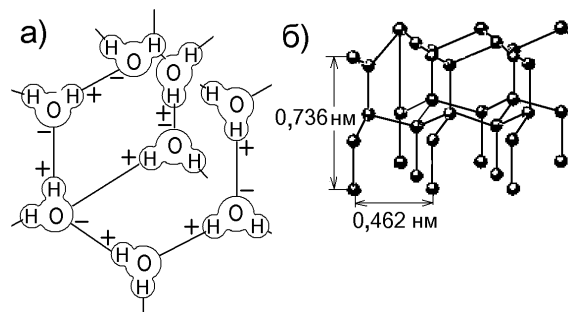
Именно разнообразие распределения электронов и образованных ими связующих орбиталей определяют разнообразие физических свойств конденсированной среды.



В органике существенной является более слабая, но определяющая водородная связь. Она отвечает, например, за притяжение друг к другу молекул воды и является комбинацией ковалентной и ионной связи.

Две связующие ковалентные орбитали в молекуле воды сильно вытянуты и приближены к атому О. В результате такого смещения электронного облака атом О⁻ становится отрицательно заряженным ионом, а очень небольшой

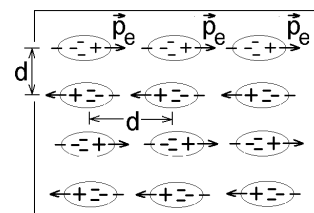
остаток H⁺ – положительным ионом, способным притягиваться кулоновской силой к иону O⁻ из соседней молекулы в ту область пространства, в которой электронное облако практически отсутствует. Образуется пространственная решётка льда. Лед непросто разрушить механически, т.к. величина энергии водородной связи для льда ~20 кДж/моль сравнима с величиной ковалентной связи ~80-400 кДж/моль. Но, всё же, лёд не так прочен, как металл.



В кристаллах из атомов инертных элементов или из молекул (O₂, N₂ и т.п.) существует молекулярная или Ван-дер-Ваальсова связь. За счет флуктуаций при смещении электронной оболочки в молекуле или в атоме возникают электрические дипольные моменты, выстроенные в молекулярную кристаллическую решетку. Механизм ее образования такой же, как и в случае ионной решетки, но вместо кулоновской силы взаимодействия зарядов ионов возникает более слабая Ван-дер-Ваальсова сила взаимодействия их электрических дипольных моментов:

$$F_{\text{ВДВ}} = \alpha \frac{kp_e^2}{r^4}. \quad (7.9)$$

Ван-дер-Ваальсову связь можно считать ослабленной формой ионной связи. Существуют и более слабые индукционная и дисперсионная связь, также обусловленные природой электромагнитного взаимодействия. На больших расстояниях действует спин-спиновая связь, являющаяся предметом изучения квантовой химии.



Практическое занятие № 22. Метод адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера при взаимодействии электронной и ионной подсистем. Зоны Бриллюэна и образование разрешенных энергетических зон в кристаллическом твердом теле. Энергия Ферми и поверхность Ферми. Особенности заполнения электронами разрешенных зон.

Решение уравнения Шредингера в конденсированных средах из огромного числа ионов и образующих связующие орбитали электронов слишком сложна. Волновая функция такой системы зависит от координат \vec{R}_i всех ионов и координат \vec{r}_i всех электронов: $\hat{H}\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i) = E_{\text{сист}}\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i)$. (7.10)

А оператор Гамильтона такой системы $\hat{H} = \hat{H}_и + \hat{H}_e + \hat{H}_{иe}$, где оператор Гамильтона ионной подсистемы

$$\hat{H}_и = \underbrace{\sum_i \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2M_i}}_{\text{кинетическая энергия ионов}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{ke^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{кулоновское взаимодействие ионов}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} E_{\text{вз}}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)}_{\text{все прочие взаимодействия ионов между собой}},$$

оператор Гамильтона электронной подсистемы $\hat{H}_e = \underbrace{\sum_i \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m_e}}_{\text{кинетическая энергия электронов}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{кулоновское взаимодействие электронов}},$

оператор возмущения (взаимодействие электронной и ионной подсистем) $\hat{H}_{иe} = \sum_{i,j} V(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$.

Упростим задачу, разделив общую систему на медленную (ионы) и быструю (электроны) подсистемы. Т.к. масса ионов $M_i \gg m_e$, то будем вначале считать, что все координаты ионов \vec{R}_i при движении электронов фиксированы (ионы не успевают сместиться). Такой подход называется методом адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера (метод АПБО). Т.е. вначале надо искать собственные функции электронной подсистемы $\Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i)$, зависящие от неизменяющихся координат \vec{R}_i ионов как от параметров, и определяемые из задачи $(\hat{H}_e + \hat{H}_{иe})\Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i) = E_{en}\Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i)$ (7.11)

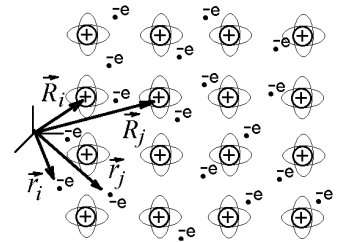
Решая эту задачу, например, методом Хартри-Фока, находим функции $\Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i)$ и соответствующие разрешенные значения E_{en} электронной подсистемы. Затем раскладываем в суперпозицию по полученной системе функций $\Psi_{eR_i,n}$ волновые функции полной задачи (7.10),

$$\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_i) = \sum_n \underbrace{\Psi_{ин}(\vec{R}_i)}_{=c_n} \Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i), \quad (7.12)$$

подставляем это разложение в уравнение (7.10), умножаем слева на сопряжённую функцию $\Psi_{eR_i,m}^+(\vec{r}_i)$, интегрируем полученное равенство по всем координатам \vec{r}_i электронов и учитываем (7.11) и условие нормировки $\int \Psi_{eR_i,m}^+(\vec{r}_i) \Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i) d^3r_i = \delta_{mn}$. Получим уравнение

$$\left(\sum_i \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2M_i} + E_{en} + \sum_m U_{mn} \right) \Psi_{ин}(\vec{R}_i) = E_{\text{сист}} \Psi_{ин}(\vec{R}_i), \quad (7.13)$$

где $U_{mn} = \sum_{i,j \neq i} \int \Psi_{eR_i,m}^+(\vec{r}_i) \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{ke^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} E_{\text{вз}}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) \right) \Psi_{eR_i,n}(\vec{r}_i) d^3r_i$. Это уравнение будет урав-



нением Шредингера, для определения волновых функций $\psi_{in}(\vec{R}_i)$ ионной подсистемы, которые в разложении (7.12) считались постоянными коэффициентами.

В этом суть метода АПБО – сначала находят спектр энергий электронов E_{en} на неподвижных ионах в узлах решетки, а затем решают систему (7.13) для определения энергии системы электронов и ионов с учетом движения ионов, считая, что $U_{mn} \rightarrow 0$ при $m \neq n$. В таком случае, движение электронов и ионов совершенно независимо.

Метод АПБО, вообще говоря, хорошо применим для атомов с полностью заполненными электронными оболочками (такими, как ионная решетка NaCl). В металлах внешние оболочки атомов не заполнены и электроны вблизи поверхности Ферми перестраиваются при смещении ионов, т.е. их движения не независимы.

Даже в приближении АПБО решение задачи (7.11) для электронной подсистемы оказывается слишком сложным. В одночастичном приближении, после применения метода Хартри-Фока уравнение Шредингера для координатной части волновой функции выделенного i -го электрона запишется в виде

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + U_{\text{эфф}}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = E_{ei} \phi_i(\vec{r}_i), \quad (7.14)$$

где эффективный потенциал является суммой кулоновского и обменного интегралов, а также потенциала кулоновского взаимодействия электрона со всеми ионами решетки. Используют дальнейшие упрощающие предположения о виде эффективного потенциала $U_{\text{эфф}}(\vec{r}_i)$.

В приближении почти свободных электронов (приближение слабой связи) считается, что в среднем отрицательный вклад кулоновского взаимодействия между электронами и ионами компенсируется

положительным вкладом кулоновского взаимодействия между квазисвободными электронами в любой точке решетки кроме узкой окрестности узлов, т.е. практически всюду $U_{\text{эфф}}(\vec{r}_i) \approx 0$. В этом случае уравнение (7.14) запишется как

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - E_{ei} \right) \phi_i(\vec{r}_i) = 0, \text{ а его решение имеет}$$

вид практически свободной частицы:
$$\phi_i(\vec{r}_i) \approx \frac{1}{L^{3/2}} \exp\left(\frac{i\vec{p}_i \vec{r}_i}{\hbar}\right), \quad (7.15)$$

где L – линейный размер решетки. Зависимость энергии такого квазисвободного электрона от его импульса должна иметь вид параболической зависимости
$$E_{ei} = \vec{p}_i^2 / 2m_e \quad (7.16)$$

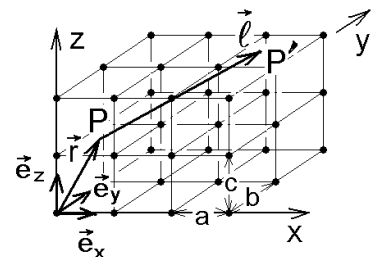
В действительности эта параболическая зависимость нарушается, т.к. электрон не свободен, а находится всё же в поле ионов периодической решетки. Пусть ионы покоятся в узлах такой решетки, как показано на рисунке. Точки P и P' , расположенные в разных ячейках решетки на одинаковом расстоянии от её узлов эквивалентны. Волновая функция электрона в этих точках должна быть одинакова, что даёт условие периодичности решетки

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \phi_i(\vec{r}_i + \vec{l}), \quad (7.17)$$

где $\vec{l} = \vec{i}n_x a + \vec{j}n_y b + \vec{k}n_z c$ – вектор решетки, соединяющий эквивалентные точки её ячеек, n_x, n_y, n_z – произвольные целые числа. Такие предположения являются условием АПБО (движение электронов не влияет на положение ионов в узлах).

Для простоты будем рассматривать кубическую решетку, в которой $a = b = c = d$ – междоузельное расстояние. Тогда подстановка (7.15) в (7.17) даёт
$$\exp\left(\frac{i\vec{p}_i \vec{l}}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{ip_{ix}n_x d + ip_{iy}n_y d + ip_{iz}n_z d}{\hbar}\right) = 1.$$

Легко видеть, что при замене $p_{ix} \rightarrow p_{ix} + \frac{2\pi\hbar}{d}n'_x$, $p_{iy} \rightarrow p_{iy} + \frac{2\pi\hbar}{d}n'_y$, $p_{iz} \rightarrow p_{iz} + \frac{2\pi\hbar}{d}n'_z$, где



n_x', n_y', n_z' – новые целые числа, условие (7.17) не изменится, т.к. $\exp\left(2\pi i\left(n_x n_x' + n_y n_y' + n_z n_z'\right)\right) = 1$. Поэтому величину \vec{p}_i для электрона в решётке называют квазиимпульсом. Вектор

$$\vec{b} = \vec{i} \frac{2\pi}{d} n_x + \vec{j} \frac{2\pi}{d} n_y + \vec{k} \frac{2\pi}{d} n_z \quad (7.18)$$

называют вектором обратной решётки. При замене $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + \hbar \vec{b}$ (7.19)

волновые функции электрона не изменяются, т.е. квазиимпульсы \vec{p}_i и $\vec{p}_i + \hbar \vec{b}$ **физически эквивалентны**, им соответствуют одинаковые волновые функции и одинаковые значения энергии.

Поэтому все значения квазиимпульсов разбивают на зоны Бриллюэна, имеющие одинаковый объём. В первой зоне Бриллюэна квазиимпульсы меняются в пределах $-\frac{\pi\hbar}{d} \leq p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} \leq \frac{\pi\hbar}{d}$. Квазиимпульсы из остальных зон Бриллюэна приводятся к квазиимпульсам из первой зоны заменой (7.19).

Если решётка из N^3 узлов имеет кубическую форму с размером $L \times L \times L$, где $L = Nd$, то считают, что на противоположных границах этой решётки также выполняется условие периодичности

$$\phi_i(x_i, y_i, z_i) = \phi_i(x_i + L, y_i + L, z_i + L), \quad (7.20)$$

которое называется граничным условием Борна-Кармана. Подстановка (7.15) даёт

$$\exp\left(\frac{ip_{ix}L}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{ip_{iy}L}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{ip_{iz}L}{\hbar}\right) = 1, \text{ откуда } p_{ix} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x'', p_{iy} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y'', p_{iz} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z'', \quad (7.21)$$

где n_x'', n_y'', n_z'' – независимые целые числа. Т.е. условие эквивалентности ячеек решётки (7.17) определяет границы зон Бриллюэна, а граничное условие (7.20) задаёт дискретные значения квазиимпульсов, образующих эти зоны. Так как $L = Nd$, то внутри каждой зоны Бриллюэна может находиться N^3 значений квазиимпульса, равное числу узлов в рассматриваемом объёме трехмерной кубической решётки.

И так как энергия квазисвободного электрона, описываемого функцией (7.15) равна $E_{ei} = \vec{p}_i^2 / 2m_e$, то число N^3 – это число разрешённых энергетических уровней в каждой из разрешённых энергетических зон.

В случае одномерной и двумерной кристаллической решётки зоны Бриллюэна изображены на рисунке справа (объёма всех зон одинаковы).

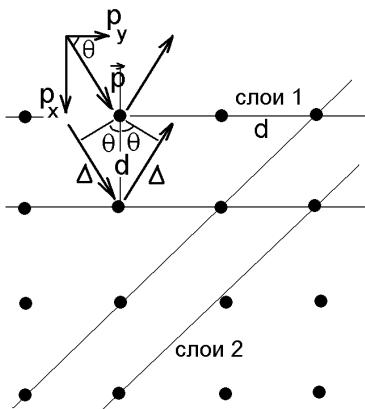
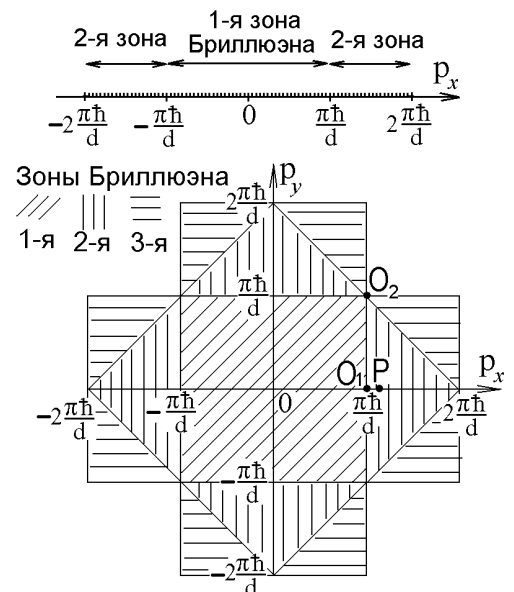
Проведенные здесь границы зон Бриллюэна обусловлены физическими причинами. Рассмотрим рассеяние обладающих волновыми свойствами электронов с импульсом \vec{p} на слоях двумерной решётки, которые образуют её узлы (ионы). Условия Вульфа-Брэггов, описывающие максимум этого рассеяния на слоях 1,

$$2d \sin \theta = m \lambda_B, \quad (7.22)$$

где $\lambda_B = 2\pi\hbar / p = 2\pi\hbar / \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ –

де Бройлевская длина волны электрона, могут быть переписаны, если воспользоваться тригонометрическим соотношением $\sin \theta = p_x / \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$. После подстановки находим, что при $m = \pm 1$ условие максимального рассеяния электронов (7.22) соответствует границам первой зоны Бриллюэна

$p_x = \pm \pi\hbar / d$. Электроны с таким значением квазиимпульса **не могут двигаться по решётке**, так как

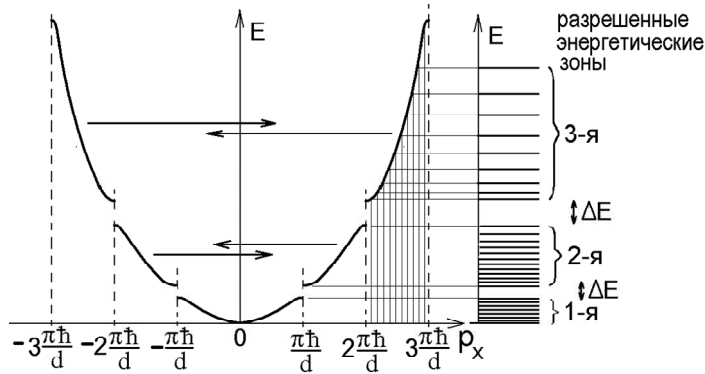


мгновенно рассеиваются на её слоях. При рассеянии на слоях 2 надо заменить $d \rightarrow d/\sqrt{2}$, что соответствует границе второй зоны Бриллюэна на рисунке справа и т.п.

А так как скорость квазисвободных электронов на границах зон Бриллюэна обращается в ноль,

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} \Big|_{\text{на границе зоны Бриллюэна}} = 0, \quad (7.23)$$

то параболическая зависимость (7.16) закона дисперсии энергии (закон зависимости энергии от квазиимпульса) должна искажаться в соответствии с (7.23), как показано на рисунке слева.



На этом рисунке для третьей зоны Бриллюэна показаны соответствия дискретных значений квазиимпульса (7.21) дискретным значениям энергии, которые образуют разрешенные энергетические зоны, разделенные участками запрещенных энергетических зон шириной ΔE . Такая структура энергетических зон имеется даже в случае слабой связи с ионами, когда электроны почти свободны.

На этой диаграмме можно сместить импульсы на величину $p_{ix} \rightarrow p_{ix} + \frac{2\pi\hbar}{d}n$, где

$n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (7.19), т.е. привести все импульсы и все значения энергии к первой зоне Бриллюэна, как показано стрелками на рисунке. Получим приведенную энергетическую диаграмму, которая показывает, что электроны с импульсами из первой зоны Бриллюэна могут иметь несколько разрешенных значений энергии, относящихся к разным разрешенным энергетическим зонам.

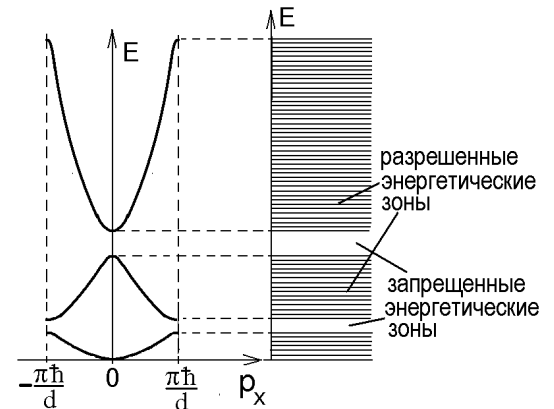
Чтобы показать, как происходит заполнение энергетических зон, в пространстве квазиимпульсов строят изоэнергетическую поверхность $E_\Phi(\vec{p}) = E_{\max}$, которая называется поверхностью Ферми. Ниже значения E_{\max} все разрешенные уровни энергии должны быть заполнены электронами, а выше, при $E > E_{\max}$ – не заполнены. Величину E_Φ называют уровнем Ферми. В случае кристалла кубической формы, когда все направления квазиимпульса равноценны и $E = p^2/2m$, поверхность Ферми является сферой с радиусом $p_\Phi = \sqrt{2mE_\Phi}$, который называется импульсом Ферми.

Так как квазиимпульс меняется скачками (7.21), а один энергетический уровень может занимать два электрона с разными проекциями спина, то внутри поверхности Ферми находится

$$2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi p_\Phi^3}{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z} = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi (\sqrt{2mE_\Phi})^3}{(2\pi\hbar/L)^3} = \frac{(2mE_\Phi)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} L^3 = N_\Phi \text{ состояний, заполненных квазисвободными электронами (это число электронов). Их концентрация } n = N_\Phi/L^3 = (2mE_\Phi)^{3/2}/3\pi^2\hbar^3.$$

Аналогично концентрация электронов с энергией, не превышающей некоторого значения E , меньшего уровня Ферми E_Φ , определяется формулой $n(E) = (2mE)^{3/2}/3\pi^2\hbar^3$. Отсюда $dn = g(E)dE$ – это число электронов в единице объема кристалла, имеющих энергию от E до $E+dE$, а

$$g(E) = \frac{dn(E)}{dE} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \quad (7.24)$$



– плотность энергетических уровней, т.е. число разрешенных уровней энергии на энергетической диаграмме в интервале значений от E до $E+dE$.

При $T = 0$ К все состояния внутри сферы Ферми заполнены (Ферми-фон), а за её пределами – свободны. С ростом температуры небольшая часть ($\sim 1\%$) фермиевских электронов, находящихся в узком слое ширины $\delta E \sim k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, занимает состояния вне Ферми-фона, вблизи от сферы Ферми, и приходится учитывать вероятность заполнения состояния с энергией E , которая оп-

ределяется функцией Ферми:
$$f_\phi(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_\phi}{k_B T}\right) + 1}. \quad (7.25)$$

При температуре $T > 0$ К статистика распределения квазисвободных электронов по энергетическим уровням подчиняется распределению Ферми-Дирака:

$$dn = g(E) f_\phi(E) dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{E} dE}{\exp\left(\frac{E - E_\phi}{k_B T}\right) + 1}. \quad (7.26)$$

Чтобы сравнить различные металлы, вводят объём, приходящийся на 1 атом $V_1 = 4\pi R_0^3/3 = 1\text{ м}^3/n$, и характеризуют металл безразмерным параметром
$$r_0 = \frac{R_0}{r_B} = \frac{1}{r_B} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}, \quad (7.27)$$

где r_B – радиус первой боровской орбиты в атоме водорода, n – концентрация ионов.

Для большинства металлов $1,8 < r_0 < 5,6$. С помощью (7.27) можно вычислить среднюю кинетическую энергию квазисвободного электрона в решётке металла при $T = 0$ К:

$$\langle E_k \rangle = \frac{\int_0^{E_\phi} E dn}{\int_0^{E_\phi} dn} = \frac{3}{5} E_\phi = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{E_1}{r_0^2} = \frac{2,21}{r_0^2} E_1, \quad (7.28)$$

где $E_1 = 13,6$ эВ – электронный Ридберг. При нагревании до комнатных температур функция Ферми практически остаётся равной 1 при $E \leq E_\phi$ и 0 при $E > E_\phi$ и этот результат почти не изменится.

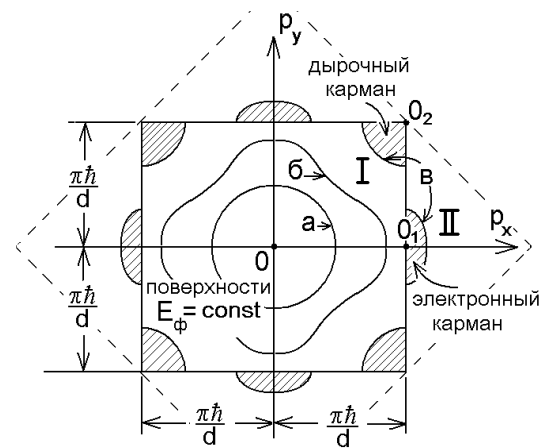
Практическое занятие № 23. Проводники, диэлектрики и полуметаллы. Расчёт энергетических зон методом Вигнера-Зейтца. Связь электронной структуры кристаллической решетки с механическими свойствами металлов. Энергия сцепления и коэффициент сжимаемости.

Полученная зависимость имеет место лишь для кристаллических сред с частично заполненной 1-й зоной Бриллюэна. Если поверхность Ферми приближается к границам 1-й зоны, то она перестаёт быть сферической. Из рисунка зон Бриллюэна для двумерной решетки как следует, что в точке O_2 на границе

1-й зоны величина энергии $E_2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{\sqrt{2}\pi\hbar}{d} \right)^2$ больше, чем в

точке O_1 на оси p_x , где $E_1 = \frac{1}{2m} \left(\frac{\pi\hbar}{d} \right)^2$. Т.е. поверхность, совпадающая с границами зоны Бриллюэна не изоэнергетическая. Изоэнергетическая поверхность $E_\phi = \text{const}$ должна вытягиваться вдоль осей p_x и p_y , как это изображено на рисунке справа.

Если число электронов равно $2N^3$, то, с учетом удвоения из-за проекции спина, должны быть заполнены все состояния в 1-й зоне Бриллюэна. Но на границе этой зоны $\partial E/\partial p = 0$ и вытя-



нувшаяся вдоль осей p_x и p_y поверхность Ферми должна пересекать границы зон Бриллюэна под прямым углом. В результате часть электронов выходит из первой зоны во вторую, т.е. окажется во второй разрешенной энергетической зоне. Таким электронам энергетически выгодно заполнять состояния во второй зоне Бриллюэна вблизи точки O_1 , образуя в этой зоне заполненные электронные карманы и оставляя незаполненными состояния вблизи точки O_2 в углу первой зоны Бриллюэна (дырочные карманы).

По этой причине, например, число квазисвободных электронов в решетках, образованных атомами с четной валентностью, точно совпадает с числом энергетических состояний в валентной зоне, но переходя в электронные карманы такие электроны способны создать проводимость (полуметаллы). Но главной причиной существования проводимости у элементов с четной валентностью является гибридизация, т.е. перекрывание энергетических зон, соответствующих разным зонам Бриллюэна.

В результате для трехмерных кристаллов, решетки которых состоят из атомов с большим числом электронов, поверхности Ферми могут принимать очень причудливый вид.

Продemonстрируем теперь один из методов расчета энергетических зон в металлах в том случае, когда валентные электроны нельзя считать почти свободными и движущимися независимо друг от друга, а необходимо учесть их взаимодействие. Такое взаимодействие приводит к появлению обменного и кулоновского интеграла. Вывод этих поправок достаточно сложен, поэтому приведем конечный результат их вычисления.

Средняя величина обменной энергии, приходящаяся на один электрон в кубической решетке, выраженная через параметр r_0 (7.27), отрицательна, т.к. обеспечивает минимум энергии для образования межатомной связи, и равна $\langle E_{i\text{обм}} \rangle = -\frac{0,916}{r_0} E_1$. Так как электрон является “размазанным” по ячейке

Вигнера-Зейтца облаком электронной плотности, то необходимо учесть энергию кулоновского взаимодействия разных участков этого облака между собой (собственную энергию электрона). Также надо учесть кулоновское взаимодействие с зарядами из соседних ячеек. Всё это даёт поправку, называемую корреляционной энергией. Её полуэмпирическое выражение, предложенное Нозьером и Пайнсом и достаточно хорошо соответствующее экспериментальным данным, имеет вид

$\langle E_{\text{корр}} \rangle = \left(\frac{1,2}{r_0} - 0,112 + 0,031 \ln r_0 \right) E_1$. В итоге суммарная средняя энергия одной частицы газа квазисвободных электронов имеет величину

$$\langle E_e \rangle = \langle E_k \rangle + \langle E_{\text{обм}} \rangle + \langle E_{\text{корр}} \rangle = \frac{2,21}{r_0^2} E_1 - \frac{0,916}{r_0} E_1 + \left(\frac{1,2}{r_0} - 0,115 + 0,031 \ln r_0 \right) E_1, \quad (8.1)$$

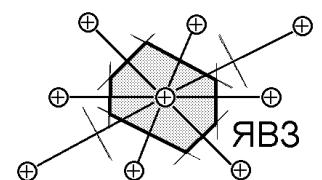
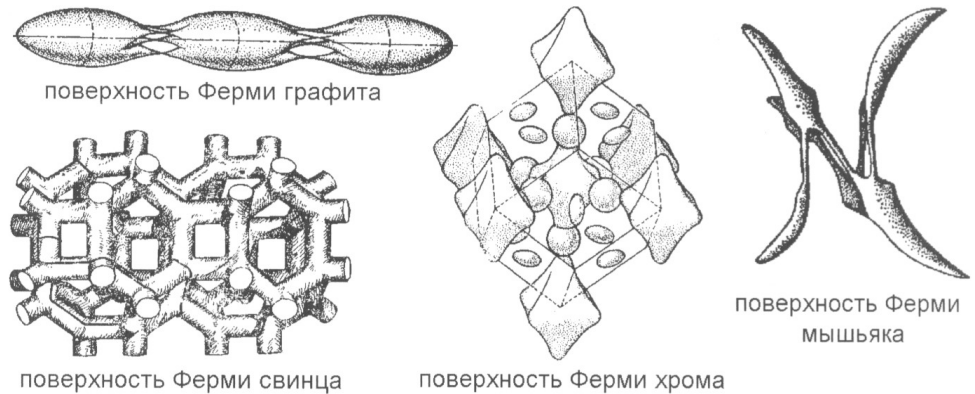
где $E_1 = 13,6$ эВ – электронный Ридберг.

Задания:

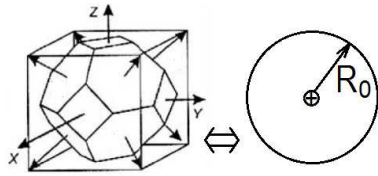
1. Объяснить образование разрешенной энергетической зоны (зоны проводимости) в простых металлах с помощью метода Вигнера-Зейтца.

Решение:

Самым простым методом расчёта энергетических зон в металлах является метод ячеек Вигнера-Зейтца (ЯВЗ). Для её построения выбирают узел (ион), который будет находиться в центре ячейки, проводят от него отрезки прямых линий ко всем ближайшим узлам, и через середину каждого отрезка проводят пер-



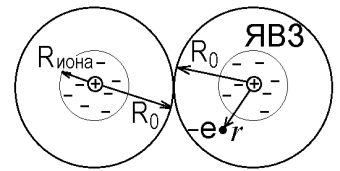
пендикулярную к отрезку плоскость. Такие плоскости ограничат объём ячейки.



В случае плотноупакованных металлов ячейки Вигнера-Зейтца хорошо аппроксимируются сферой с радиусом R_0 , совпадающим с ковалентным радиусом, в центре которой находится ион. Например, ЯВЗ для ОЦК-решетки имеет вид усеченного октаэдра и показана на рисунке слева.

Ионные радиусы, т.е. те расстояния, на которые атомы сближены в ионных кристаллах, всегда меньше ковалентных радиусов, на которые они сближены в случае ковалентной или металлической связи. Например, для Na $R_{\text{иона}} = 0,095 \text{ нм} < R_0 = 0,185 \text{ нм}$.

Сделаем допущение: если электрон находится внутри одной сферы (ЯВЗ), то на него действуют только те электроны, которые оказались внутри этой сферы и только поле иона в её центре. Причем поле иона действует только в небольшой области с радиусом $R_{\text{иона}}$ вблизи центра ячейки, а в остальной её части электрон можно считать свободным. На расстояние $2R_0$ ионы раздвинуты благодаря связующей орбитали. При таком допущении мы пренебрегаем пока и обменным взаимодействием, и взаимодействием с электронами (электронными облаками) из соседних ячеек, и кулоновским электростатическим взаимодействием ячеек друг с другом как целого. Т.е. рассматриваем самую упрощённую модель, учитывающую только кинетическую энергию электрона и кулоновскую энергию его взаимодействия с ионом.



В таком случае имеем задачу о движении электрона в центрально-симметричном поле, когда координатная часть волновой функции электрона ищется в виде $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = f_n(r) Y_l^m(\theta, \phi)$, а радиальная волновая функция определяется из уравнения Шрёдингера (3.4)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df_n}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - U_{\text{иона}}(r)) f_n = 0.$$

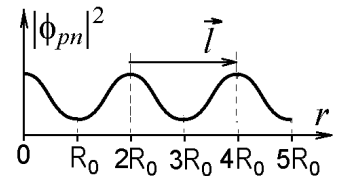
Решать это уравнение так, как мы это делали в случае изолированного атома, используя граничное условие $f(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, нельзя. Электрон находится в периодическом поле решётки, и волновая функция электрона в большей части ячейки должна быть похожей на волновую функцию свободной частицы

$$(7.15), f_n(\vec{r}) = \phi_{\vec{p}n}(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}\right) u_{\vec{p}n}(\vec{r}), \quad (8.2)$$

где $u_{\vec{p}n}(\vec{r}) = u_{\vec{p}n}(\vec{r} + \vec{l})$, а на границе ячейки должна удовлетворять условию периодичности (7.17) и без скачка должна переходить в волновую функцию электрона из следующей ячейки:

$$\phi_{\vec{p}n}(\vec{r}) = \phi_{\vec{p}n}(\vec{r} + \vec{l}), \quad (8.3)$$

$$\left. \frac{d\phi_{\vec{p}n}(\vec{r})}{dr} \right|_{r=R_0, 3R_0, 5R_0, \dots} = 0. \quad (8.4)$$



Видно, что согласно (8.2) условие (8.3) автоматически выполняется для импульса $\vec{p} = 0$, соответствующего центру первой зоны Бриллюэна. Решение уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m_e} \phi_{\vec{p}n} + U_{\text{ион}}(r) \phi_{\vec{p}n} = E_{\vec{p}n} \phi_{\vec{p}n} \quad (8.5)$$

в этом случае ($\vec{p} = 0$) соответствует дну зоны проводимости для хорошо проводящих электрический ток металлов, и позволяет найти волновую функцию $\phi_{0n}(\vec{r})$ и соответствующее ей минимальное значение энергии E_{0n} в n -й энергетической зоне. Для этого задают конкретный вид функции $U_{\text{ион}}(r)$ и производят вычисления численными методами (это достаточно трудоёмкий процесс).

Чтобы найти решение (8.5) при $\vec{p} \neq 0$, подставляют решение в виде, аналогичном (8.2):

$$\phi_{\vec{p}n}(\vec{r}) = \exp\left(\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}\right) \phi_{0n}(\vec{r}). \quad (8.6)$$

Вычисление производных даёт

$$\bar{\nabla}^2 \phi_{\vec{p}n}(\vec{r}) = \bar{\nabla} \bar{\nabla} \left(\exp \left(\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar} \right) \phi_{0n} \right) = \bar{\nabla} \left(\left(\frac{i\vec{p}}{\hbar} \phi_{0n} + \bar{\nabla} \phi_{0n} \right) \exp \left(\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar} \right) \right) = \left(\left(\frac{i\vec{p}}{\hbar} \right)^2 \phi_{0n} + 2 \frac{i\vec{p}}{\hbar} \bar{\nabla} \phi_{0n} + \bar{\nabla}^2 \phi_{0n} \right) \exp \left(\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar} \right).$$

Подставляя этот результат в (8.5) и сокращая на $\exp(i\vec{p}\vec{r}/\hbar)$, имеем

$$E_{\vec{p}n} \phi_{0n}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \bar{\nabla}^2 \phi_{0n}(\vec{r}) - \frac{i\hbar \vec{p}}{m_e} \bar{\nabla} \phi_{0n}(\vec{r}) + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} \phi_{0n}(\vec{r}) + U_{\text{ион}} \phi_{0n}(\vec{r}).$$

Это выражение умножим слева на сопряженную функцию $\phi_{0n}^*(\vec{r})$ и проинтегрируем по объёму ЯВЗ, считая, что выполнено условие нормировки $\int_{4\pi R_0^3/3} \phi_{0n}^*(\vec{r}) \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r = 1$, что даёт

$$E_{\vec{p}n} = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \int \phi_{0n}^*(\vec{r}) U_{\text{ион}} \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r - \frac{\hbar^2}{2m_e} \int \phi_{0n}^*(\vec{r}) \bar{\nabla}^2 \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r - \frac{i\hbar \vec{p}}{m_e} \int \phi_{0n}^*(\vec{r}) \bar{\nabla} \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r.$$

Последнее слагаемое в этом выражении равно нулю, т.к. для сферически симметрично задачи

$$\vec{p} \cdot \bar{\nabla} \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r = \vec{p} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} \phi_{0n}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \sim \cos \theta \sin \theta d\theta, \text{ и интеграл по } \theta \text{ в пределах от } 0 \text{ до } \pi \text{ равен } 0.$$

В итоге получили выражение уровней энергии, соответствующих зоне проводимости металла:

$$E_{\vec{p}n} = E_{0n} + \frac{\vec{p}^2}{2m_e}, \text{ где } E_{0n} = \int \phi_{0n}^*(\vec{r}) U_{\text{ион}} \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r - \frac{\hbar^2}{2m_e} \int \phi_{0n}^*(\vec{r}) \bar{\nabla}^2 \phi_{0n}(\vec{r}) d^3r \quad (8.7)$$

это энергия Вигнера-Зейтца, т.е. нижний уровень разрешенной энергетической зоны, получаемый с помощью численных методов. К нему добавляются кинетические энергии $\vec{p}^2/2m_e$ электронов со всеми дискретными значениями импульсов, соответствующих 1-й зоне Бриллюэна. Средняя энергия, приходящаяся на один электрон в такой зоне согласно (7.28) равна

$$\langle E_{\vec{p}n} \rangle = E_{0n} + \frac{3}{5} E_{\text{Ф}} = E_{0n} + \frac{2,21}{r_0^2} E_1 \quad (8.8)$$

Приведенный расчет был сильно упрощён принятыми выше допущениями. И, тем не менее, результат во многом достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Для примера запишем величину энергии сцепления одновалентных металлов, приходящуюся на 1 моль решётки, содержащей $N_{\text{Авогадро}}$ атомов:

$$E_{\text{сц}} = N_{\text{Ав}} (\langle E_{\vec{p}n} \rangle - E_{\text{атома}}) = N_{\text{Ав}} \left(E_{0n} + \frac{3}{5} E_{\text{Ф}} - E_{\text{атома}} \right), \quad (8.9)$$

где $E_{\text{атома}}$ - энергия основного состояния валентного электрона в изолированном атоме, а величина энергии сцепления $E_{\text{сц}}$ равна энергии, которую надо сообщить 1 молю металла, чтобы разделить его на отдельные атомы.

Для Na, например рассчитанная величина $E_{0n} = -0,611 \cdot E_1$, $3E_{\text{Ф}}/5 = 0,144 \cdot E_1$, $E_{\text{атома}} = -0,378 \cdot E_1$, где $E_1 = 13,6$ эВ, и $E_{\text{сцNa}} = N_{\text{Ав}} (-0,089 \cdot E_1) = -1,158 \cdot 10^5$ Дж/моль, в то время, как экспериментальная величина $E_{\text{сцNa}} = -1,107 \cdot 10^5$ Дж/моль.

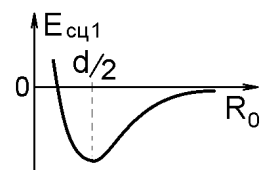
экспер

Энергия $E_{\text{сц1}}(R_0)$ должна иметь минимум, который соответствует межатом-

$$\text{ному расстоянию } d: \quad \left. \frac{dE_{\text{сц1}}}{dR_0} \right|_{R_0=d/2} = 0. \quad (8.10)$$

Трудность в том, что сама формула для $E_{\text{сц1}}$ получается численным интегрированием

уравнения Шрёдингера (8.5), и для нахождения производной (8.10) необходимо произвести это чис-



ленное вычисление много раз, чтобы получить удовлетворительную зависимость $E_{\text{сц1}}(R_0)$

Джон Бардин предложил достаточно хорошую интерполяционную формулу такой зависимости:

$$E_{\text{сц1}} = E_{0n} + \frac{3}{5} E_{\text{ф}} - E_{\text{атома}} = \left(\frac{A}{R_0} + \frac{B}{R_0^2} + \frac{C}{R_0^3} \right) E_1 - E_{\text{атома}}, \quad (8.11)$$

где A, B, C – постоянные. Фрëлих уточнил эту формулу, обнаружив, что вблизи уровня $E = E_{0n}$ постоянная $A = -3r_{\text{Б}}$, а второе слагаемое в (8.11) – это средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон: $\frac{B}{R_0^2} = \frac{3}{5} E_{\text{ф}} = \frac{2,21}{r_0^2} E_1$ (7.28). Тогда энергия Вигнера-Зейтца, записанная с помощью параметра

r_0 примет вид $E_{0n} = \left(\frac{-3r_{\text{Б}}}{R_0} + \frac{C}{R_0^3} \right) E_1$, где C – единственный параметр, для определения которого надо проводить численное решение уравнения Шрёдингера один раз.

В действительности, необходимо рассчитывать энергию сцепления по более точной формуле с учетом обменной и корреляционной энергии, величины которых в расчете на один атом приведены в (8.1). Тогда величина энергии сцепления, приходящаяся на одну ячейку ЯВЗ:

$$\begin{aligned} E_{\text{сц1}} &= E_{0n} + \frac{3}{5} E_{\text{ф}} + \langle E_{\text{обм}} \rangle + \langle E_{\text{корр}} \rangle - E_{\text{атома}} = E_{0n} + \langle E_e \rangle - E_{\text{атома}} = \\ &= E_{0n} + \frac{2,21}{r_0^2} E_1 - \frac{0,916}{r_0} E_1 + \left(\frac{1,2}{r_0} - 0,115 + 0,031 \ln r_0 \right) E_1 - E_{\text{атома}}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Оказывается, что параметры электронной структуры кристаллической среды, вычисленные в квантовой теории, позволяют определить многие из её механических свойств.

2. Зная зависимость энергии сцепления от межатомного расстояния (от радиуса ЯВЗ), получить формулу для коэффициента сжимаемости металла.

Решение:

Коэффициент сжимаемости вычисляется по формуле $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$. При быстром (адиабатическом) сжатии среды входящую сюда производную можно вычислить с помощью I-го начала термодинамики

$$T dS = dU + p dV, \text{ откуда } p = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \text{ и } \frac{dp}{dV} = -\frac{d^2 U}{dV^2}.$$

Но объём среды из N атомов пропорционален объёму ячейки Вигнера-Зейтца $V \approx N 4\pi R_0^3/3$, откуда $\frac{dV}{V} = \frac{3dR_0}{R_0}$ и $\frac{1}{\beta} = -\frac{V dp}{dV} = V \frac{d}{dV} \frac{dU}{dV} = \frac{1}{V} \frac{V}{dV} \frac{V}{dV} d^2 U = \frac{1}{V} \frac{R_0^2}{9} \frac{d^2 U}{dR_0^2}$. Но $\frac{U}{V}$ – это внутренняя энергия единицы объёма среды или суммарная энергия сцепления всех её атомов (ячеек), число которых равно концентрации атомов n : $\frac{U}{V} = E_{\text{сц1}} \cdot n$, где $E_{\text{сц1}}$ – энергия сцепления (8.9) или (8.10), приходя-

щаяся на 1 атом (на одну ЯВЗ). В результате $\frac{1}{\beta} = n \frac{R_0^2}{9} \frac{d^2 E_{\text{сц1}}}{dR_0^2}$. (8.13)

3. Определить величину скорости звука в простом металле и коэффициент его сжимаемости с помощью формулы для средней энергии валентного электрона.

Решение:

Из курса термодинамики известно, что скорость звука в конденсированной среде определяется зависимостью давления p от плотности среды ρ : $v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{dp}{m dn}}$, (8.14)

где p – давление, V – объём, N – число частиц с массой m в этом объёме, $n = N/V$ – плотность числа частиц (валентных электронов или атомов в одновалентном металле).

Из уравнения Гиббса-Дюгема $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ при условии термодинамического равновесия

$$T=\text{const} \text{ получаем } \frac{dp}{dn} = \frac{N}{V} \frac{d\mu}{dn} = n \frac{d\mu}{dn}. \quad (8.15)$$

А так как химпотенциал или энергия, приходящаяся на одну частицу электронного газа в единице объёма $\mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N}(n\langle E_1 \rangle) = \frac{\partial}{\partial n}(n\langle E_e \rangle) \Big|_{V=1\text{м}^3}$, где в качестве средней энергии, приходящейся на один валентный электрон из зоны проводимости, можно использовать выражение (8.12), $\langle E_1 \rangle = \langle E_e \rangle$, то после

$$\text{подстановки в (8.15) получим } \frac{dp}{dn} = n \left(\frac{\partial^2 \langle E_e \rangle}{\partial n^2} + 2 \frac{\partial \langle E_e \rangle}{\partial n} \right) \text{ или } v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{n}{m} \left(\frac{\partial^2 \langle E_e \rangle}{\partial n^2} + 2 \frac{\partial \langle E_e \rangle}{\partial n} \right)}.$$

Для вычисления этих производных учтем соотношение (7.27): $\frac{1}{r_0} = (nV_B)^{1/3}$, где $V_B = \frac{4}{3}\pi r_B^3$. Тогда

выражение (8.12) запишется как $\langle E_e \rangle = \left(2,21(nV_B)^{2/3} + 0,284(nV_B)^{1/3} - 0,115 - 0,031 \cdot \ln(nV_B)^{-1/3} \right) E_1$.

$$\text{Отсюда } \frac{\partial^2 \langle E_e \rangle}{\partial n^2} + 2 \frac{\partial \langle E_e \rangle}{\partial n} = \left(\underbrace{2,21 \left(\frac{4}{3} - \frac{2}{9} \right)}_{=2,456} \cdot V_B^{2/3} n^{-1/3} + \underbrace{0,284 \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{9} \right)}_{=0,1262} \cdot V_B^{1/3} n^{-2/3} + \underbrace{0,031 \left(-\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \right)}_{=-0,0103} \cdot n^{-1} \right) E_1.$$

Переходя обратно к параметру r_0 , подставим $n = (V_B r_0^3)^{-1}$, $n^{-1/3} = V_B^{1/3} r_0$, $n^{-2/3} = V_B^{2/3} r_0^2$ и получим вы-

$$\text{ражение для скорости звука в металле: } v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{E_1}{m} \left(\frac{2,456}{r_0^2} + \frac{0,1262}{r_0} - 0,0103 \right)}. \quad (8.16)$$

Для Na, например, $r_0 = 3,96$.

Коэффициент сжимаемости $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ определяется через скорость звука. Если подставить в

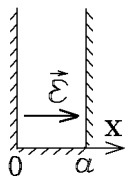
$$\text{эту формулу } V = N/n, \text{ то получим } \beta = -\frac{n}{N} \cdot \frac{d(N/n)}{dp} = \frac{n}{N} \frac{N}{n^2} \frac{dn}{dp} \Big|_{N=\text{const}} = \frac{1}{n} \left(\frac{dp}{dn} \right)^{-1} \underset{\text{из (8.14)}}{=} \frac{1}{nmv_{\text{зв}}^2}.$$

Видим, что многие механические характеристики металла определяются структурой его электронной системы.

Практическое занятие № 24.

Пример контрольных заданий 2-й аттестации для самостоятельной подготовки.

1. Микрочастица с массой m и с зарядом q находилась в одномерной прямоугольной потенциальной яме ширины a с бесконечно высокими стенками (волновая функция такого состояния $\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$). Внутри ямы включают **слабое** электрическое поле с напряжённостью \mathcal{E} и с потенциалом φ ($V = q\varphi$ – энергия частицы в таком поле). На какую величину и в



какую сторону сместится при этом уровень энергии $E_0 = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ основного состояния? Учтеть, что

$$\int \xi \sin^2 \xi d\xi = \left(\xi^2 - \xi \sin(2\xi) - \cos(2\xi) \right) / 4.$$

2. На сколько подуровней расщепляется уровень энергии $4f$ в атоме водорода, если учесть тонкую структуру? Какими будут значения энергии этих подуровней? Ответ обосновать.

3. Считая, что самосогласованное поле Хартри для i -го электрона из оболочки с главным квантовым числом $n=3$ атома с зарядовым числом $Z=22$ равно $\hat{\phi}_i(\vec{r}_i) = \frac{2ke^2}{r_i}$, где

$k = 9 \cdot 10^9$; e – заряд электрона; r_i – его удаление от ядра, найти энергию этого электрона E_i (в эВ).
Указание: сравните уравнения Шредингера для одноэлектронного атома с уравнением Шредингера для указанного многоэлектронного атома.

4. В чём суть метода линейной комбинации атомных орбиталей и каким образом находят связующие орбитали в кристаллическом твёрдом теле?