

# Лекции по физике для математиков

## Часть II

*(предварительная версия<sup>1</sup>)*

---

<sup>1</sup>Компьютерный набор: Олег Голубицкий, Евгений Дебрев, Михаил Мильченко, Максим Ушаков, Александр Черепанов, Дмитрий Шварц, Виктор Шувалов.

# Оглавление

|       |   |    |
|-------|---|----|
| § 1.  | Постоянная Планка. Фотон . . . . .                                  | 5  |
| § 2.  | Дискретность в атомной физике. Правила Бора . . . . .               | 7  |
| § 3.  | Волны де Бройля и их статистическая интерпретация . . . . .         | 8  |
| § 4.  | Состояния и наблюдаемые . . . . .                                   | 12 |
| § 5.  | Представления . . . . .   | 15 |
| § 6.  | Картины Гейзенберга и Шрёдингера . . . . .                          | 17 |
| § 7.  | Одновременная измеримость и соотношение неопределённостей . . . . . | 19 |
| § 8.  | Предельный переход к классической механике . . . . .                | 21 |
| § 9.  | Свободная частица . . . . .   | 23 |
| § 10. | Потенциальная яма . . . . .   | 24 |
| § 11. | Потенциальный барьер . . . . .                                      | 27 |
| § 12. | Периодический потенциал . . . . .                                   | 29 |
| § 13. | Гармонический осциллятор . . . . .                                  | 30 |
| § 14. | Склейка квазиклассических решений в точках поворота . . . . .       | 35 |
| § 15. | Момент количества движения . . . . .                                | 38 |
| § 16. | Движение в центральном поле . . . . .                               | 40 |
| § 17. | Рассеяние . . . . .   | 44 |
| § 18. | Кулоново поле . . . . .   | 46 |
| § 19. | Заряд в электромагнитном поле . . . . .                             | 50 |
| § 20. | Стационарная теория возмущений . . . . .                            | 53 |
| § 21. | Квантовые переходы . . . . .  | 56 |
| § 22. | Рассеяние в борновском приближении . . . . .                        | 59 |
| § 23. | Спин в нерелятивистской теории . . . . .                            | 60 |
| § 24. | Электрон в центральном поле . . . . .                               | 63 |
| § 25. | Принцип Паули . . . . .   | 66 |
| § 26. | Обменное взаимодействие . . . . .                                   | 67 |
| § 27. | Периодическая система элементов . . . . .                           | 70 |
| § 28. | Смешанные состояния . . . . .                                       | 73 |
| § 29. | Энтропия и температура . . . . .                                    | 75 |
| § 30. | Первое начало термодинамики . . . . .                               | 77 |
| § 31. | Каноническое распределение Гиббса . . . . .                         | 81 |
| § 32. | Большое каноническое распределение . . . . .                        | 84 |
| § 33. | Статистики Ферми, Бозе и Больцмана . . . . .                        | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| § 34. Вырожденный Ферми - газ . . . . .                               | 90  |
| § 35. Бозе - газ при низких температурах . . . . .                    | 93  |
| § 36. Фотоны и фононы в равновесии с веществом . . . . .              | 95  |
| § 37. Суперсимметричный осциллятор . . . . .                          | 99  |
| § 38. Метод факторизации и квантовая механика Виттена . . . . .       | 102 |
| § 39. Суперсимметрия в задаче об электроны в магнитном поле . . . . . | 107 |

# Список рисунков

|  |    |
|--|----|
| 3.1. Дифракция . . . . .   | 8  |
| 10.1. Прямоугольная потенциальная яма . . . . .                      | 24 |
| 10.2. $\operatorname{tg} ka/2 = \varkappa/k$ . . . . .               | 25 |
| 10.3. $\operatorname{ctg} ka/2 = -\varkappa/k$ . . . . .             | 25 |
| 11.1. Потенциальная ступенька . . . . .                              | 27 |
| 11.2. Потенциальный барьер . . . . .                                 | 28 |
| 14.1. Правая точка поворота . . . . .                                | 35 |
| 14.2. Левая точка поворота . . . . .                                 | 36 |
| 14.3. Потенциальная яма . . . . .                                    | 36 |
| 14.4. Потенциальный барьер в квазиклассическом приближении . . . . . | 36 |
| 16.1. . . . . .  | 42 |
| 26.1. Расщепление уровней за счёт обменного взаимодействия . . . . . | 68 |
| 30.1. Расширение газа сопровождается работой . . . . .               | 77 |
| 30.2. Цикл Карно . . . . .   | 79 |
| 35.1. Химический потенциал Бозе-газа . . . . .                       | 93 |

# Глава 1.

## Физические основы квантовой теории

### § 1. Постоянная Планка. Фотон

К началу 20 в. в физике утвердились принципы *классической теории*, согласно которой в природе существуют объекты двух принципиально разных типов: частицы и поля. Частицы подчиняются законам механики, которые наиболее просто формулируются на языке методов Лагранжа и Гамильтона. Закон движения частиц определяется стационарностью функционала действия, заданного в конфигурационном пространстве. Точечные частицы движутся по определенным траекториям, движение характеризуется значениями координат и скоростей частиц. Поля, представляющие собой материю, непрерывно распределённую в пространстве, выполняют роль переносчика взаимодействия между частицами. Типичным для полей является волновой характер распространения.

Между тем, целый ряд экспериментальных фактов, накопленных при исследовании явлений микромира, оказалось невозможно объяснить с позиций классической теории. Одним из таких фактов является характер спектра теплового электромагнитного излучения (чёрного излучения). Согласно теории, основанной на принципах электродинамики и классической статистической термодинамики, спектральная плотность энергии излучения  $\rho(\omega)$ , определяемая соотношением

$$\frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2}{8\pi} = \int_0^\infty \rho_{\text{кл}}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота, зависит только от температуры  $T$  и выражается формулой Рэлея–Джинса

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

(здесь температура измеряется в энергетических единицах,  $c$  — скорость света). Эта формула находится в резком противоречии с экспериментом в области частот

$$\omega \gtrsim \frac{T}{\hbar}, \quad (3)$$

где  $\hbar$  — новая физическая константа — *постоянная Планка*. Численное значение этой постоянной  $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек, имеющей размерность действия, было определено после того, как М. Планк в 1900 г. предложил другое выражение для  $\rho(\omega)$ , которое находилось в согласии с экспериментальными данными для всех доступных наблюдению частот:

$$\rho(\omega) = \rho_{\text{кл}}(\omega) \frac{\hbar\omega/T}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (4)$$

и которое совпадает с  $\rho_{\text{кл}}$  при  $\hbar\omega \ll T$ . В области высоких частот спектральное распределение Планка экспоненциально спадает:

$$\rho(\omega) \sim \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/T}, \quad (5)$$

а максимум в спектре приходится на частоту  $\omega_{\max} \sim 2.8 T$ , линейно возрастающую с увеличением температуры (закон смещения Вина).

Формула (4) позволила преодолеть парадокс классической теории, известный, как *ультрафиолетовая катастрофа*: классическое распределение (2) приводит к бесконечной полной энергии излучения. Интегрирование планковского распределения (4) приводит к конечному результату:

$$E = \frac{\pi^2 T^4}{15c^3 \hbar^3} \quad (6)$$

(закон Стефана–Больцмана), который хорошо согласуется с астрофизическими данными для излучения звезд. Теоретические предпосылки, на основании которых Планком была выведена носящая его имя формула (4), состояли в замене классического описания процесса излучения как непрерывной передачи энергии от осциллирующих зарядов электромагнитному полю на «квантовое» описание, в котором предполагалось, что энергия осцилляторов может принимать лишь дискретный ряд значений.

Между тем другие эксперименты свидетельствовали о том, что само электромагнитное поле в ряде случаев следует рассматривать как совокупность частиц — фотонов — энергия  $\epsilon$  которых связана с частотой электромагнитных волн *соотношением Эйнштейна*

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad (7)$$

предложенным им в 1905 г. для объяснения порогового характера *фотоэффекта*. Фотоэффект состоит в испускании некоторыми веществами электронов при облучении. Особенностью экспериментальных данных, которую не удастся объяснить с помощью классической теории, является существование минимальной частоты  $\omega_0$ , ниже которой облучение, как бы велика не была его интенсивность, не приводит к эмиссии электронов. Идея Эйнштейна состояла в том, что если излучение представляет собой поток фотонов с энергией (7), а испускание свободного электрона является результатом соударения фотона с одним из связанных электронов в веществе, то величина  $\hbar\omega$  должна быть не меньше *работы выхода* электрона  $A_{\text{ВЫХ}}$  — величины, равной разности энергий связанного и свободного электронов. Если  $\hbar\omega > A_{\text{ВЫХ}}$ , то электрон массы  $m$  вылетает с отличной от нуля скоростью  $v$ , определяемой из закона сохранения энергии

$$\frac{mv^2}{2} + A_{\text{ВЫХ}} = \hbar\omega. \quad (8)$$

Если же  $\hbar\omega < A_{\text{ВЫХ}}$ , то баланс энергий невозможен, что и объясняет существование пороговой частоты фотоэффекта.

Представление о фотонах как о квантах электромагнитного поля открыло возможность более глубокого обоснования формулы Планка, связав дискретность изменения энергии излучающего осциллятора с дискретностью энергии поля излучения. Именно таким образом формула Планка и выводится в современной квантовой статистической физике (см. § 36).

Еще один эксперимент, в котором электромагнитные волны проявляют себя как совокупность фотонов, это *эффект Комптона*, открытый в 1923 г. При рассеянии рентгеновских лучей свободными электронами наблюдается изменение частоты на величину, зависящую от угла рассеяния. Между тем в классической электродинамике рассеяние на свободном электроне описывается формулой Томсона и (в нерелятивистском пределе) не зависит от частоты. Наблюдаемые в комптоновском рассеянии закономерности получают естественную интерпретацию, если предположить, что процесс столкновения удовлетворяет закону сохранения 4-импульса

$$p_e^\mu + \hbar k^\mu = p_e^{\mu'} + \hbar k'^\mu, \quad (9)$$

где  $p_e^\mu$  и  $p_e^{\mu'}$  — 4-импульсы электрона до и после столкновения, а  $k^\mu$  — четырёхмерный волновой вектор,  $k^\mu = (\omega, \mathbf{k})$ ,  $|\mathbf{k}| = \omega/c$ , падающей и рассеянной волн. Таким образом, фотон имеет энергию  $\hbar\omega$ , а также обладает импульсом

$$\mathbf{p}_\gamma = \hbar\mathbf{k}, \quad (10)$$

что находится в полном согласии с принципами специальной теории относительности. Действительно, поскольку частота и волновой вектор волны преобразуются при переходе от одной инерциальной системы отсчёта к другой как 4-вектор, причем его временная компонента отождествляется с деленной на  $\hbar$  энергией фотона, то пространственная компонента должна быть равна деленному на  $\hbar$  импульсу.

## § 2. Дискретность в атомной физике. Правила Бора

Неадекватность классической теории явлениям микромира проявляется уже в самом факте устойчивости основного состояния атомов. Из экспериментов Резерфорда по рассеянию альфа-частиц атомами однозначно следовало, что размеры атомных ядер ничтожно малы по сравнению с размерами самих атомов. В результате стала общепринятой *планетарная модель* атома, в которой точечные электроны движутся по эллиптическим орбитам в поле точечного ядра. Однако, согласно классической электродинамике, ускоренно движущийся электрон должен излучать, и время жизни атома оказывается ничтожно малым. Таким образом, излучение электронов в атомах не может подчиняться законам классической физики. При этом наблюдения свидетельствуют о *дискретности* спектральных линий, частоты которых определяются двухпараметрической формулой

$$\omega_{nn'} = \mathcal{R}Z^2 \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1)$$

где  $Z$  — заряд ядра в единицах абсолютной величины заряда электрона,  $\mathcal{R}$  — *постоянная Ридберга*,  $n$  и  $n'$  — натуральные числа. Согласно классической теории, излучение при периодическом движении заряда происходит на частотах, кратных основным частотам движения. Наблюдаемые частоты (1) имеют совершенно иной характер.

Для объяснения формулы (1) Бором в 1913 г. была предложена модель, основанная на двух постулатах. Первый постулат гласил, что механическая система, совершающая финитное движение, может находиться лишь в дискретных стационарных состояниях, определяемых квантованием фазовых интегралов

$$\oint p_k dq^k = 2\pi\hbar n_k \quad (\text{суммирования нет}), \quad (2)$$

где  $p_k$  — обобщённые импульсы, отвечающие координатам  $q^k$ , а  $n_k$  — натуральные *квантовые числа*. Для классической системы с независимым от времени гамильтонианом, допускающей разделение переменных в уравнении Гамильтона–Якоби, действие имеет вид

$$S = -Et + \sum_k S_k(q^k), \quad (3)$$

при этом  $p_k = \partial S_k / \partial q^k$ , а  $E$  — полная энергия. Если движение является квазипериодическим, то для каждой из обобщённых координат можно определить фазовый интеграл (2) (адиабатический инвариант), который будет зависеть от энергии и других констант разделения. Условие квантования (2) означает, что все эти интегралы принимают дискретные значения, поэтому энергия и другие константы разделения оказываются *квантованными*. Согласно Бору, электрон в атоме, находящийся в одном из таких дискретных состояний, классически не излучает вовсе. Однако, если данное состояние является *возбуждённым*, то возможны скачкообразные переходы в другие дискретные состояния с меньшей энергией. *Основное* же состояние атома, имеющее минимальную энергию, является абсолютно устойчивым.

Второй постулат состоял в том, что при переходе из состояния с энергией  $E_n$  (здесь  $n$  означает всю совокупность квантовых чисел  $n_k$ ) в состояние  $E_{n'}$  может излучаться фотон с частотой, пропорциональной разности энергий

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar}. \quad (4)$$

На основании этого соотношения Бору удалось объяснить существование спектральных серий (1). Наиболее просто производится квантование круговых орбит, для которых (в полярных координатах)

$$S = -Et + p_\varphi \varphi, \quad (5)$$

где  $p_\varphi = \text{const}$  — момент количества движения,  $p_\varphi = mvr$  ( $r$  — радиус орбиты,  $v$  — скорость частицы). Квантование по формуле (2) приводит к соотношению

$$mvr = \hbar n. \quad (6)$$

Если выразить скорость электрона через радиус орбиты, исходя из баланса сил

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (7)$$

и результат подставить в (6), будем иметь

$$r = Z^{-1} r_B n^2, \quad (8)$$

где  $r_B = \hbar^2/mc^2$  — боровский радиус (численное значение  $r_B \sim 10^{-8}$  см). Полная энергия электрона на круговой орбите есть

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}, \quad (9)$$

где снова учтено соотношение (7). С учетом (8), окончательно получим:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2r_B n^2}. \quad (10)$$

В случае эллиптических орбит квантованию подвергаются два фазовых интеграла, связанных с радиальным и угловым движением, что приводит появлению двух квантовых чисел  $n_\varphi$  и  $n_r$ . Оказывается, что формула (10) остается справедливой и в этом случае, так как квантовые числа  $n_\varphi$  и  $n_r$  входят в выражение для энергии в виде суммы  $n = n_\varphi + n_r$ . Подстановка (10) в (4) приводит в точности к формуле (1) для спектральных серий, причём постоянная Ридберга оказывается равной

$$\mathcal{R} = \frac{e^2}{2\hbar r_B} = \frac{me^4}{2\hbar^3}. \quad (11)$$

Таким образом, модель Бора дала блестящее совпадение с экспериментом. С точки зрения современной квантовой теории, правила Бора соответствуют большим значениям квантовых чисел  $n_k \gg 1$ . Однако формула (10) совпадает с точным результатом квантовой механики при всех  $n$ , что связано с особым характером кулоновской задачи. Таким образом, успех теории Бора, которая роверялась именно для низших значений  $n$ , был до известной степени исторической случайностью. Заметим, что для гармонического осциллятора в теории Бора получается спектр энергий  $E_n = \hbar\omega n$ , что также совпадает с формулой квантовой механики при всех  $n$  с точностью до аддитивной постоянной, равной энергии осциллятора при  $n = 0$ .

### § 3. Волны де Бройля и их статистическая интерпретация

В то время как электромагнитные волны обнаруживают *корпускулярное* поведение в фотоэффекте и эффекте Комптона, электроны проявляют *волновое* поведение в опытах по рассеянию на кристаллах. Именно, облучение кристалла потоком электронов некоторой фиксированной энергии приводит к возникновению *дифракционной картины*. Напомним, что дифракция представляет собой типично волновое явление, которое схематически можно изобразить, как показано на рис. 1. Поток монохроматических

волн падает на экран  $A$ , в котором проделаны две узкие щели, ширина которых много меньше длины волны. Щели 1 и 2 действуют как когерентные источники вторичных волн, порождающие некоторое распределение интенсивности на экране  $B$ . Это распределение имеет характер периодического чередования полос освещенности, между которыми находятся тени. Главный максимум освещенности соответствует точке  $O$ , расположенной симметрично относительно точек 1 и 2. Два соседних минимума  $m_1$  определяются из условия деструктивной интерференции волн, приходящих от двух щелей с разностью хода, равной половине длины волны. Следующие побочные максимумы соответствуют разности хода лучей кратной длине волны, и т. д. Для наблюдения четкой дифракционной картины источник должен быть монохроматическим, а длина волны сравнима по величине с расстоянием между щелями. Аналогичным образом возникает дифракционная картина при рассеянии рентгеновских лучей на кристалле. В этом случае роль щелей играют периодически расположенные кристаллографические плоскости, и дифракционная картина возникает, если длина волны имеет порядок межатомных расстояний.

Рис. 1. Дифракция

При рассеянии на кристаллах пучка электронов с фиксированным значением импульса также обнаруживается дифракционная картина, причём длина волны, определяемая из условия интерференции связана с импульсом  $p$  соотношением де Бройля

$$\lambda_{DB} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (1)$$



Нетрудно видеть, что это соотношение аналогично соотношению Эйнштейна  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  для фотонов, поскольку  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор. Возникновение интерференционной картины при рассеянии электронов можно объяснить, связав с движением электрона распространение некоторой волны (волны де Бройля), если считать, что число электронов, попадающих на экран, зависит от амплитуды волны квадратично. Возникает вопрос о физическом смысле этих волн. Более тонкие эксперименты показывают, что электроны, хотя и проявляют волновые свойства, все же являются частицами, которые можно обнаружить в том или ином месте на экране. Рассмотрим упрощенную картину дифракции на двух щелях (рис. 1). Будем уменьшать интенсивность потока электронов до тех пор, пока в каждый момент через щель будет проходить не более одной частицы. Тогда оказывается, что при многократном повторении опыта можно зафиксировать электрон в определенных (и различных) точках на экране, однако суммарное распределение электронов по-прежнему будет иметь характер дифракционной картины. Анализ этого и множества других экспериментов привел М. Борна в 1926 г. к *статистической интерпретации* волн де Бройля: квадрат модуля комплексной *волновой функции*  $\psi(\mathbf{r}, t)$  определяет плотность вероятности обнаружения электрона в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Тем самым провозглашается, что движение электронов принципиально имеет недетерминистический характер. Невозможно точно предсказать, в какую точку попадет электрон при заданных начальных условиях движения, можно лишь определить *вероятность* попадания в ту или иную точку. Таким образом, соединение волновой и корпускулярной картин движения воедино приводит к теории, принципиально отличающейся от классической механики и имеющей существенно недетерминистическую с классической точки зрения природу.

Покажем, что квантование по Бору круговых орбит электрона в атоме (2.8) можно интерпретировать как результат формирования *стоячей* волны де Бройля на классической орбите. Потребуем, чтобы на окружности радиуса  $r$  укладывалось целое число волн де Бройля:

$$2\pi r = n\lambda_{DB}. \quad (2)$$

Тогда, используя соотношение (1), приходим к формуле

$$rp = mvr = \hbar n, \quad (3)$$

совпадающей с (2.6). Заметим, что с точки зрения современной квантовой механики эти соображения имеют не более чем эвристический характер: реальная волновая функция в атоме имеет более сложную зависимость от трёх пространственных координат, хотя верным является предположение о том, что стационарному состоянию электрона в атоме должна соответствовать *стоячая* волна де Бройля. Напомним, что в отличие от *бегущих* волн, для которых поверхность постоянной фазы перемещается в пространстве, для стоячей волны характерно периодическое пространственное распределение, осциллирующее во времени как целое:  $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\chi(t)$ .

Рассмотрим подробнее распространение волн де Бройля, отвечающих одномерному движению частицы. Оказывается, что в общем случае волновая функция  $\psi(x, t)$  должна быть комплекснозначной, необходимость этого станет ясной позже, когда будет развит математический аппарат квантовой механики в окончательной форме. Комплексная монохроматическая волна, отвечающая соотношению де Бройля (1) и эйнштейновскому соотношению между энергией и частотой (1.7), имеет вид

$$\psi_k(x, t) = C_k e^{i(kx - \omega_k t)}, \quad (4)$$

где  $k = p/\hbar$ ,  $\omega_k = p^2/(2m\hbar) = \hbar k^2/(2m)$  и  $C_k$  произвольная комплексная постоянная. Величина  $kx - \omega_k t$  представляет собой *фазу* волны, точка постоянной фазы  $kx - \omega_k t = \text{const}$  движется с *фазовой скоростью*

$$v_\Phi = \frac{\omega_k}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}. \quad (5)$$

Это соотношение может показаться неудовлетворительным: фаза волны де Бройля движется с половинной скоростью механического движения. Однако, ввиду статистической интерпретации волновой функции, такое заключение было бы преждевременным. Монохроматическая волна (4) имеет постоянную по модулю амплитуду  $|\psi_k^2| = |C_k|^2$ , поэтому в состоянии (4) частица может быть с равной вероятностью обнаружена в любой точке. Строго говоря, волновая функция (4) вообще не допускает вероятностной интерпретации, так как полная вероятность расходится. Выход из положения состоит в рассмотрении не монохроматической волны, а *волнового пакета*

$$\psi(x, t) = \int_{\mathbb{R}} \psi_k(x, t) dk = \int_{\mathbb{R}} C(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk \quad (6)$$

с некоторой функцией  $C_k = C(k)$ , выбранной так, чтобы интеграл, представляющий полную вероятность найти частицу где-либо, был равен единице

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi|^2 dx = 1, \quad (7)$$

т. е. чтобы волновая функция принадлежала  $L^2(\mathbb{R})$ . Простейший волновой пакет отвечает выбору

$$C(k) = C \{ \theta(k - k_0 + \Delta k/2) - \theta(k - k_0 - \Delta k/2) \}, \quad (8)$$

где  $k_0$  — средний волновой вектор, а  $\Delta k$  — ширина распределения в пространстве волновых векторов. Представим частоту в виде разложения в ряд Тейлора

$$\omega_k = \omega_{k_0} + \left. \frac{\partial \omega_k}{\partial k} \right|_{k_0} (k - k_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \omega_k}{\partial k^2} \right|_{k_0} (k - k_0)^2, \quad (9)$$

которое в данном случае является точным, поскольку  $\omega_k$  — квадратичная функция  $k$ . Если  $\Delta k \ll k_0$ , то сохраняя лишь первый линейный член по  $(k - k_0)$  и выполнив интегрирование, находим

$$\psi(x, t) = 2C \frac{\sin \left[ \frac{\Delta k}{2} (x - v_{\text{гп}} t) \right]}{x - v_{\text{гп}} t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}, \quad (10)$$

где  $\omega_0 = \omega_{k_0}$  и введена *групповая скорость* пакета

$$v_{\text{гп}} = \left. \frac{\partial \omega_k}{\partial k} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}. \quad (11)$$

Функция (10) сосредоточена вокруг точки  $x = v_{\text{гп}} t$ , движущейся со скоростью  $v_{\text{гп}}$ . Как видно, групповая скорость распространения пакета действительно совпадает с классической скоростью частицы.

Помимо перемещения в целом, волновой пакет с течением времени также испытывает расширение (расплывается). Искажение формы пакета (10) будет происходить за счет неучтенного квадратичного члена в (9). Время расплывания можно оценить исходя из условия, что отброшенный квадратичный член в (9) дает дополнительное изменение фазы порядка единицы,

$$\frac{(\Delta k)^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \omega_k}{\partial k^2} \right|_{k_0} t_{\text{распл}} \sim 1. \quad (12)$$

Учитывая, что  $\omega_k = \hbar k^2/2m$ , находим по порядку величины

$$t_{\text{распл}} \sim \frac{m}{\hbar (\Delta k)^2}, \quad (13)$$

т. е. расплывание происходит тем быстрее, чем больше величина  $\Delta k$ . Это нетрудно понять и с физической точки зрения: каждое значение  $k$  в волновом пакете соответствует движению с определенным импульсом  $p = \hbar k$ . Чем больше разброс по импульсам, тем больше искажается первоначальная форма волнового пакета. В окончательной формулировке квантовой механики функция  $C(k)$ , нормированная надлежащим образом, интерпретируется как амплитуда вероятности обнаружить частицу имеющей импульс  $p = \hbar k$ . Как видно из формулы (10), ширина главного максимума  $\Delta x$  модуля волновой функции в момент времени  $t$  связана с  $\Delta k$  соотношением  $\Delta k \cdot \Delta x \sim 1$ , или

$$\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar. \quad (14)$$

Поэтому чем точнее локализован волновой пакет в пространстве, тем больше соответствующая неопределенность импульса. В пределе точной локализации,  $\Delta x = 0$ , будем иметь  $\Delta p = \infty$ , т. е. импульс не определен вовсе. Напротив, монохроматическая волна де Бройля соответствует  $\Delta p = 0$ , при этом координата вовсе не определена.

Для успешного объяснения интерференции электронных волн в опытах по рассеянию электронов на кристаллах необходимо, чтобы амплитуды вероятности складывались линейно. Это условие формулируется как *принцип суперпозиции*: если возможно состояние, описываемое волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , то возможна и линейная суперпозиция

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2, \quad (15)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — комплексные числа. Если два слагаемых в этом выражении соответствуют прохождению электрона через две щели, то полная плотность вероятности  $|\psi|^2$  будет содержать интерференционные члены  $\psi_1\psi_2^*$  и  $\psi_2\psi_1^*$ , что и объясняет возникновение максимумов и минимумов вероятности.

Принцип суперпозиции означает, что уравнение для  $\psi$  должно быть линейным. Нетрудно написать линейное дифференциальное уравнение в переменных  $x, t$ , решением которого является монохроматическая волна де Бройля (4). Заметим, что  $e^{ikx}$  есть собственная функция оператора дифференцирования, именно

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}. \quad (16)$$

Поскольку  $p = \hbar k$ , можно сказать, что монохроматическая волна де Бройля является собственной функцией *оператора импульса*

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (17)$$

с собственным значением  $p$ . Одновременно эта величина является собственной функцией *оператора Гамильтона*

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (18)$$

отвечающей собственному значению  $E = \hbar\omega_k$ :

$$\hat{H} e^{ikx} = \hbar\omega_k e^{ikx}. \quad (19)$$

Дифференцируя (4) по времени находим, что волновая функция  $\psi_k(x, t)$  удовлетворяет *уравнению Шрёдингера*

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (20)$$

Уравнение (20) является *волновым* уравнением, будучи вместе с тем уравнением первого порядка по времени, в отличие от уравнения Даламбера в электродинамике. Очевидно, волновой характер этого уравнения связан с наличием мнимой единицы в левой части (20). Поэтому волновая функция должна быть, вообще говоря, комплекснозначной функцией координат и времени.

Уравнение (20) было предложено Шрёдингером в 1926 г. Как мы увидим далее, оно сохраняет свой вид и для движения в потенциальном поле, при этом в оператор Гамильтона (18) следует включить ещё и потенциальную энергию

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x). \quad (21)$$

Стоячие волны де Бройля отвечают собственным функциям оператора Гамильтона:  $\hat{H} \psi_E(x) = E \psi_E(x)$ . При этом зависимость от времени будет определяться экспоненциальным множителем

$$\psi(x, t) = \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}, \quad (22)$$

по модулю равным единице. В этом случае вероятность обнаружить частицу в точке  $x$  не будет зависеть от времени. В свете соотношений (20), (21) условие (2) формирования стоячей волны де Бройля на круговой орбите электрона в атоме является чрезмерно упрощенным. Однако, оно действительно приводит к правильной формуле квантовой механики для уровней энергии (2.10). Это ещё одно «чудесное совпадение», которое, наряду с успехом формулы Бора, содействовало дальнейшему развитию квантовых представлений и появлению окончательной формулировки принципов квантовой механики уже в более абстрактной форме.

## Глава 2.

# Основные принципы

### § 4. Состояния и наблюдаемые

В отличие от *классической* теории, законы которой формулируются непосредственно в терминах экспериментально измеримых величин (таких как координата, импульс, энергия и момент количества движения), в квантовой теории вводятся два типа объектов: *состояния* и *наблюдаемые*. Наблюдаемые являются величинами, доступными измерению, однако их значения предсказываются лишь вероятностным образом, причём вероятности различных значений зависят от квантового состояния физической системы. Если производится множество измерений некоторой наблюдаемой в одном и том же квантовом состоянии (для этого необходимо множество экземпляров данной системы), то могут обнаруживаться различные значения измеряемой величины, причём результат каждого измерения в отдельности, вообще говоря, предсказать нельзя. Однако при большом числе измерений начинают выявляться вероятностные распределения измеряемой величины, и именно они предсказываются теорией однозначно.

Состояния описываются нормированными лучами в гильбертовом *пространстве состояний*  $\mathcal{H}$ . Напомним, что гильбертовым называется бесконечномерное линейное, нормированное, комплексное пространство, полное относительно сходимости по норме, порождаемой скалярным произведением со свойствами

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad & \langle \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^*, \\ \text{ii)} \quad & \langle \psi | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle = c_1 \langle \psi | \varphi_1 \rangle + c_2 \langle \psi | \varphi_2 \rangle, \\ \text{iii)} \quad & \langle \psi | \psi \rangle \geq 0 \quad (= 0 \text{ тогда и только тогда, когда } |\psi\rangle = 0), \end{aligned} \tag{1}$$

где  $c_1, c_2$  — комплексные числа. Здесь и далее используются скобочные обозначения Дирака: вектор состояния обозначается скобкой  $|\psi\rangle$ , вектор сопряжённого пространства —  $\langle\psi|$ , а скалярное произведение  $(\psi, \varphi) \equiv \langle\psi|\varphi\rangle$ . Норма вектора есть  $\|\psi\| = (\langle\psi|\psi\rangle)^{1/2}$ . Нуль-вектор и число нуль обозначаются одинаково. Предполагается, что пространство состояний *сепарабельно*, т. е. содержит счётное, всюду плотное множество. Вектор состояния должен быть нормирован:  $\|\psi\| = 1$ , при этом умножение на комплексное число, по модулю равное единице, не изменяет состояния.

Линейность пространства состояний означает, что выполняется *принцип суперпозиции*: если система может находиться в состояниях  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$ , то она может также находиться в состоянии

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle, \tag{2}$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — комплексные числа. Если при этом  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$  нормированы и *ортогональны*, т. е.  $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$ , то необходимо, чтобы  $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$ . Основная идея физической интерпретации формализма состоит в том, что если система находится в состоянии  $|\psi\rangle$ , то с вероятностью  $|c_1|^2$  её можно обнаружить в состоянии  $|\psi_1\rangle$  и с вероятностью  $|c_2|^2$  — в состоянии  $|\psi_2\rangle$ . Очевидно, для такой интерпретации необходимо, чтобы все три вектора состояний были нормированы. В квантовой теории часто используются и *ненормируемые* (обобщённые) векторы, не принадлежащие  $\mathcal{H}$ , которые можно строить как предельные элементы бесконечных последовательностей. Для обобщённых состояний можно определить только относительные вероятности.

*Наблюдаемые* в квантовой теории являются линейными самосопряжёнными операторами, действующими в пространстве состояний. Действие оператора  $\hat{F}$  на вектор состояния  $|\psi\rangle$  даёт другой вектор  $|\varphi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle = |\hat{F}\psi\rangle$ . Чтобы гарантировать принадлежность вектора  $|\hat{F}\psi\rangle$  гильбертову пространству, вообще говоря, необходимо выбрать более узкую область определения  $D_F \subset \mathcal{H}$  (за исключением случая

ограниченных операторов). По определению, оператором называется правило действия на вектор плюс область определения  $(\widehat{F}, D_F)$ . Каждому оператору можно сопоставить *сопряжённый* оператор по правилу

$$\langle \varphi | \widehat{F} \psi \rangle = \langle \widehat{F}^+ \varphi | \psi \rangle, \quad (3)$$

при этом область определения сопряженного оператора  $D_{F^+}$  состоит из всех  $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ , таких что скалярное произведение  $\langle \varphi | \widehat{F} \psi \rangle < \infty$  для всех  $|\psi\rangle \in D_F$ . Вообще говоря,  $D_{F^+} \supset D_F$ . Заметим, что для двух операторов  $(\widehat{F}_1 \widehat{F}_2)^+ = \widehat{F}_2^+ \widehat{F}_1^+$ , т. е. при сопряжении меняется порядок сомножителей. Самосопряжённость оператора наблюдаемой  $\widehat{F}$  означает, что для всех  $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in D_F$

$$\langle \varphi | \widehat{F} \psi \rangle = \langle \widehat{F} \varphi | \psi \rangle, \quad (4)$$

где  $D_F = D_{F^+} \subset \mathcal{H}$  — область определения оператора. Свойство самосопряжённости будем кратко обозначать как  $\widehat{F}^+ = \widehat{F}$ , где  $\widehat{F}^+$  — сопряжённый оператор. Операторы основных наблюдаемых механики, координаты и импульса, являются *неограниченными*, для таких операторов область определения не совпадает с  $\mathcal{H}$ . Оператор, для которого выполняется (4), но  $D_{F^+} \neq D_F$ , называется симметрическим. Построение самосопряженных расширений неограниченных симметрических операторов является нетривиальной задачей, решение которой не всегда однозначно. В последнем случае могут возникать параметры, которые следует определять из независимых физических соображений.

Требование самосопряжённости операторов наблюдаемых необходимо, чтобы гарантировать *вещественность* их собственных значений  $f$ ,

$$\widehat{F} |f\rangle = f |f\rangle, \quad (5)$$

где  $|f\rangle$  — собственный вектор, принадлежащий собственному значению  $f$ . При этом, как следует из (4), собственные векторы, отвечающие не совпадающим собственным значениям  $f_1, f_2$ , ортогональны между собой:  $\langle f_1 | f_2 \rangle = 0$ . Спектр собственных значений  $\{f\}$  самосопряжённого оператора в общем случае состоит из точечного (дискретного)  $P_\sigma(F)$  и непрерывного  $C_\sigma(F)$  спектров (операторы, имеющие также остаточный спектр, рассматриваться не будут).

$$\{f\} = P_\sigma(F) \cup C_\sigma(F). \quad (6)$$

Напомним, что точечным спектром называется множество  $f$ , для которых оператор  $\widehat{F} - f$  имеет ядро. Соответствующие собственные векторы принадлежат  $\mathcal{H}$  и могут быть нормированы:  $\|f\| = 1$ . Для участков непрерывного спектра оператор  $\widehat{F} - f$  имеет неограниченный обратный с плотной в  $\mathcal{H}$  областью определения. Для  $f \in C_\sigma$  собственные векторы являются обобщёнными элементами гильбертова пространства, в этом случае их можно нормировать на  $\delta$ -функцию, так что общее выражение для (обобщённого) скалярного произведения собственных векторов будет иметь вид

$$\langle f' | f \rangle = \begin{cases} \delta_{ff'}, & f, f' \in P_\sigma(F), \\ \delta(f - f'), & f, f' \in C_\sigma(F). \end{cases} \quad (7)$$

Имеет место *спектральная теорема*: для всякого самосопряжённого оператора его собственные векторы образуют *базис* в гильбертовом пространстве, т. е. система собственных векторов полна. Это свойство удобно записать в виде разложения единицы

$$= \sum_{f \in P_\sigma} |f\rangle \langle f| + \int_{C_\sigma} |f\rangle \langle f| df. \quad (8)$$

Для сокращения обозначений также принята запись

$$= \sum_f |f\rangle \langle f|, \quad (9)$$

где обобщённое суммирование (интеграл Стильтеса) включает сумму по дискретному и интеграл по непрерывному участкам спектра. В этих формулах символ  $|f\rangle \langle f|$  является проекционным оператором на  $|f\rangle$ , действительно, его применение к вектору  $|\psi\rangle$  даёт

$$(|f\rangle \langle f|) |\psi\rangle = \langle f | \psi \rangle |f\rangle = c_\psi(f) |f\rangle, \quad (10)$$

где  $c_\psi(f) = \langle f | \psi \rangle$  есть проекция  $|\psi\rangle$  на  $|f\rangle$ . Сам оператор  $\hat{F}$  также можно представить в виде разложения по проекторам на собственные векторы

$$\hat{F} = \sum_f f |f\rangle \langle f|, \quad (11)$$

где обобщённая сумма определена в том же смысле, что и в (9).

Основной физической постулат состоит в том, что при измерении наблюдаемой  $\hat{F}$  могут быть получены лишь значения из спектра  $\{f\}$ , причём вероятности различных значений в состоянии  $|\psi\rangle$  равны

$$w_\psi(f) = |\langle f | \psi \rangle|^2, \quad f \in P_\sigma(F), \quad (12)$$

$$dw_\psi(f) = |\langle f | \psi \rangle|^2 df, \quad f \in C_\sigma(F). \quad (13)$$

Величина  $\langle f | \psi \rangle$ , являющаяся проекцией  $|\psi\rangle$  на базисный вектор, отвечающий выбранному собственному значению, называется *амплитудой вероятности*. Среднее значение наблюдаемой  $\hat{F}$  в состоянии  $|\psi\rangle$  (математическое ожидание)

$$\langle \hat{F} \rangle_\psi = \sum_f f w_\psi(f) \quad (14)$$

может быть переписано в виде

$$\langle \hat{F} \rangle_\psi = \sum_f \langle \psi | f \rangle \langle f | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle, \quad (15)$$

где использовано разложение (11) и свойство (1i).

Для любой пары операторов наблюдаемых  $\hat{F}_1^+ = \hat{F}_1$ ,  $\hat{F}_2^+ = \hat{F}_2$  коммутатор

$$[\hat{F}_1, \hat{F}_2] = \hat{F}_1 \hat{F}_2 - \hat{F}_2 \hat{F}_1 = i\hat{F}_3, \quad (16)$$

где  $\hat{F}_3$  также является самосопряжённым,  $\hat{F}_3^+ = \hat{F}_3$  (здесь и далее подразумевается, что соответствующие области определения могут быть построены). Таким образом, коммутаторы наблюдаемых образуют алгебру наблюдаемых ( $C^*$ -алгебру), свойства которой характеризуют рассматриваемую физическую систему.

Построение операторов наблюдаемых для систем, имеющих классический аналог, основано на следующем принципе соответствия. На множестве классических наблюдаемых  $\{F(p, q)\}$  (где  $(p, q)$  — точка фазового пространства) определена лиевская структура скобок Пуассона,

$$\{F_1, F_2\} = \frac{\partial F_1}{\partial p} \frac{\partial F_2}{\partial q} - \frac{\partial F_1}{\partial q} \frac{\partial F_2}{\partial p} = F_3. \quad (17)$$

Аналогичную структуру имеет алгебра наблюдаемых квантовой теории, представленная их коммутаторами (16). Требуется, чтобы эти структуры совпадали в классическом пределе  $\hbar \rightarrow 0$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка, с точностью до коэффициента, именно

$$\{ \} \longleftrightarrow \frac{i}{\hbar} [ \ ].$$

При этом для основной пары канонически сопряжённых наблюдаемых — обобщённых импульсов и координат — для которых  $\{p_i, q^j\} = \delta_i^j$ , постулируется

$$[\hat{p}_i, \hat{q}^j] = \frac{\hbar}{i} \delta_i^j, \quad (18)$$

именно это соотношение и вводит в теорию постоянную Планка. Фактическое построение операторов наблюдаемых, являющихся функциями  $p$  и  $q$ , сводится к замене функций классических переменных на соответствующие функции от операторов, причём произведения некоммутирующих величин  $p$  и  $q$ , если таковые имеются, должны быть предварительно симметризованы, чтобы обеспечить самосопряжённость операторных функций. Например, произведению  $p_i q^j$  следует сопоставить оператор

$$p_i q^j = \frac{1}{2} (p_i q^j + q^j p_i) \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{p}_i \hat{q}^j + \hat{q}^j \hat{p}_i), \quad (19)$$

который будет самосопряжённым если  $\hat{p}_i^+ = \hat{p}_i$ ,  $\hat{q}^{j+} = \hat{q}^j$ .

В квантовой механике рассматриваются также и системы, не имеющие классического аналога, для них операторы наблюдаемых должны быть построены на основании физических соображений непосредственно. В дальнейшем, там, где это не вызывает недоразумений, акцент «шляпка» над символами операторов мы будем опускать.

## § 5. Представления

Вместо абстрактного гильбертова пространства состояний можно рассматривать совокупность всех амплитуд вероятности

$$\psi(f) = \langle f | \psi \rangle \quad (1)$$

для любого базиса  $\{|f\rangle\}$ . Если спектр  $\{f\}$  чисто непрерывный и заполняет всю вещественную ось, то

$$\psi(f) \in L^2(\mathbb{R}, df), \quad (2)$$

причём нормировочное условие  $\|\psi\| = 1$  отвечает соотношению

$$\int_{\mathbb{R}} |\psi(f)|^2 df = 1. \quad (3)$$

В таком подходе  $\psi(f)$  также называют *волновой функцией в  $f$ -представлении*. Действие оператора  $\widehat{K}$  на вектор  $|\psi\rangle$ ,  $\widehat{K}|\psi\rangle = |\varphi\rangle$ , порождает в выбранном представлении его действие на волновую функцию,

$$\widehat{K}\psi(f) = \varphi(f), \quad (4)$$

откуда оператор  $\widehat{K}$  в данном представлении может быть найден явно. Очевидно, в собственном представлении оператор любой наблюдаемой сводится к оператору умножения:

$$\widehat{F}\psi(f) = f\psi(f). \quad (5)$$

Рассмотрим одномерное движение материальной точки, выбирая в качестве  $\widehat{F}$  оператор координаты  $\widehat{x}$ . Имеем

$$\widehat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \psi(x) = \langle x | \psi \rangle, \quad (6)$$

так что вероятность обнаружения частицы на интервале  $dx$  в окрестности точки  $x$  равна

$$dw_\psi(x) = |\psi(x)|^2 dx, \quad (7)$$

где волновая функция нормирована условием (3):

$$\int |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (8)$$

В соответствии со сказанным выше, оператор координаты в координатном представлении является оператором умножения на  $x$ :  $\widehat{x}\psi(x) = x\psi(x)$ . Исходя из перестановочных соотношений (4.18), легко понять, что оператор импульса в координатном представлении будет пропорционален производной по  $x$ , именно,

$$\widehat{p}\psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x). \quad (9)$$

Оператор Гамильтона тогда приобретает вид (ср. с (3.21)):

$$\widehat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x). \quad (10)$$

В трёхмерном случае будем иметь

$$\widehat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}), \quad (11)$$

$$\widehat{H}\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (12)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа.

Построим теперь импульсное представление, вводя базис и волновую функцию согласно

$$\widehat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad \psi(p) = \langle p | \psi \rangle. \quad (13)$$

Волновая функция в  $p$ -представлении определяет вероятность найти частицу имеющей импульс  $p$ :

$$dw_\psi(p) = |\psi(p)|^2 dp. \quad (14)$$

Заметим, что в принятых обозначениях  $\psi(p)$  и  $\psi(x)$  соответствуют *различным* функциям. Чтобы связать их между собой, вставим в определение (6) разложение единицы по базису  $|p\rangle$ :

$$1 = \int |p\rangle \langle p| dp, \quad (15)$$

тогда

$$\psi(x) = \int \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle dp = \int \langle x|p\rangle \psi(p) dp. \quad (16)$$

Входящая сюда скобка  $\langle x|p\rangle$  является (обобщённой) собственной функцией оператора импульса в координатном представлении

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle = p \langle x|p\rangle. \quad (17)$$

С учётом условия нормировки в непрерывном спектре на дельта-функцию, находим

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar}, \quad (18)$$

и в результате соотношение (16) приобретает вид

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int \psi(p) e^{ipx/\hbar} dp. \quad (19)$$

Аналогично можно построить обратное преобразование

$$\psi(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (20)$$

Таким образом, амплитуды вероятностей координат и импульса связаны между собой преобразованием Фурье. В импульсном представлении перестановочные соотношения (4.18) реализуются так:

$$\hat{p} = p; \quad \hat{x} = i\hbar \frac{d}{dp}, \quad (21)$$

а в трёхмерном случае имеем

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}; \quad \hat{\mathbf{r}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}}. \quad (22)$$

Другое часто используемое представление — энергетическое. Спектр оператора Гамильтона в типичном случае состоит из дискретного участка, соответствующего финитному движению, и непрерывного, отвечающего инфинитному движению. Рассмотрим случай чисто дискретного спектра

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (23)$$

Тогда соответствующая «волновая функция» будет представлять собой последовательность  $\{c_n\} \in \ell_2$ , где

$$c_n = \langle n|\psi\rangle. \quad (24)$$

(здесь принята несколько отличная система обозначений:  $c_n = \psi(n)$ ). В дискретном энергетическом представлении все операторы являются бесконечномерными эрмитовыми матрицами, например,

$$x_{n'n} = \langle n'|x|n\rangle; \quad p_{n'n} = \langle n'|p|n\rangle. \quad (25)$$

Матрица гамильтониана в собственном базисе диагональна:

$$H_{n'n} = E_n \delta_{n'n}. \quad (26)$$

Переход от координатного представления к энергетическому осуществляется с помощью разложения

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (27)$$

где функция координат

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle \quad (28)$$

есть собственная функция оператора Гамильтона в координатном представлении:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n. \quad (29)$$

Уравнение (29) называется *стационарным уравнением Шрёдингера*.



## § 6. Картины Гейзенберга и Шрёдингера

В классической механике Гамильтона зависимость от времени наблюдаемой  $F(p, q)$  определяется её скобкой Пуассона с гамильтонианом:

$$\frac{dF}{dt} = \{H, F\} = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial F}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial F}{\partial p} = \frac{dq}{dt} \frac{\partial F}{\partial q} + \frac{dp}{dt} \frac{\partial F}{\partial p}. \quad (1)$$

На основании сформулированного в § 4 принципа соответствия, для соответствующих операторов следует написать

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F(t)], \quad (2)$$

где  $F(t)$  есть оператор физической величины  $F$  в момент времени  $t$ . В качестве начала отсчёта времени выберем  $t = 0$ , полагая  $F(0) = F$ , где  $F$  — ранее введенный оператор наблюдаемой, заданный в фиксированный момент времени. Будем предполагать для простоты, что  $H$  не зависит от времени явно. Тогда операторное уравнение (2) можно проинтегрировать:

$$F(t) = U^+ F U, \quad (3)$$

где оператор

$$U = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (4)$$

называется *оператором эволюции* и  $F = F(0)$ . В силу самосопряжённости гамильтониана  $H$  оператор эволюции является *унитарным*:

$$U^{-1} = U^+. \quad (5)$$

Если классическая величина  $F(p, q, t)$  зависит от времени явно, то в (1) и, соответственно, в (2) появится дополнительное слагаемое  $\partial F/\partial t$ :

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H, F(t)]. \quad (6)$$

Если гамильтониан зависит от времени явно, то оператор эволюции определяется из уравнения

$$i\hbar \frac{dU}{dt} = HU, \quad (7)$$

в этом случае выражение (4) заменяется на хронологически упорядоченную экспоненту:

$$U = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H dt\right), \quad (8)$$

где символ  $T$  означает, что в тейлоровском разложении оператора в правой части следует производить упорядочение по значениям аргумента, например,

$$T(H(t_1)H(t_2)) = H(t_1)H(t_2)\theta(t_1 - t_2) + H(t_2)H(t_1)\theta(t_2 - t_1) \quad (9)$$

и аналогично для высших членов разложения (операторы должны быть расположены в порядке убывания времён). Для проверки следует подставить (8) в уравнение (7) и записать интеграл по времени в  $n$ -м члене разложения экспоненты в виде многократного интеграла с упорядоченной последовательностью пределов.

Описанная картина эволюции называется *гейзенберговской*. В ней зависимость от времени сосредоточена в операторах наблюдаемых, в то время как вектор состояния остаётся неизменным:  $|\psi\rangle = |\psi(0)\rangle$ . Математическое ожидание величины  $F$  в момент  $t$  определяется формулой (4.15):

$$\langle F \rangle_t = \langle \psi(0) | F(t) | \psi(0) \rangle. \quad (10)$$

Подставляя выражение (3) для  $F(t)$  можно, однако, переписать эту формулу в эквивалентном виде

$$\langle F \rangle_t = \langle \psi(0) | U^+ F(0) U | \psi(0) \rangle = \langle \psi(t) | F(0) | \psi(t) \rangle, \quad (11)$$

где зависимость от времени отнесена к вектору состояния:

$$|\psi(t)\rangle = \mathcal{U} |\psi(0)\rangle. \quad (12)$$

Тогда для  $|\psi(t)\rangle$  получаем уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (13)$$

с начальным условием  $\psi(t=0) = \psi(0)$ . Такое альтернативное представление зависимости физических величин от времени называется *картиной Шрёдингера*. В картине Шрёдингера операторы наблюдаемых остаются неизменными, в то время как вектор состояния эволюционирует. Выбирая координатное представление, получим уравнение Шрёдингера для точечной частицы, движущейся в поле  $U(\mathbf{r}, t)$ :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (14)$$

где  $\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$ . (Чтобы отличить от стационарного уравнения (5.29), уравнение (14) часто называют *полным* уравнением Шрёдингера.)

Если вектор состояния при  $t=0$  является собственным вектором оператора Гамильтона,

$$H |\psi_E\rangle = E |\psi_E\rangle, \quad (15)$$

то зависимость от времени, в соответствии с (13), особенно проста:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\psi_E\rangle. \quad (16)$$

В этом случае среднее значение любой наблюдаемой  $F$  не зависит от времени:

$$\langle F \rangle = \langle \psi(t) | F(0) | \psi(t) \rangle = \langle \psi_E | F(0) | \psi_E \rangle, \quad (17)$$

поэтому такое состояние называют *стационарным*. Уединённая квантовая система может находиться в стационарном состоянии сколь угодно долго. Чтобы вывести систему из такого состояния, необходимо внешнее воздействие, что выражается в изменении исходного гамильтониана. Для нового гамильтониана соотношение (15), вообще говоря, перестаёт выполняться, и состояние уже не будет стационарным.

Целесообразность использования той или иной картины эволюции зависит от специфики задачи. Так, для определения изменения математических ожиданий наблюдаемых в общем случае более подходящей является картина Гейзенберга. Для операторов импульса и координаты точечной частицы уравнения (2) принимают вид

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = \frac{i}{\hbar} [H(t), \mathbf{p}(t)], \quad (18)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{i}{\hbar} [H(t), \mathbf{r}(t)]. \quad (19)$$

Здесь в правых частях стоят коммутаторы гамильтониана с неизвестными операторами  $\mathbf{p}(t)$ ,  $\mathbf{r}(t)$ , для вычисления которых заметим, что преобразование (3) является унитарным и потому не изменяет коммутатора. Действительно, если  $[F_1(0), F_2(0)] = iF_3(0)$ , то

$$[F_1(t), F_2(t)] = [\mathcal{U}^+ F_1(0) \mathcal{U}, \mathcal{U}^+ F_2(0) \mathcal{U}] = \mathcal{U}^+ [F_1(0), F_2(0)] \mathcal{U} = iF_3(t). \quad (20)$$

Поскольку  $H(t) \equiv H(0)$ , из (18–19) находим

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\nabla U, \quad (21)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{\mathbf{p}(t)}{m}, \quad (22)$$

где учтены значения коммутаторов

$$[\mathbf{p}, f(\mathbf{r})] = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} f, \quad (23)$$

$$[\mathbf{r}, f(\mathbf{p})] = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} f, \quad (24)$$

которые легко получить в координатном и импульсном представлениях соответственно.

Операторные соотношения (21–22) совпадают по форме с уравнениями Гамильтона классической механики. Усредняя их по состоянию  $|\psi(0)\rangle$ , получаем для средних классические уравнения (теорема Эренфеста):

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = - \langle \nabla U \rangle, \quad (25)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p} \rangle. \quad (26)$$

Следует подчеркнуть, что совпадение *уравнений* для средних значений импульса и координаты с соответствующими классическими уравнениями не означает совпадения правой и левой частей (25,26) в отдельности с классическими величинами. Так, нетрудно показать, что в стационарных состояниях средние значения коммутаторов в (18) и (19) равны нулю, поэтому средние значения производных координаты и импульса также обращаются в нуль. Для классических величин это, разумеется, не так.

## § 7. Одновременная измеримость и соотношение неопределённостей

Если система находится в одном из собственных состояний  $|f\rangle$  наблюдаемой  $F$ , то измерение данной величины с достоверностью покажет соответствующее собственное значение  $f$ . Возникает вопрос, существуют ли состояния, в которых несколько наблюдаемых  $F_1, F_2, \dots$  имеют с достоверностью определённые значения, или, как говорят, одновременно измеримы. Иными словами, возможно ли для нескольких наблюдаемых существование общих собственных функций, образующих полную систему

$$\begin{aligned} F_1 |f_1, f_2, \dots\rangle &= f_1 |f_1, f_2, \dots\rangle, \\ F_2 |f_1, f_2, \dots\rangle &= f_2 |f_1, f_2, \dots\rangle, \\ &\dots \end{aligned} \quad (1)$$

Можно показать, что необходимым и достаточным условием этого является коммутативность операторов наблюдаемых:

$$[F_i, F_j] = 0, \quad \forall i, j. \quad (2)$$

Рассмотрим для простоты случай двух наблюдаемых. Необходимость сразу очевидна из (1), если применить к первому соотношению оператор  $F_2$ , ко второму  $F_1$  и произвести вычитание. Идея доказательства достаточности состоит в следующем. Предположим, что спектр оператора  $F_1$  простой, т.е. каждому собственному значению отвечает единственный собственный вектор. Применяя к первому из равенств (1) оператор  $F_2$  и учитывая коммутативность  $F_1, F_2$ , получим

$$F_2(F_1 |f_1, f_2\rangle) = f_1 F_2 |f_1, f_2\rangle = F_1(F_2 |f_1, f_2\rangle), \quad (3)$$

откуда ясно, что  $F_2 |f_1, f_2\rangle$  является собственным вектором оператора  $F_1$  с тем же собственным значением  $f_1$ . В силу предположения о простоте спектра  $F_1$  это означает, что

$$F_2 |f_1, f_2\rangle = \text{const} |f_1, f_2\rangle. \quad (4)$$

Полагая в (4)  $\text{const} = f_2$ , получаем, что выбранный вектор также является собственным вектором  $F_2$ .

Максимальное число независимых наблюдаемых, которые могут одновременно иметь определённые значения, равно числу степеней свободы системы. Рассмотрим, например, систему  $N$  материальных точек, описываемую  $3N$  координатами  $q^i$  и  $3N$  импульсами  $p_i$ ,  $i = 1, \dots, 3N$ . Поскольку классические скобки Пуассона для любых пар  $q^i$  и любых пар  $p_i$  равны нулю, соответствующие коммутаторы также должны быть равны нулю:

$$[q_i, q_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad i, j = 1, \dots, 3N. \quad (5)$$

Из сказанного выше следует, что существует система общих собственных векторов  $3N$  операторов координат

$$\hat{q}_i |q_1, \dots, q_{3N}\rangle = q_i |q_1, \dots, q_{3N}\rangle, \quad (6)$$

а также аналогичная система для  $p_i$ . Однако операторы координат и импульсов, отвечающих одной и той же степени свободы, не коммутируют между собой, поэтому построить более  $3N$  независимых величин не удаётся. Справедливо также утверждение: если имеется более чем  $3N$  одновременно измеримых наблюдаемых, то не более  $3N$  из них являются функционально независимыми.

Для точечной частицы в трёхмерном пространстве важной наблюдаемой является момент количества движения, которому отвечает оператор

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]. \quad (7)$$

Компоненты вектора  $L_i$  образуют алгебру  $\mathfrak{so}(3)$ :

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \quad (8)$$

где  $\epsilon_{ijk}$  — символ Леви–Чивита. В силу сказанного выше, не существует состояний, в которых все три (или хотя бы две) компоненты момента имели бы одновременно определённые значения. Таким образом, *направление* момента импульса в квантовой механике принципиально нелокализуемо. Можно, однако, построить общую систему собственных векторов для одной из компонент момента, скажем,  $L_z$ , и оператора квадрата момента

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \quad (9)$$

коммутирующего со всеми проекциями:

$$[L^2, L_i] = 0, \quad \forall i \quad (10)$$

(более общее утверждение: вектор  $\mathbf{L}$  коммутирует с любой скалярной функцией координат и импульсов, поскольку компоненты момента являются генераторами группы вращений, оставляющих скаляры инвариантными). Поэтому существуют общие собственные векторы у пары операторов  $L^2$  и  $L_z$ . В качестве третьего независимого оператора, коммутирующего с этой парой, можно выбрать  $p^2$ . Заметим, что при вычислении коммутаторов от произведений операторов удобно пользоваться правилом Лейбница

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]. \quad (11)$$

Максимальную систему коммутирующих величин называют *полным набором наблюдаемых*. Примерами полных наборов для частицы в трёхмерном пространстве являются  $\{q^i\}$ ,  $\{p_i\}$ ,  $\{L^2, L_z, p^2/(2m)\}$ ; другие примеры будут даны при рассмотрении конкретных задач. Общие собственные векторы полного набора наблюдаемых образуют удобный базис в гильбертовом пространстве состояний.

В силу принципа соответствия между классическими скобками Пуассона и коммутаторами операторов физических величин, никакая пара канонически сопряжённых переменных не может иметь одновременно определённые значения. Для таких величин можно получить неравенство на соответствующие *дисперсии*, называемое соотношением неопределённостей. Рассмотрим пару некоммутирующих самосопряжённых операторов  $A^+ = A$ ,  $B^+ = B$ . Тогда

$$[A, B] = iC, \quad (12)$$

где  $C^+ = C$ . Определим *дисперсии* величин равенствами

$$(\delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle, \quad (\delta B)^2 = \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle, \quad (\delta C)^2 = \langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle, \quad (13)$$

где усреднение проводится по выбранному состоянию  $|\psi\rangle$ . Построим однопараметрическое семейство векторов

$$|\varphi\rangle = \{A - \langle A \rangle - i\xi(B - \langle B \rangle)\} |\psi\rangle, \quad (14)$$

где  $\xi \in \mathbb{R}$  — параметр. Вектор  $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ , и следовательно  $\langle \varphi | \varphi \rangle \geq 0$ , поэтому

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = (\delta A)^2 + \xi^2 (\delta B)^2 + \xi \langle C \rangle \geq 0. \quad (15)$$

Отсюда следует соотношение неопределённостей

$$\delta A \cdot \delta B \geq \frac{|\langle C \rangle|}{2}. \quad (16)$$

В частности, для операторов импульса и координаты, входящих в канонически сопряжённую пару,  $C = \hbar$ , поэтому

$$\delta x \delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (17)$$

Для компонент момента количества движения находим

$$\delta L_x \delta L_y \geq \hbar \frac{|\langle L_z \rangle|}{2}. \quad (18)$$

## § 8. Предельный переход к классической механике

Уравнение Шрёдингера (6.14) для волновой функции в координатном представлении в пределе  $\hbar \rightarrow 0$  порождает уравнение Гамильтона–Якоби. Представим волновую функцию в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A(\mathbf{r}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r}, t)\right), \quad (1)$$

где  $A$  (модуль) и  $S$  (фаза) — вещественнозначные функции. Отделяя в (6.14) вещественную и мнимую части, получаем два уравнения:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta A}{A} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{m} \nabla A \cdot \nabla S + \frac{A}{2m} \Delta S = 0. \quad (3)$$

В пределе  $\hbar \rightarrow 0$  последнее слагаемое в (2) можно опустить, и тогда первое уравнение переходит в уравнение Гамильтона–Якоби для фазы  $S$ , которая, очевидно, становится классической функцией действия. Таким образом, фаза волновой функции в координатном представлении переходит при  $\hbar \rightarrow 0$  в классическое действие. Уравнение (3) можно переписать в виде уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial}{\partial t} A^2 + \operatorname{div}\left(A^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0. \quad (4)$$

Величина  $A^2$ , представляющая собой квадрат модуля волновой функции (1), является плотностью вероятности обнаружить частицу в точке  $\mathbf{r}$  в момент  $t$ . Тогда, очевидно, вектор под знаком дивергенции следует понимать как *плотность тока вероятности*

$$\mathbf{j} = A^2 \frac{\nabla S}{m} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (5)$$

Поток этого вектора через площадку  $d\mathbf{S}$  есть вероятность того, что частица пересекает площадку в течение единичного интервала времени. Переписанное в терминах комплексных величин, уравнение (4) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (6)$$

или, в интегральной форме,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3x + \int_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = 0, \quad (7)$$

где  $\partial V$  — граница выделенной области  $V$ . Это уравнение выражает «сохранение вероятности»: если вероятность обнаружить частицу в объёме  $V$  уменьшается (увеличивается), то возникает отличная от нуля вероятность пересечения частицей границы области в направлении наружу (внутри) области. Подчеркнем, что уравнение (6) является точным следствием уравнения Шрёдингера, при его выводе мы не переходили к пределу  $\hbar \rightarrow 0$ . Величины  $|\psi|^2$  и  $\mathbf{j}$  аналогичны плотности заряда и плотности тока в электродинамике.

Вернёмся теперь к пределу  $\hbar \rightarrow 0$  и рассмотрим подробнее одномерное движение. Поскольку в этом пределе функция  $S$  становится классическим действием, её градиент равен классическому импульсу частицы как функции времени и координат, производная  $\partial S / \partial t$  — функции Гамильтона со знаком минус, а уравнение Гамильтона–Якоби повторяет классическое соотношение

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(x). \quad (8)$$

Нетрудно проверить, что в стационарном состоянии, когда волновая функция удовлетворяет уравнению

$$H\psi = E\psi, \quad (9)$$

в уравнении (8) будем иметь  $H = E$ , и из него можно получить классическую функцию

$$p(x) = \pm \sqrt{2m(E - U(x))}. \quad (10)$$

Соответствующая дебройлевская длина волны (см. §3) равна

$$\lambda(x) = \frac{2\pi}{\hbar} \left[ 2m(E - U(x)) \right]^{-1/2}. \quad (11)$$

Если движение частицы финитно, т.е. имеются точки поворота, в которых  $E = U$ , то величина  $\lambda$  в этих точках будет расходиться, и отбрасывание последнего слагаемого в (2) становится неправомерным. Действительно, условие малости этого слагаемого можно записать в виде

$$\frac{\Delta A}{A} \ll \lambda^{-2}. \quad (12)$$

Таким образом, в окрестности точек поворота уравнение (2) нужно рассматривать более аккуратно. Мы вернёмся к этому вопросу в §14 при обсуждении одномерного уравнения Шрёдингера. Здесь же заметим, что вдали от точек поворота для амплитуды  $A$  стационарного состояния (когда  $\partial A^2/\partial t = 0$ ) из (4) следует, что

$$A^2 \nabla S/m = \text{const},$$

а поскольку  $\nabla S = p(x)$ , то с точностью до постоянной получаем

$$A = (p(x))^{-1/2} = \left[ 2m(E - U(x)) \right]^{-1/4}. \quad (13)$$

В результате волновая функция (1) при  $\hbar \rightarrow 0$  вдали от точек поворота принимает вид

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{\text{кл}}\right), \quad (14)$$

где  $S_{\text{кл}}$  — классическое действие. Такое приближение для волновой функции называется *квазиклассическим*. В системе (2–3) можно проводить итерации по  $\hbar$ , улучшая это приближение.

С физической точки зрения, квазиклассическое приближение аналогично приближению геометрической оптики для световых волн, распространяющихся в неоднородной среде. Траектории частиц являются аналогом световых лучей, ортогональных поверхностям волновых фронтов. До тех пор, пока длина волны мала по сравнению с размерами неоднородностей среды, геометрическая оптика даёт адекватное описание распространения волн. В противном случае дифракция на неоднородностях становится определяющей и нужно пользоваться волновой теорией. Необходимо подчеркнуть, однако, что в квантовой механике речь идёт о волнах, ассоциируемых с амплитудой вероятности, а не величинах, которые могут быть непосредственно наблюдаемы.

## Глава 3.

# Одномерное движение

### § 9. Свободная частица

Полный набор одновременно измеримых наблюдаемых для свободной точечной частицы, совершающей одномерное движение, состоит из единственного оператора, в качестве которого удобно выбрать оператор импульса. Гамильтониан является квадратичной функцией импульса и в координатном представлении равен

$$H = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (1)$$

поэтому обобщенная собственная функция оператора импульса (5.18), удовлетворяющая уравнению (5.17),

$$\psi_p(x) = \langle x | p \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{ipx/\hbar} \quad (2)$$

является также (обобщенной) собственной функцией гамильтониана:

$$H\psi_p(x) = \frac{p^2}{2m}\psi_p(x) \quad (3)$$

и описывает стационарное состояние. Решения уравнения (3) существуют при всех  $p \in \mathbb{R}$  и, как и следует ожидать в случае непрерывного спектра, нормируемы на дельта-функцию

$$\int_{\mathbb{R}} \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) dx = \delta(p - p'). \quad (4)$$

Удобно положить  $p = \hbar k$ , тогда стационарное уравнение Шрёдингера  $H\psi = E\psi$  принимает вид

$$\psi''(x) + k^2\psi(x) = 0, \quad (5)$$

где  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ; его общее решение будет суперпозицией собственных функций оператора импульса с собственными значениями  $p = \pm \hbar k$ :

$$\psi_k(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}. \quad (6)$$

Зависимость от времени в стационарном состоянии даётся фазовым множителем  $e^{-iEt/\hbar}$  (см. (6.16)), поэтому соответствующее решение полного уравнения Шрёдингера (6.14) имеет вид

$$\psi_k(x, t) = C_1 e^{i(kx - \omega_k t)} + C_2 e^{-i(kx + \omega_k t)}, \quad (7)$$

где  $\omega_k = \hbar k^2 / 2m$ . Отсюда видно, что первое слагаемое описывает движение в положительном, а второе — в отрицательном направлении оси  $x$ .

Наиболее общее решение полного уравнения Шрёдингера (6.14) является суперпозицией стационарных состояний (7) со всеми  $k$ :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk. \quad (8)$$

Такое состояние (волновой пакет) будет иметь конечную норму в гильбертовом пространстве, если  $C(k)$  — произвольная комплекснозначная функция из  $L^2(\mathbb{R})$ , и можно выбрать  $\|\psi\| = 1$ . В соответствии со сказанным в § 5,  $C(k)$  является амплитудой вероятности обнаружить частицу имеющей импульс  $p = \hbar k$ . Частный случай такого состояния был рассмотрен в § 3, где мы убедились в том, что волновой пакет расплывается (т. е. дисперсия координаты растёт) тем быстрее, чем шире распределение по импульсам  $C(k)$ .

Общие закономерности распространения волнового пакета проще проанализировать, используя картину Гейзенберга. В этой картине волновая функция сохраняет свое начальное значение  $\psi(x, 0)$ , задаваемое набором амплитуд  $C(k)$ , а операторы наблюдаемых зависят от времени. Поскольку оператор импульса коммутирует с гамильтонианом свободной частицы, из (6.2) сразу находим

$$p(t) = p(0) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}, \quad (9)$$

а для оператора координаты будем иметь

$$x(t) = x(0) + \frac{p(0)}{m} t = x + \frac{\hbar t}{mi} \frac{d}{dx}. \quad (10)$$

Усредняя (10) по начальному состоянию, получаем, что центр тяжести волнового пакета движется со скоростью, отвечающей среднему значению импульса:

$$\langle x \rangle_t = \langle x \rangle_0 + \frac{t}{m} \langle p \rangle_0. \quad (11)$$

Чтобы исследовать расплывание пакета, вычислим дисперсии координаты и импульса с помощью (9,10):

$$\delta_t^2 x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle_t = \delta_0^2 x + \delta_0^2 p \frac{t^2}{m^2} + (\langle xp + px \rangle_0 - 2 \langle x \rangle_0 \langle p \rangle_0) \frac{t}{m}, \quad (12)$$

$$\delta_t^2 p = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle_t = \delta_0^2 p. \quad (13)$$

Таким образом, дисперсия импульса при свободном движении не изменяется, а квадрат дисперсии координаты при больших  $t$  растёт квадратично со временем. Заметим, что состояние покоящейся частицы ( $\langle p \rangle_0 = 0$ ) не является статическим, если  $\delta_0 p \neq 0$ : соответствующий волновой пакет расплывается. Расплывание тем быстрее, чем больше дисперсия импульса.

## § 10. Потенциальная яма

Рассмотрим теперь *финитное* движение частицы в силовом поле. Простейшим случаем такого движения является свободное движение на конечном отрезке  $[-a/2, a/2]$  с отражением от потенциальных «стенок» при  $x = -a/2$  и  $x = a/2$ . Соответствующий гамильтониан равен

$$H = \frac{p^2}{2m} + U_0 (\theta(a/2 - x) + \theta(a/2 + x)), \quad (1)$$

где  $U_0$  — высота стенки. Если энергия классической частицы  $E > U_0$ , то она не испытывает отражения в точках  $\pm a/2$ , хотя её скорость скачкообразно меняется, если же  $E < U_0$ , то частица совершает финитное движение внутри потенциальной ямы.

Построим квантовые стационарные состояния этой системы. Из уравнения Шрёдингера  $H\psi = E\psi$  имеем

$$\psi'' - u\psi = -k^2\psi, \quad (2)$$

где  $u = 2mU/\hbar^2$ ,  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Поскольку при  $x = \pm a/2$  потенциал  $U$  имеет конечные разрывы, ясно, что в этих точках функции  $\psi$  и  $\psi'$  должны быть непрерывны, причём первая производная  $\psi'$  должна иметь излом, с тем чтобы вторая производная  $\psi''$  имела конечный разрыв. Общее решение уравнения (2) легко построить, склеивая решения свободного уравнения на отрезке  $[-a/2, a/2]$  с решениями вне классической области. Предполагая, что  $0 < E < U_0$  и обозначая  $\varkappa^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$ , будем иметь

$$\psi(x) = \begin{cases} C_1 e^{-\varkappa x} + C_2 e^{\varkappa x}, & x < -a/2, \\ C_3 \sin kx + C_4 \cos kx, & |x| < a/2, \\ C_5 e^{\varkappa x} + C_6 e^{-\varkappa x}, & x > a/2. \end{cases} \quad (3)$$

Рис. 1. Прямоугольная потенциальная яма



Рис. 2.  $\operatorname{tg} ka/2 = \varkappa/k$

Рис. 3.  $\operatorname{ctg} ka/2 = -\varkappa/k$

Чтобы выяснить характер спектра энергий, необходимо установить, существует ли такой выбор коэффициентов  $C_1, \dots, C_6$  при котором решения принадлежат  $L^2(\mathbb{R})$  для некоторых значений спектрального параметра  $k$  (дискретный спектр), либо допускают разложение единицы в виде интеграла по спектральному параметру (непрерывный спектр). В обоих случаях функции не могут иметь на бесконечности экспоненциального роста, поэтому необходимо положить  $C_1 = C_5 = 0$ , так что остаются четыре неопределённые комплексные постоянные. Отсюда следует, что непрерывный спектр в области энергий  $0 < E < U_0$  отсутствует. Действительно, непрерывность  $\psi$  и  $\psi'$  в точках  $x = \pm a/2$  налагает четыре условия на постоянные  $C_2, C_3, C_4, C_6$ , причем эти условия представляют собой линейную однородную систему алгебраических уравнений. Нетривиальные решения такой системы существуют лишь при обращении в нуль соответствующего определителя, который зависит от  $k$ . Поэтому решения вообще говоря могут существовать только при некоторых дискретных  $k$ .

Склеюку решений и отыскание дискретных  $k$  можно упростить используя соображения чётности. Поскольку потенциал в (1) является чётной функцией, то оператор инверсии  $P$ ,

$$P\psi(x) = \psi(-x), \quad (4)$$

коммутирует с гамильтонианом,  $[P, H] = 0$ , и потому можно выбрать собственные векторы  $H$  имеющими определённую чётность. В обоих случаях достаточно провести склейку в одной из точек разрыва потенциала, причем для исключения коэффициентов достаточно склеить логарифмическую производную  $\psi'/\psi$ . Для чётных состояний ( $C_2 = C_6, C_3 = 0$ ) склейка в точке  $x = a/2$  даёт следующее уравнение на собственные значения:

$$\operatorname{tg} ka/2 = \varkappa/k, \quad (5)$$

графическое решение которого выглядит как показано на рис. 2. Финитному движению отвечают значения  $0 \leq k \leq \varkappa_0$ ,  $\varkappa_0^2 = 2mU_0/\hbar^2$ , при этом  $\varkappa = \sqrt{\varkappa_0^2 - k^2}$ . Имеется конечное число точек пересечения  $k_{n_+}$ ,  $n_+ = 0, 1, 2, \dots, n_+^{\max}$  графиков правой и левой частей уравнения в рассматриваемой области энергий  $E = (\hbar k)^2/(2m) < U_0$ , причём минимальный корень  $k_0$  удовлетворяет неравенству  $k_0 a < \pi$  и существует при всех  $U_0$ . Для нечётных решений ( $C_2 = -C_6, C_4 = 0$ ) условие непрерывности логарифмической производной при  $x = a/2$  даёт уравнение

$$\operatorname{ctg} ka/2 = -\varkappa/k, \quad (6)$$

графическое решение которого  $k = k_{n_-}$ ,  $n_- = 1, 2, \dots, n_-^{\max}$  получается как показано на рис. 3. Легко видеть, что минимальный корень нечетного решения больше минимального корня четного решения, так что основное состояние является четным. При достаточно малой глубине ямы нет ни одного нечетного уровня.

Итак, мы получили, что спектр энергий частицы, совершающей финитное движение в потенциальной яме, является дискретным,  $E_n = (\hbar k_n)^2/(2m)$ , где теперь индекс  $n$  нумерует все корни в порядке их возрастания, начиная с  $n = 0$ . Внутри ямы волновая функция осциллирует и имеет там ровно  $n$  нулей. Волновая функция отлична от нуля и вне ямы, т. е. в классически недоступной области, где она экспоненциально спадает. Таким образом, имеется малая, но отличная от нуля вероятность обнаружить частицу

вне области классического движения. Все коэффициенты  $C_i$  в (3) могут быть выбраны вещественными (с учетом условий склейки); таким образом волновые функции дискретного спектра вещественны (с точностью до умножения на комплексный фазовый множитель). Нетрудно видеть, что для вещественных волновых функций плотность тока вероятности (8.5) обращается в нуль, это соответствует тому факту, что плотность вероятности в таких состояниях не зависит от времени, и, в силу (8.6), плотность тока вероятности должна не зависеть от  $x$ . Поскольку для стационарных состояний финитного движения направления вдоль и против оси равноправны, плотность тока должна обращаться в нуль.

Особенно простая формула для спектра энергий получается в пределе  $U_0 \rightarrow \infty$ ,  $E$  конечно. При этом в областях вне ямы,  $|x| > a/2$ , в (3)  $\varkappa \rightarrow \infty$  и  $\psi \rightarrow 0$ . Такое решение уже не может иметь непрерывной производной  $\psi'$  на границах, в то время как  $\psi$  по-прежнему непрерывна и, следовательно,

$$\psi(-a/2) = \psi(a/2) = 0. \quad (7)$$

Отсюда получаем при  $|x| \leq a/2$

$$\psi = C \sin[k(x + a/2)], \quad ka = \pi n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8)$$

и, следовательно,

$$E_n = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar \pi n}{a} \right)^2. \quad (9)$$

Такая потенциальная яма отвечает «непробиваемым» стенкам: отражение имеет место при любых значениях энергии. Волновая функция при этом тождественно равна нулю вне ямы. Число нулей волновой функции *внутри* ямы (не считая нулевые значения на границах) по-прежнему равно  $n$ , и волновая функция также вещественна.

Другой простой предельный случай представляет бесконечно узкая и бесконечно глубокая яма:  $U_0 \rightarrow \infty$ ,  $a \rightarrow 0$ , причем  $aU_0 = \alpha = \text{const}$ . Это эквивалентно потенциалу

$$U(x) = -\alpha \delta(x). \quad (10)$$

Уравнение Шрёдингера теперь следует решать при  $x \neq 0$  и склеивать решения в точке  $x = 0$ . Волновая функция по-прежнему непрерывна, а производная  $\psi'$  имеет скачок, который нетрудно определить, интегрируя уравнение Шрёдингера (2) в окрестности точки  $x = 0$ :

$$\psi' \Big|_{-0}^{+0} + \frac{2m\alpha}{\hbar^2} \psi(0) = 0. \quad (11)$$

Если  $E < 0$  (частица в яме), то ограниченное и непрерывное при  $x = 0$  решение будет иметь вид

$$\psi(x) = C \begin{cases} e^{-kx}, & x > 0, \\ e^{kx}, & x < 0. \end{cases} \quad (12)$$

Из условия склейки (11) находим единственное допустимое значение волнового числа

$$k = \frac{m\alpha}{\hbar^2}, \quad (13)$$

(дискретный спектр, состоящий из одной точки), а постоянная  $C$  определяется из условия нормировки. Итак, дельтаобразная потенциальная яма может удерживать частицу лишь с фиксированным значением энергии. Заметим, что в этом случае интегральная вероятность обнаружить частицу вне ямы равна единице, поскольку волновая функция конечна в точке  $x = 0$ , а ширина «классической» области равна нулю.

Вернемся теперь к гамильтониану (1) при конечных  $U_0$  и рассмотрим случай энергий  $E > U_0$ . Тогда вместо (3) будем иметь

$$\psi(x) = \begin{cases} C_1 e^{iqx} + C_2 e^{-iqx}, & x < -a/2, \\ C_3 e^{ikx} + C_4 e^{-ikx}, & |x| < a/2, \\ C_5 e^{iqx} + C_6 e^{-iqx}, & x > a/2, \end{cases} \quad (14)$$

где  $\hbar^2 q^2 = 2m(E - U_0)$ . Это решение заведомо не принадлежит  $L^2(\mathbb{R})$ , но является ограниченным, и состоит из «плоских волн», которые являются обобщенными собственными функциями оператора импульса,

принадлежащими непрерывному спектру. Склейка  $\psi$  и  $\psi'$  в точках  $\pm a/2$  даёт четыре условия, которые могут быть удовлетворены при любых  $k$ , т.е. спектр энергий  $E = (\hbar k)^2/(2m)$  также непрерывен. Более того, для каждого  $k$  имеются два линейно независимых решения, которые удобно выбрать, полагая  $C_6 = 0$ , либо  $C_1 = 0$ . Вспоминая, что временная зависимость стационарного состояния определяется множителем  $e^{-iEt/\hbar}$ , легко видеть, что в первом случае справа от точки  $a/2$  имеется только волна, движущаяся в положительном направлении оси  $x$ , а во втором случае слева от точки  $-a/2$  имеется только волна, распространяющаяся против оси  $x$ . Поэтому решение с  $C_6 = 0$  описывает движение слева направо с частичным отражением назад, а решение с  $C_1 = 0$  — движение справа налево также с частичным отражением.

Поскольку уравнение Шрёдингера (2) вещественно, то  $\psi^*$  также является решением. Из постоянства вронскиана

$$W(\psi, \psi^*) = \psi' \psi^* - \psi^* \psi' \quad (15)$$

(что эквивалентно сохранению тока (8.5) в стационарном состоянии) находим

$$|C_2|^2 + |C_5|^2 = |C_1|^2. \quad (16)$$

Вводя коэффициенты отражения  $r = |C_2/C_1|^2$  и прохождения  $d = |C_5/C_1|^2$  как отношение плотностей тока вероятности (8.5) для соответствующих частей волновой функции (при  $C_6 = 0$ ), получаем из (16)

$$r + d = 1. \quad (17)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть второе решение  $C_1 = 0$ , отвечающее исходному движению против оси  $x$ . Переопределяя коэффициенты прохождения и отражения как  $r = |C_5/C_6|^2$ ,  $d = |C_2/C_6|^2$  мы получим для них те же значения, что и выше; в этом нетрудно убедиться, приравнявая значения вронскиана от первого и второго решений при  $x < -a/2$  и  $x > a/2$ . Таким образом, в случае непрерывного спектра удастся определить лишь вероятности прохождения и отражения, рассматривая плотность тока вероятности для двух слагаемых в волновой функции, описывающих движение вдоль и против оси  $x$ . Разумеется, в случае ненормируемых состояний невозможно говорить о плотности вероятности обнаружения частицы в той или иной точке, для этого следовало бы рассмотреть движение волнового пакета.

Частичное отражение при движении частицы над потенциальной ямой представляет собой чисто квантовое явление. Действительно, классическая частица испытывает ускорение в момент пересечения первой границы ямы и замедление в момент выхода из области над ямой, но продолжает двигаться в исходном направлении. Квантовая частица в общем случае будет испытывать отражение, что можно считать результатом интерференции волн де Бройля, модулируемых потенциалом. В следующем разделе мы покажем, что при этом может возникать волновой резонансный эффект.

Описанные закономерности сохраняются и для одномерного движения в потенциальном поле более общего вида. Именно, в диапазоне энергий, в котором частица не уходит на бесконечность, совершая финитное движение между двумя точками поворота, спектр энергий дискретный, при этом число нулей волновой функции внутри ямы равно номеру уровня, если основному состоянию присвоить номер нуль (осцилляционная теорема). Волновые функции дискретного спектра могут быть выбраны вещественными. Для четного потенциала волновая функция основного состояния четна.

## § 11. Потенциальный барьер

Рассмотрим потенциал в виде ступеньки

$$U(x) = U_0 \theta(x). \quad (1)$$

Тогда при  $E > U_0$  спектр непрерывен и двукратен, как и в предыдущем случае движения над потенциальной ямой. При  $E < U_0$  имеется одна точка поворота, в которой классическая частица претерпевает отражение и уходит назад на бесконечность. Посмотрим, каков спектр гамильтониана в этом случае. Соответствующее решение уравнения Шрёдингера (10.2) можно представить в форме

$$\psi(x) = \begin{cases} C_1 \sin(kx + \delta), & x < 0, \\ C_2 e^{-\varkappa x}, & x > 0, \end{cases} \quad (2)$$

Рис. 1. Потенциальная ступенька

где  $\delta$  — вещественная постоянная, а  $k$  и  $\varkappa$  имеют тот же смысл, что и в предыдущем разделе. Функция  $\psi$  и ее производная должны быть непрерывны в точке  $x = 0$ ; ясно, что

склею можно осуществить считая  $C_1$  и  $C_2$  вещественными. Поэтому и в данном случае плотность тока вероятности равна нулю. Физически это связано с тем, что и для квантовой частицы имеет место полное отражение на границе, поэтому направления движения вправо и влево равновероятны. Полное отражение имеет место для всех  $E < U_0$ , но дополнительная фаза  $\delta$  зависит от энергии. Действительно, из условия непрерывности логарифмической производной находим

$$k \operatorname{ctg} \delta = -\varkappa. \quad (3)$$

Это условие не накладывает никаких ограничений на  $k$ , поэтому спектр энергий непрерывный. Соответствующее решение полного уравнения Шрёдингера представляет собой стоячую волну:

$$\psi(x, t) = \sin(kx + \delta)e^{-i\omega t}, \quad \omega = \hbar k^2/2m, \quad x < 0, \quad (4)$$

которая может рассматриваться как суперпозиция падающей  $e^{ikx-i\omega t}$  и отраженной  $e^{-ikx-i\omega t}$  волн одинаковой по модулю амплитуды. При этом фаза  $\delta$  зависит от высоты потенциальной ступеньки и энергии частицы. Аналогичные свойства будут иметь асимптотики волновой функции и для потенциала  $U(x)$  общего вида, стабилизирующегося на значениях  $U = 0$  и  $U = U_0 > 0$  при  $x = \pm\infty$  соответственно, для  $E < U_0$ . Таким образом, в случае полного отражения с возможностью ухода частицы на бесконечность в одну сторону спектр энергий непрерывный и однократный.

Рассмотрим теперь прямоугольный потенциальный барьер конечной ширины.

$$U(x) = U_0(\theta(x + a/2) - \theta(x - a/2)). \quad (5)$$

При  $E < U_0$  классическое движение происходит либо в области  $x < -a/2$ , либо в области  $x > a/2$ , причём частица не может перейти из одной области в другую. Покажем, что квантовая частица с отличной от нуля вероятностью может проходить сквозь потенциальный барьер (туннельный эффект). Стационарное состояние, отвечающее прохождению в положительном направлении оси  $x$  имеет вид

Рис. 2. Потенциальный барьер

$$\psi(x) = \begin{cases} C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}, & x < -a/2, \\ C_3 e^{-\varkappa x} + C_4 e^{\varkappa x}, & |x| < a/2, \\ C_5 e^{ikx}, & x > a/2, \end{cases} \quad (6)$$

где  $\hbar^2 \varkappa^2 = 2m(U_0 - E)$ ;  $\hbar^2 k^2 = 2mE$ . Здесь имеются пять комплексных коэффициентов, которые должны быть определены из четырех условий склейки функции и ее первой производной в точках поворота  $x = \pm a/2$ . Поэтому решение существует при всех  $k$  (спектр энергий непрерывен), а общая нормировочная постоянная может быть найдена из условия нормировки на дельта-функцию. В результате склейки находим следующее значение для коэффициента прохождения:

$$d = \left| \frac{C_5}{C_1} \right|^2 = \frac{1}{1 + \left( \frac{k^2 + \varkappa^2}{2k\varkappa} \right)^2 \operatorname{sh}^2(a\varkappa)}. \quad (7)$$

Эта величина существенно зависит от произведения  $\varkappa a$ , имеющего смысл (с точностью до коэффициента) отношения ширины барьера к модулю дебройлевской длины волны, которая под барьером является чисто мнимой величиной. Коэффициент прохождения экспоненциально убывает с увеличением этого отношения, т. е. с ростом  $U_0$  при фиксированной энергии  $E$ .

Приведем также значение коэффициента отражения:

$$r = 1 - d = \frac{(k^2 + \varkappa^2)^2 \operatorname{sh}^2(a\varkappa)}{(k^2 + \varkappa^2)^2 \operatorname{sh}^2(a\varkappa) + 4\varkappa^2 k^2}. \quad (8)$$

В полученных формулах можно совершить аналитическое продолжение от  $U_0$  к  $-U_0$  (при этом  $\varkappa \rightarrow iq$ ,  $\hbar^2 q^2 = E + U_0$ ), это означает переход от барьера к потенциальной яме; коэффициент отражения частицы, движущейся над ямой, будет иметь вид

$$r = \frac{(k^2 - q^2)^2 \sin^2(aq)}{(k^2 - q^2)^2 \sin^2(aq) + 4q^2 k^2}. \quad (9)$$

Это выражение обращается в нуль при  $qa = \pi n$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ . Физически это условие соответствует ситуации, когда в яме укладывается целое число дебройлевских волн. При этом возникает полное резонансное прохождение, так что  $d = 1$ ,  $r = 0$ .

## § 12. Периодический потенциал

Особый случай представляет периодический потенциал  $U(x) = U(x + a)$ , заданный на всей оси. Такой потенциал можно рассматривать как бесконечную последовательность либо потенциальных ям, либо потенциальных барьеров. Оказывается, соответствующий спектр энергий занимает промежуточное положение между дискретным и непрерывным.

Докажем, что систему решений стационарного уравнения Шрёдингера в периодическом поле можно подчинить условию

$$\psi(x + na) = \lambda^n \psi(x), \quad n \in \mathbb{Z}, \quad (1)$$

причём  $|\lambda| = 1$ . Действительно, если  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — два линейно независимых решения, то функции  $\psi_1(x + a)$  и  $\psi_2(x + a)$  должны быть линейными комбинациями  $\psi_1(x)$  и  $\psi_2(x)$ , и без ограничения общности можно выбрать  $\psi_1(x + a) = \lambda_1 \psi_1(x)$ ,  $\psi_2(x + a) = \lambda_2 \psi_2(x)$ . Из постоянства вронскиана  $W(\psi_1, \psi_2) = \psi_1' \psi_2 - \psi_2' \psi_1$  следует, что  $\lambda_1 \lambda_2 = 1$ . Условие ограниченности решений при всех  $x$  тогда означает, что  $\lambda_1 = \lambda_2^* = e^{i\alpha}$ , где  $\alpha$  — вещественный параметр. Принято полагать  $\alpha = Ka$ , считая, что параметр  $K$  принимает значения на интервале  $|K| \leq \pi/a$ . Итак, волновая функция частицы в периодическом потенциальном поле должна удовлетворять соотношению (1) с  $\lambda = e^{iKa}$ . Это означает, что собственные функции оператора Гамильтона можно искать в виде

$$\psi(x) = e^{iKx} \varphi_K(x), \quad (2)$$

где  $\varphi_K(x)$  — некоторая периодическая функция:  $\varphi_K(x + a) = \varphi_K(x)$  (теорема Блоха).

Покажем, что соответствующий спектр энергии имеет *зонную структуру*, т. е. состоит из интервалов непрерывного спектра, разделённых пустыми *запрещёнными зонами*. Пусть  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — два линейно независимых решения уравнения Шрёдингера на интервале  $x \in [0, a]$  и  $\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ . Тогда для соседнего интервала  $x \in [a, 2a]$  будем иметь:

$$\psi(x) = e^{iKa} (C_1 \psi_1(x - a) + C_2 \psi_2(x - a)). \quad (3)$$

Если потенциал кусочно-непрерывен, то из условий непрерывности  $\psi(x)$  и  $\psi'(x)$  в точке  $x = a$  получаем однородную линейную систему для  $C_1, C_2$ , которая имеет нетривиальные решения, если её определитель обращается в нуль:

$$\begin{vmatrix} \psi_1(a) - e^{iKa} \psi_1(0) & \psi_2(a) - e^{iKa} \psi_2(0) \\ \psi_1'(a) - e^{iKa} \psi_1'(0) & \psi_2'(a) - e^{iKa} \psi_2'(0) \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Входящие в это уравнение значения функций  $\psi_1, \psi_2$  и их производных в точках 0 и  $a$  зависят от собственных значений энергии  $E$  в стационарном уравнении Шрёдингера, поэтому условие (4) является уравнением на  $E$ . В отличие от квантования в потенциальной яме, теперь в задаче имеется непрерывно изменяющийся параметр  $K \in [-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ . Раскрытие определителя даёт уравнение вида

$$\cos Ka = f(E), \quad (5)$$

где  $f(E)$  представляет собой отношение квадратичных комбинаций, составленных из  $\psi_{1,2}(0), \psi_{1,2}(a), \psi'_{1,2}(0)$  и  $\psi'_{1,2}(a)$ , зависящих от  $E$  как от параметра. В результате получаем условие  $|f| \leq 1$ , из которого и следует существование энергетических зон.

В качестве примера рассмотрим бесконечную последовательность  $\delta$ -функций:

$$U(x) = \frac{\hbar^2 \varkappa}{m} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + na). \quad (6)$$

Линейно независимые решения на интервале  $x \in [0, a]$  можно выбрать в виде

$$\psi_1 = e^{ikx}, \quad \psi_2 = e^{-ikx}, \quad \hbar^2 k^2 = 2mE. \quad (7)$$

Склею с решением на соседнем интервале следует проводить согласно (10.11). Тогда вместо (4) будем иметь

$$\begin{vmatrix} e^{iKa} - e^{ika} & e^{iKa} - e^{-ika} \\ e^{iKa} - e^{ika} (1 - \frac{2i\varkappa}{k}) & e^{iKa} - e^{-ika} (1 + \frac{2i\varkappa}{k}) \end{vmatrix} = 0, \quad (8)$$

откуда находим, что значения  $k$  ограничены условием

$$|\cos ka + \frac{\kappa}{k} \sin ka| \leq 1, \quad (9)$$

т.е. разрешённые значения  $k$  образуют бесконечную последовательность интервалов, расширяющихся с ростом  $k$ . При этом энергия внутри каждой из энергетических зон зависит от  $k$  так же, как и для свободной частицы:  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Величина  $p = \hbar k$  поэтому называется *квазиимпульсом*.

### § 13. Гармонический осциллятор

Задача о гармоническом осцилляторе имеет многочисленные приложения в теории твёрдого тела, радиофизике, оптике, квантовой теории поля и других разделах физики. Существуют различные методы описания осциллятора в квантовой теории, одним из которых является алгебраическое построение пространства состояний (пространства Фока). Основной идеей этого подхода (некоторые обобщения которого описаны в Дополнении) является представление гамильтониана осциллятора

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (1)$$

в виде произведения пары взаимно-сопряжённых операторов. При этом существенную роль играет положительная определённости гамильтониана (1) и вытекающая отсюда ограниченность спектра энергий снизу. Выделив размерный множитель  $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ , представим гамильтониан в виде

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} \left[ \left( \frac{x}{x_0} \right)^2 + \left( \frac{p}{p_0} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где  $p_0 = \hbar/x_0$ , и произведём следующую факторизацию:

$$H = \hbar\omega (a^+ a + 1/2), \quad (3)$$

вводя операторы уничтожения и рождения

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + i \frac{p}{p_0} \right), \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - i \frac{p}{p_0} \right). \quad (4)$$

Появление постоянного слагаемого в (3) связано с некоммутативностью  $p$  и  $x$ . Новые операторы подчиняются перестановочному соотношению

$$[a, a^+] = 1. \quad (5)$$

Покажем, что эти операторы действуют в качестве лестничных операторов в пространстве собственных векторов  $|n\rangle$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  гамильтониана

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad (6)$$

где  $E_n$  — собственное значение (поскольку частица в квадратично растущем поле не уходит на  $\pm\infty$ , спектр энергий дискретен). Нетрудно установить следующие перестановочные соотношения операторов  $a$ ,  $a^+$  с гамильтонианом:

$$[H, a] = -\hbar\omega a; \quad [H, a^+] = \hbar\omega a^+. \quad (7)$$

Отсюда следует, что состояния  $a |n\rangle$  и  $a^+ |n\rangle$  также являются собственными векторами оператора  $H$ . Действительно,

$$H(a |n\rangle) = a(H |n\rangle) + [H, a] |n\rangle = (E_n - \hbar\omega)(a |n\rangle), \quad (8)$$

т.е.  $a |n\rangle$  отвечает собственному значению  $E_n - \hbar\omega$ . Аналогично, для оператора рождения имеем

$$H(a^+ |n\rangle) = a^+(H |n\rangle) + [H, a^+] |n\rangle = (E_n + \hbar\omega)(a^+ |n\rangle). \quad (9)$$

Таким образом, последовательное применение оператора  $a^+$  порождает бесконечную последовательность собственных векторов гамильтониана с возрастающими собственными значениями энергии. Многократное применение оператора уничтожения  $a$ , напротив, должно приводить лишь к *конечной* последовательности собственных векторов ввиду ограниченности спектра снизу. Как только достигается собственное

значение энергии, меньшее  $\hbar\omega$ , которому присвоено значение индекса  $n = 0$ , то соответствующий вектор  $|0\rangle$  должен быть последним в этой последовательности и дальнейшее применение оператора  $a$  должно давать нуль-вектор:

$$a|0\rangle = 0. \quad (10)$$

Это соотношение является определяющим уравнением для основного состояния осциллятора с минимальной энергией  $E_0$ . Применяя оператор Гамильтона к вектору  $|0\rangle$  и используя (10), находим

$$H|0\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle, \quad (11)$$

т. е. минимальное собственное значение равно  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Действуя оператором  $a^+$  на вектор основного состояния, получим первое возбуждённое состояние с энергией  $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ , и т. д., в результате возникает бесконечная последовательность векторов  $|n\rangle$ , отвечающих собственным значениям

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \quad (12)$$

Если состояния  $|n\rangle$  и  $|n-1\rangle$  нормированы,  $\langle n|n\rangle = 1$ ,  $\langle n-1|n-1\rangle = 1$ , то в связывающем их рекуррентном соотношении появляется коэффициент:

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (13)$$

Аналогично, если  $(n+1)$ -й вектор также нормирован,  $\langle n+1|n+1\rangle = 1$ , то будем иметь

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (14)$$

Эти соотношения легко проверить, применяя  $a^+$  к (13) и  $a$  к (14) и учитывая, что в силу (3) и (12)

$$a^+a|n\rangle = n|n\rangle. \quad (15)$$

Повторное применение формулы (14) даёт следующее выражение для нормированного вектора  $|n\rangle$  через нормированный вектор основного состояния:

$$|n\rangle = \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle. \quad (16)$$

Построенные векторы ортонормированы

$$\langle n'|n\rangle = \delta_{nn'} \quad (17)$$

и образуют полную систему:

$$= \sum_n |n\rangle\langle n|. \quad (18)$$

Переход к координатному представлению, т. е. пространству волновых функций  $\psi_n(x) = \langle x|n\rangle$ , осуществляется с помощью формул (10) и (16) непосредственно, минуя процедуру отыскания решений стационарного уравнения Шрёдингера. Действительно, в координатном представлении

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right), \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q - \frac{d}{dq}\right), \quad (19)$$

где  $q = x/x_0$ , и из уравнения (10) получаем

$$\left(q + \frac{d}{dq}\right)\psi_0(q) = 0. \quad (20)$$

Нормированным (в смысле координаты  $q$ ) решением является

$$\psi_0(q) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}e^{-q^2/2}. \quad (21)$$

Для  $\psi_n(q)$  с помощью (16) получаем

$$\psi_n = N_n \left( q - \frac{d}{dq} \right)^n e^{-q^2/2} = N_n H_n(q) e^{-q^2/2}, \quad (22)$$

где нормировочная постоянная равна

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}}, \quad (23)$$

а функции

$$H_n = e^{q^2/2} \left( q - \frac{d}{dq} \right)^n e^{-q^2/2} \quad (24)$$

являются полиномами  $n$ -й степени (полиномами Эрмита). В силу (17) полиномы Эрмита ортогональны с весом  $e^{-q^2}$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_{n'}(q) H_n(q) e^{-q^2} dq = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{nn'}. \quad (25)$$

Собственные функции (22) можно было бы получить и в результате непосредственного решения уравнения Шрёдингера

$$-\frac{d^2 \psi}{dq^2} + q^2 \psi = \frac{E}{\hbar \omega} \psi, \quad (26)$$

при этом мы обнаружили бы, что нормируемые решения существуют только при  $E = \hbar \omega (n + 1/2)$ . Заметим, что полиномы Эрмита, и, следовательно,  $\psi_n$  чётны для чётных  $n$  и нечётны для нечётных:

$$\psi_n(-q) = (-1)^n \psi_n(q). \quad (27)$$

Основное состояние является чётной функцией координаты. Полиномы Эрмита  $H_n(q)$  имеют  $n$  вещественных нулей, таким образом  $n$ -е возбуждённое состояние имеет  $n$  нулей, что является общим свойством состояний дискретного спектра одномерного уравнения Шрёдингера. В силу определённой чётности  $\psi_n$  средние значения как оператора координат, так и оператора импульса в состояниях  $\psi_n$  равны нулю. Это можно получить и алгебраически, учитывая формулы (13,14,17,19):

$$\langle n | q | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle n | a + a^\dagger | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle n | n - 1 \rangle \sqrt{n} + \langle n | n + 1 \rangle \sqrt{n + 1}) = 0. \quad (28)$$

Аналогично, для  $p_q = p/p_0 = -id/dq$  имеем

$$\langle n | p_q | n \rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} \langle n | a - a^\dagger | n \rangle = 0. \quad (29)$$

Построим теперь такие состояния (волновые пакеты), в которых координата и импульс в среднем принимают классические значения. Уравнение для таких состояний, называемых когерентными, можно найти, минимизируя соотношение неопределённостей. Заметим, что в безразмерных переменных  $q, p_q$  гамильтониан симметричен относительно замены импульса на координату и наоборот. Будем искать состояния, в которых дисперсии координаты и импульса одинаковы ( $\delta q = \delta p_q$ ) и минимизируют соотношение неопределённостей, т. е.  $(\delta q)^2 = 1/2$ . Нетрудно показать, что эти свойства будут удовлетворены в состояниях  $|\alpha\rangle$ , подчиняющихся соотношению

$$\Delta q |\alpha\rangle = -i \Delta p_q |\alpha\rangle, \quad (30)$$

где  $\Delta q = q - \langle q \rangle$ ,  $\Delta p_q = p_q - \langle p_q \rangle$ . Для этого достаточно применить это соотношение повторно и использовать коммутатор  $[q, p_q] = i$ . Уравнение (30) эквивалентно следующему:

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle, \quad (31)$$



где  $\alpha = \langle q \rangle + i \langle p_q \rangle$ . Мы получили уравнение на собственные значения для оператора рождения, причем собственные значения  $\alpha$  должны быть комплексными. Существование нормированных собственных функций несамосопряженного оператора, каковым является  $a$ , заранее не гарантировано, например, таких решений для сопряженного оператора  $a^\dagger$  не существует. Однако решения уравнения (31) с требуемыми свойствами нетрудно построить. Действительно, сдвиг  $q' = q - \sqrt{2}\alpha$  превращает (31) в координатном представлении в уравнение для  $\psi_0(q)$ , и мы находим:

$$\psi_\alpha(q) = N_\alpha e^{-(q-\sqrt{2}\alpha)^2/2}, \quad (32)$$

где  $\psi_\alpha(q) = \langle q | \alpha \rangle$  и  $N_\alpha$  — нормировочная постоянная, которая будет конкретизирована в дальнейшем. Решение существует при всех  $\alpha \in \mathbb{C}$ .

Построим теперь решения уравнения (31) в фоковском представлении. Для этого представим  $|\alpha\rangle$  в виде разложения по полной системе векторов  $|n\rangle$ :

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle. \quad (33)$$

Подставляя в (31) и воспользовавшись рекуррентной формулой (13), нетрудно получить, что

$$C_{n+1} = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} C_n, \quad (34)$$

откуда

$$C_n = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} C_0. \quad (35)$$

Подставляя в (33), с учётом (16) находим

$$|\alpha\rangle = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha a^\dagger)^n}{n!} |0\rangle = C_0 e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle. \quad (36)$$

Постоянную  $C_0$  определим из условия нормировки  $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ . Хотя это нетрудно сделать и непосредственно, покажем, как можно воспользоваться формулой Бейкера–Хаусдорфа для операторов  $X, Y$ , таких что  $[Z, X] = [Z, Y] = 0$ , где  $Z = [X, Y]$ :

$$e^X e^Y = e^{\frac{1}{2}[X, Y]} e^{X+Y}. \quad (37)$$

Полагая  $X = \alpha a^\dagger$ ,  $Y = -\alpha^* a$ , будем иметь

$$e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a} |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} C_0^{-1} |\alpha\rangle, \quad (38)$$

где учтено, что  $e^{-\alpha^* a} |0\rangle = |0\rangle$ . Поскольку оператор  $e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}$  является унитарным, то для нормировки  $|\alpha\rangle$  следует положить  $C_0 = e^{-|\alpha|^2/2}$ . Итак, получаем для нормированных векторов  $|\alpha\rangle$  представление

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{\alpha \alpha^*}{2}} e^{\alpha a^\dagger} |0\rangle. \quad (39)$$

Система векторов  $|\alpha\rangle$  не является ортогональной. Действительно, скалярное произведение пары таких векторов равно

$$\langle \alpha' | \alpha \rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2 + |\alpha'|^2}{2}} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{*m} \alpha'^n}{\sqrt{m!n!}} \langle m | n \rangle = \exp\left(\alpha' \alpha^* - \frac{1}{2}|\alpha|^2 - \frac{1}{2}|\alpha'|^2\right). \quad (40)$$

Отсюда следует, что модуль скалярного произведения

$$|\langle \alpha' | \alpha \rangle| = e^{-\frac{1}{2}|\alpha - \alpha'|^2}, \quad (41)$$

никогда не обращается в нуль. Тем не менее, система когерентных состояний обладает свойствами, аналогичными свойствам собственных векторов самосопряженных операторов. Именно, любой вектор  $|\psi\rangle$  можно представить в виде следующего разложения по состояниям  $|\alpha\rangle$ :

$$|\psi\rangle = \int B(\alpha) |\alpha\rangle d^2\alpha, \quad (42)$$

где  $d^2\alpha = d\operatorname{Re}\alpha d\operatorname{Im}\alpha$  и интегрирование ведётся по всей комплексной плоскости переменной  $\alpha$ . Для доказательства достаточно установить разложение единицы по проекторам  $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ . Имеем

$$\int_{\mathbb{C}} d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \int_{\mathbb{C}} e^{-|\alpha|^2} \sum_{m,n=0}^{\infty} |n\rangle\langle m| \frac{\alpha^n \alpha^{*m}}{\sqrt{n!m!}} d^2\alpha. \quad (43)$$

Переходя к полярным координатам  $\alpha = \rho e^{-i\varphi}$ , находим

$$\int e^{-|\alpha|^2} \alpha^n \alpha^{*m} d^2\alpha = \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} \rho^{n+m} d\rho \int_0^{2\pi} e^{-i(n-m)\varphi} d\varphi = \pi \delta_{nm} n!, \quad (44)$$

откуда получаем искомое разложение единицы

$$= \frac{1}{\pi} \int_{\mathbb{C}} |\alpha\rangle\langle\alpha| d^2\alpha. \quad (45)$$

Можно показать, что уже подмножество когерентных состояний  $|\alpha_{lm}\rangle$ , соответствующее последовательности  $\alpha = \sqrt{\pi}(l + im)$ , где  $l$  и  $m$  — произвольные целые числа, образует базис в гильбертовом пространстве. Таким образом, система векторов  $|\alpha\rangle$  с непрерывно меняющимся  $\alpha \in \mathbb{C}$  является *переполненной*.

Рассмотрим теперь изменение во времени средних значений координаты и импульса, если в начальный момент  $t = 0$  система находилась в состоянии  $|\alpha\rangle$ . Проще всего воспользоваться гейзенберговской картиной. Из уравнения (6.2) для операторов  $a(t)$  и  $a^+(t)$  получаем

$$\frac{da(t)}{dt} = -i\omega a(t), \quad \frac{da^+(t)}{dt} = i\omega a^+(t), \quad (46)$$

откуда следует

$$a(t) = a e^{-i\omega t}, \quad a^+(t) = a^+ e^{i\omega t}. \quad (47)$$

Теперь нетрудно построить гейзенберговские операторы координаты и импульса

$$x(t) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (a(t) + a^+(t)) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (a e^{-i\omega t} + a^+ e^{i\omega t}), \quad (48)$$

$$p(t) = \frac{p_0}{\sqrt{2}i} (a(t) - a^+(t)) = \frac{p_0}{\sqrt{2}i} (a e^{-i\omega t} - a^+ e^{i\omega t}). \quad (49)$$

При усреднении по когерентным состояниям имеем  $\langle\alpha|a|\alpha\rangle = \alpha$ ,  $\langle\alpha|a^+|\alpha\rangle = \alpha^*$ , поэтому, введя модуль  $\rho$  и фазу  $\varphi$  комплексного числа  $\alpha = \rho \exp(-i\varphi)$ , будем иметь

$$\langle x \rangle_t = \sqrt{2} x_0 \rho \cos(\omega t + \varphi), \quad \langle p \rangle_t = -\sqrt{2} p_0 \rho \sin(\omega t + \varphi). \quad (50)$$

Легко видеть, что эти величины являются классическими решениями уравнений для осциллятора, причём  $\sqrt{2}\rho x_0$  играет роль амплитуды, а  $\varphi$  — начальной фазы колебаний. Поскольку  $\omega x_0 = p_0$ , то выполняется соотношение

$$\langle p \rangle_t = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle_t. \quad (51)$$

Аналогичным образом можно проверить, что дисперсии координат и импульсов в когерентных состояниях не зависят от времени и, следовательно, минимизируют соотношение неопределённостей в произвольный момент времени. Вычисления, аналогичные проведенным выше, для величин

$$\delta_t x = \sqrt{\langle x^2 \rangle_t - \langle x \rangle_t^2}, \quad \delta_t p = \sqrt{\langle p^2 \rangle_t - \langle p \rangle_t^2}, \quad (52)$$

приводят к результату

$$\delta_t x = \frac{x_0}{\sqrt{2}}; \quad \delta_t p = \frac{p_0}{\sqrt{2}}, \quad (53)$$

так что

$$\delta_t x \delta_t p = \frac{x_0 p_0}{2} = \frac{\hbar}{2}. \quad (54)$$

## § 14. Склейка квазиклассических решений в точках поворота

В квазиклассическом случае удаётся получить уравнение для спектра энергий частицы в потенциальной яме, а также коэффициент прохождения через потенциальный барьер в терминах чисто классических величин. Для этого необходимо произвести склейку решений типа (8.14) в окрестности точек поворота. Рассмотрим окрестность «правой» точки поворота, как показано на рис. 1. Классическое движение происходит в области  $x \leq x_0$ . Соответствующая волновая функция была построена в § 8, причём следует учесть возможность обоих знаков при извлечении корня в (8.10), что соответствует волнам, бегущим вправо и влево:

Рис. 1. Правая точка поворота

$$\psi_{x < x_0} = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx\right). \quad (1)$$

Здесь учтено, что укороченное действие в одномерном случае является первообразной от импульса  $p = p(x)$ , под которым в (1) подразумевается положительное значение корня

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}. \quad (2)$$

Рассуждения, которые привели к формуле (8.14) для квазиклассической волновой функции в классической и доступной области движения могут быть повторены и для области  $U(x) > E$ , в которой классический импульс (2) становится чисто мнимой величиной. Оставляя лишь экспоненциально затухающее решение, будем иметь

$$\psi_{x > x_0} = \frac{D}{\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p| dx\right), \quad (3)$$

где символом  $|p|$  обозначена абсолютная величина (2) при  $x > x_0$ , т. е.  $|p| = \sqrt{2m(U(x) - E)}$ . Оба выражения (1) и (3) справедливы на достаточном удалении от точки поворота  $x_0$ , и для того, чтобы склеить их между собой, необходимы дополнительные соображения.

Одним из способов склейки является аналитическое продолжение в комплексную плоскость координаты  $\xi = x - x_0$ . Квазиклассическое приближение остаётся справедливым и при комплексных  $x$  вдали от точки поворота, поэтому обходя точку поворота  $\xi = 0$  в комплексной области, можно перейти от решения (3) к решению (1) на вещественной оси. В правой линейной окрестности точки  $\xi = 0$  имеем

$$|p| = \beta \xi^{1/2}, \quad \beta = \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x_0} \sqrt{2m}. \quad (4)$$

Полная комплексная плоскость переменной  $p$  соответствует двулистной римановой поверхности переменной  $\xi$ , которую можно параметризовать как  $\xi = |\xi|e^{i\varphi}$  при  $-2\pi \leq \varphi \leq 2\pi$ . Вещественные значения импульса слева от точки поворота отвечают  $\varphi = \pm\pi$ , причём обход точки  $\xi = 0$  в комплексной плоскости сверху (то есть переход от  $\varphi = 0$  к  $\varphi = \pi$ ) соответствует  $|p| \rightarrow \beta|\xi|^{1/2}e^{i\pi/2}$ , а обход снизу —  $|p| \rightarrow \beta|\xi|^{1/2}e^{-i\pi/2}$ . С учётом множителя  $\frac{1}{\sqrt{p}}$ , получаем формулы склейки

$$C_1 = De^{i\pi/4}, \quad C_2 = De^{-i\pi/4}. \quad (5)$$

Заметим, что при обходе точки поворота в верхней полуплоскости мы получили лишь одно слагаемое в сумме решений (1). Потеря информации о другом слагаемом связана с тем, что в верхней полуплоскости оно становится экспоненциально малым. Чтобы обнаружить его присутствие, необходим обход также в нижней полуплоскости.

Итак, получаем склеенную пару квазиклассических решений в виде

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx - \frac{\pi}{4}\right), & x < x_0, \\ \frac{1}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p| dx\right), & x > x_0, \end{cases} \quad (6)$$

где нормировочный коэффициент перед косинусом выбран равным единице.

Аналогичным образом можно построить склеенную пару для левой точки поворота, как показано на рисунке 2. Оставляя в области  $x < x_0$  лишь экспоненциально затухающее решение, будем иметь

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx - \frac{\pi}{4}\right), & x > x_0, \\ \frac{1}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} |p| dx\right), & x < x_0. \end{cases} \quad (7)$$

Рис. 2. Левая точка поворота

Следует подчеркнуть, что склейку указанным методом аналитического продолжения удаётся осуществить лишь для решений, экспоненциально затухающих вне области классического движения; при этом в классической области мы имеем полное отражение (амплитуды  $C_1$  и  $C_2$  по абсолютной величине равны). Аналитическое продолжение экспоненциально растущего решения требует большей аккуратности, и мы получим ниже соответствующие формулы с помощью другого приёма.

Рис. 3. Потенциальная яма

Рассмотрим теперь движение частицы в потенциальной яме (рис. 3). Если внутри ямы укладывается большое число дебройлевских волн, то на достаточном удалении от точек поворота решения (6) с  $x_0 = x_2$  и решения (7) с  $x_0 = x_1$  должны совпадать внутри ямы с точностью до знака, поскольку экспоненциальные «хвосты» волновой функции вне классической области могут быть выбраны как с одинаковым, так и с различным знаком. Отметим еще раз, что в состояниях дискретного спектра одномерной задачи можно всегда выбрать волновую функцию вещественной. Это следует из постоянства вронскиана, построенного из  $\psi$  и  $\psi^*$ : поскольку на  $\pm\infty$  вронскиан обращается в нуль,  $\psi$  и  $\psi^*$  должны быть пропорциональны, и выбирая коэффициент пропорциональности действительным, получаем искомый результат.

Приравняв выражения (6) с  $x_0 = x_2$  и (7) с  $x_0 = x_1$  внутри ямы с точностью до знака, получаем условие квантования Бора–Зоммерфельда:

$$\int_{x_1}^{x_2} p dx = \pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (8)$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Левая часть этого равенства равна половине площади, ограниченной фазовой траекторией классического движения на плоскости  $(p, x)$ , поэтому соотношение (8) отличается от формулы Бора (2.2) лишь слагаемым  $1/2$ . Поскольку при выводе (8) использовано квазиклассическое приближение, справедливое вдали от точек поворота, причём масштабом длины является дебройлевская длина волны  $\sim \hbar/p$ , легко понять, что условием применимости формулы (8) является  $n \gg 1$ . Фактически, квазиклассическое приближение часто даёт хороший результат и при относительно малых  $n$ . В частности, для гармонического осциллятора  $U = m\omega^2 x^2/2$ ,  $x_{1,2} = \pm\sqrt{2E/m\omega^2}$

$$p(x) = m\omega(x_1^2 - x^2)^{1/2}, \quad (9)$$

и из (8) следует  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ , что является точным результатом при всех  $n$ .

Получим теперь формулу для прохождения через потенциальный барьер в квазиклассическом приближении (рис. 4). Для этого нам необходимо решение, склеенное в точках  $x_1$  и  $x_2$ , которое в области  $x > x_2$  имеет вид чисто прошедшей волны

$$\psi_{x > x_2} = \frac{D}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx\right). \quad (10)$$

Рис. 4. Потенциальный барьер в квазиклассическом приближении

В этом случае склеенных пар (6,7) оказывается недостаточно, поскольку решение (10) в подбарьерной области будет содержать как экспоненциально убывающее, так и экспоненциально растущее слагаемые. Необходимо поэтому построить вторые пары линейно-независимых решений, склеенных в окрестностях правой и левой точек поворота. Рассмотрим случай правой точки поворота, как показано на рис. 1. Ищем решение  $\psi$  в виде, аналогичном (6),

подбирая фазу косинуса так, чтобы вронскиан, составленный из  $\psi$  и  $\tilde{\psi}$ ,  $W(\psi, \tilde{\psi}) = \psi\tilde{\psi}' - \tilde{\psi}\psi'$  был постоянным при  $x < x_0$

$$\tilde{\psi} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} p dx + \pi/4\right), & x < x_0, \\ \frac{A}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x |p| dx\right), & x > x_0. \end{cases} \quad (11)$$

В области  $x < x_0$   $W = \hbar^{-1}$ , а в области  $x > x_0$   $W = A/\hbar$ , откуда  $A = 1$ . Аналогичным образом можно построить второе решение для левой точки поворота, рис. 2:

$$\tilde{\psi} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x p dx + \pi/4\right), & x > x_0, \\ \frac{1}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_0} |p| dx\right), & x < x_0. \end{cases} \quad (12)$$

Для решения задачи о прохождении через барьер необходимо взять справа от барьера  $x > x_2$  соответствующую линейную комбинацию (7) и (12), сводящуюся к (10). Далее решение следует продолжить из подбарьерной области в область слева от точки  $x_1$ , где оно будет иметь вид линейной комбинации

$$\psi_{x < x_1} = \frac{1}{\sqrt{p}} \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_1} p dx\right) + C \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_x^{x_1} p dx\right) \right], \quad (13)$$

где нормировочный коэффициент перед первым слагаемым для удобства выбран равным единице, а  $C$  — некоторая постоянная, определяемая из условий склейки. Первое слагаемое в (13) представляет собой волну, движущуюся слева направо (падающую), второе — отражённую. Результирующий коэффициент прохождения через барьер  $d = |D|^2$ . Опуская промежуточные вычисления, приведём окончательный результат, справедливый с точностью до экспоненциально малых членов:

$$d = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |p| dx\right). \quad (14)$$

Условие применимости квазиклассического приближения требует, чтобы показатель экспоненты по абсолютной величине был велик. Таким образом, в квазиклассическом пределе прохождение через потенциальный барьер экспоненциально мало.

## Глава 4.

# Трёхмерные задачи

### § 15. Момент количества движения

В классической механике момент импульса материальной точки определяют как векторное произведение радиус-вектора на импульс:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]. \quad (1)$$

Соответствующее произведение операторов координат и импульса даёт самосопряженный оператор, который в координатном представлении имеет вид:

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} [\mathbf{r} \times \nabla]. \quad (2)$$

Заметим, что в векторное произведение входят коммутирующие между собой компоненты радиус-вектора и импульса, поэтому произведение является самосопряженным оператором без дополнительной симметризации:

$$\begin{aligned} L_x &= \frac{\hbar}{i} (y\partial_z - z\partial_y), \\ L_y &= \frac{\hbar}{i} (z\partial_x - x\partial_z), \\ L_z &= \frac{\hbar}{i} (x\partial_y - y\partial_x). \end{aligned} \quad (3)$$

Вычислив коммутаторы, нетрудно убедиться в том, что компоненты момента образуют алгебру  $SO(3)$ :

$$[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k, \quad (4)$$

где  $\epsilon_{ijk}$  — символ Леви-Чивита и, следовательно, являются генераторами  $SO(3)$ -преобразований в пространстве волновых функций. Действительно, при преобразованиях поворота на бесконечно малый угол  $\delta\varphi$

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} - [\delta\varphi \times \mathbf{r}] \quad (5)$$

имеем

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}) - [\delta\varphi \times \mathbf{r}] \cdot \nabla \psi = \psi(\mathbf{r}) - \delta\varphi [\mathbf{r} \times \nabla] \psi = \left(1 - \frac{i}{\hbar} (\delta\varphi \cdot \mathbf{L})\right) \psi. \quad (6)$$

В сферических координатах  $(r, \theta, \varphi)$ , определяемых соотношениями  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ , удобно рассматривать комплексные комбинации компонент  $L_x$  и  $L_y$  и проекцию на ось  $z$ :

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = \hbar e^{\pm i\varphi} (\pm \partial_{\theta} + i \operatorname{ctg} \theta \partial_{\varphi}), \quad (7)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \partial_{\varphi}. \quad (8)$$

Квадрат момента импульса

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \partial_{\theta} \sin \theta \partial_{\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_{\varphi}^2 \right) \quad (9)$$

представляет собой оператор Лапласа на единичной сфере. Будучи инвариантным относительно вращений, этот оператор коммутирует со всеми компонентами момента, и как отмечалось в § 7, имеет общие собственные функции с одной из компонент, в качестве которой удобно выбрать  $L_z$ . Чтобы определить спектр операторов  $L^2$  и  $L_z$ , можно воспользоваться алгебраическим построением, аналогичным использованному в § 13 для гармонического осциллятора.

Представим  $L^2$  в виде

$$L^2 = L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z \quad (10)$$

и покажем, что величины  $L_{\pm}$  являются лестничными операторами в пространстве общих собственных векторов операторов  $L^2$ ,  $L_z$ , удовлетворяющих уравнениям

$$L^2 |\lambda, m\rangle = \lambda \hbar^2 |\lambda, m\rangle, \quad (11)$$

$$L_z |\lambda, m\rangle = \hbar m |\lambda, m\rangle, \quad (12)$$

где  $m$  и  $\lambda$  — безразмерные собственные значения. В силу коммутационных соотношений

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm} \quad (13)$$

состояния  $L_{\pm} |\lambda, m\rangle$  также являются собственными векторами оператора  $L_z$  с собственными значениями  $\hbar(m \pm 1)$ :

$$L_z(L_{\pm} |\lambda, m\rangle) = L_{\pm} L_z |\lambda, m\rangle + [L_z, L_{\pm}] |\lambda, m\rangle = \hbar(m \pm 1)(L_{\pm} |\lambda, m\rangle). \quad (14)$$

Таким образом, начав с некоторого  $m$ , будем получать последовательность возрастающих и убывающих собственных значений с единичным шагом. Однако, как следует из равенства

$$L_z^2 = L^2 - (L_x^2 + L_y^2), \quad (15)$$

при фиксированом  $\lambda$  спектр  $L_z$  ограничен сверху и снизу, так что существует некоторое максимальное положительное значение  $m_{\max} = l$ , такое что

$$L_+ |\lambda, l\rangle = 0. \quad (16)$$

Применяя к вектору  $|\lambda, l\rangle$  оператор  $L^2$ , представленный в виде (10), получаем

$$\lambda = l(l + 1). \quad (17)$$

В силу симметрии (15) относительно инверсии  $L_z \rightarrow -L_z$ , существует также минимальное значение  $m$  равно  $-l$ , такое, что

$$L_- |\lambda, -l\rangle = 0. \quad (18)$$

Состояние  $|\lambda, -l\rangle$  достигается повторным применением оператора  $L_-$  к состоянию  $|\lambda, l\rangle$  через  $2l + 1$  единичных шагов. Таким образом, число  $2l + 1$  целое, и, значит,  $l$  может быть целым или полуцелым. Для векторов  $|l(l + 1), m\rangle$  общепринята также более краткая запись  $|l, m\rangle$ , так что имеем

$$L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l + 1) |l, m\rangle. \quad (19)$$

Итак, мы показали, что из коммутационных соотношений для компонент момента количества движения следует, что собственные значения оператора  $L_z$  целые, либо полуцелые числа; при получении этого результата не использовалось явное координатное представление (3) либо (7,8). Однако требование однозначности собственных функций оператора  $L_z$  в координатном представлении  $\langle \theta, \varphi | l, m \rangle \equiv Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \partial_{\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (20)$$

приводит к заключению о целочисленности собственных значений  $m$ . Действительно, из (20) следует, что

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) e^{im\varphi}, \quad (21)$$

где азимутальный угол  $\varphi \in [0, 2\pi]$ . Из равенства  $Y_{lm}(\theta, \varphi + 2\pi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$  следует, что  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

В координатном представлении функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  в (21) удовлетворяют уравнению на собственные значения для оператора  $L^2$ , записанного в виде (9), откуда находим для  $\Theta_{lm}(\theta)$  уравнение

$$\frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta \Theta_{lm}) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta_{lm} = l(l+1) \Theta_{lm}. \quad (22)$$

Регулярные на сфере решения этого уравнения называются присоединёнными полиномами Лежандра:

$$\Theta_{lm}(\theta) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta), \quad (23)$$

где  $N_{lm}$  — нормировочный коэффициент, а для  $P_l^m(\cos \theta)$  при  $m \geq 0$  имеет место производящее выражение

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} (\sin \theta)^m \left( \frac{d}{d \cos \theta} \right)^{l+m} (\sin \theta)^{2l}. \quad (24)$$

Нормировочный коэффициент выбирается так, чтобы выполнялось соотношение ортонормированности  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  на единичной сфере:

$$\oint Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (25)$$

Для этого при  $m \geq 0$  можно положить

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m i^l \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (26)$$

используя для распространения на отрицательные  $m$  соотношение

$$Y_{l,-m} = (-1)^{l-m} Y_{l,m}^*. \quad (27)$$

Функции  $Y_{lm}$ , определённые таким образом, называются *шаровыми функциями* или *сферическими гармониками*. Приведем явные выражения для низших гармоник:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad Y_{10} = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; \quad Y_{1,\pm 1} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}. \quad (28)$$

Заметим, что выбор фазового множителя в (26) не является однозначным, данное определение принято в курсе Ландау–Лифшица.

Шаровые функции  $Y_{lm}$  при фиксированном  $l = 0, 1, 2, \dots$  и  $|m| \leq l$  образуют неприводимые группы вращений  $SO(3)$ . Исходя из алгебраических соотношений между операторами компонент момента, мы нашли, что возможны также полуцелые  $l^m$ .

С математической точки зрения соответствующие векторы  $|l, m\rangle$  образуют неприводимые представления универсальной накрывающей  $SU(2)$  группы вращений (напомним, что  $SO(3) = SU(2)/\mathbb{Z}_2$ ). Далее мы увидим, что эти представления также физически реализуются, описывая состояния частиц, обладающих полуцелым *внутренним* моментом количества движения — *спином*. Для спинового момента координатного представления в виде дифференциальных операторов не существует. Оператор момента, задаваемый формулой (1), принято называть *орбитальным*.

## § 16. Движение в центральном поле

Если потенциальная энергия  $U(\mathbf{r})$  зависит только от абсолютной величины вектора  $\mathbf{r} = |\mathbf{r}|$ , то гамильтониан  $H$  коммутирует с операторами проекций орбитального момента:  $[H, L_i] = 0$ , т. е. момент является интегралом движения (см. § 6). Удобный базис в пространстве состояний может быть построен из общих собственных векторов трёх коммутирующих наблюдаемых  $H, L^2, L_z$ . В координатном представлении соответствующие волновые функции представимы в виде произведения сферических гармоник  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  на функции радиальной координаты  $R(r)$ :

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1)$$



Эти функции удовлетворяют соотношениям

$$L^2 \psi_{Elm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{Elm}, \quad (2)$$

$$L_z \psi_{Elm} = \hbar m \psi_{Elm}, \quad (3)$$

$$H \psi_{Elm} = E \psi_{Elm}, \quad (4)$$

последнее из которых (уравнение Шрёдингера) превращается в уравнение для радиальной функции  $R_{El}(r)$ . Действительно, записывая оператор Лапласа в выражении для  $H$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + U(r) \quad (5)$$

в сферических координатах:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta \partial_\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\varphi^2 \right) = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}, \quad (6)$$

с учётом (2), из (4) получаем

$$R''_{El} + \frac{2}{r} R'_{El} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U_{\text{эфф}}) R_{El} = 0, \quad (7)$$

где эффективная потенциальная энергия равна

$$U_{\text{эфф}} = U + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (8)$$

Заметим, что азимутальное квантовое число  $m$  (не путать с массой  $\mu$ ) не входит в радиальное уравнение, поэтому собственные значения энергии одинаковы для всех  $m$ , т.е. имеет место *вырождение* энергии по  $m$ . Это вырождение можно связать с существованием некоммутирующих между собой интегралов движения. Полезно остановиться на этом подробнее. Пусть две наблюдаемых  $A, B$  коммутируют с гамильтонианом, но не коммутируют между собой:

$$[H, A] = 0 = [H, B], \quad (9)$$

$$[A, B] \neq 0. \quad (10)$$

Тогда существуют общие собственные функции пары  $H, A$ :  $H\varphi_{aE} = E\varphi_{aE}$ ,  $A\varphi_{aE} = a\varphi_{aE}$ . Построим функцию  $B\varphi_{aE}$ . Поскольку  $B$  коммутирует с  $H$ , имеем

$$H(B\varphi_{aE}) = BH\varphi_{aE} = E(B\varphi_{aE}), \quad (11)$$

т.е.  $B\varphi_{aE}$  также является собственной функцией  $H$  с тем же собственным значением  $E$ . Поскольку  $A$  и  $B$  не коммутируют, то они не имеют общих собственных функций, откуда следует, что  $B\varphi_{aE}$  и  $\varphi_{aE}$  — *различные* собственные функции  $H$ . В нашем случае в качестве  $A$  и  $B$  можно взять  $L_z$  и  $L_+$ , либо  $L_z$  и  $L_-$ , тогда, действуя многократно операторами  $L_+$  ( $L_-$ ) на общие собственные функции  $H$  и  $L_z$ , получим все функции с различными  $m$ , допустимыми при заданном значении числа  $l$ :  $|m| \leq l$ . Таким образом, в центральном поле уровни энергии дискретного спектра вырождены по крайней мере с кратностью  $2l+1$ .

Уравнение (7) называется радиальным уравнением Шрёдингера. С помощью подстановки  $R = \chi/r$  оно приводится к виду одномерного уравнения Шрёдингера с эффективной потенциальной энергией (8):

$$\chi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - U_{\text{эфф}}) \chi = 0, \quad (12)$$

которое, однако, теперь определено на полупрямой  $r \in [0, \infty)$ . Исходная радиальная функция в состояниях дискретного спектра  $R \in L^2([0, \infty), r^2 dr)$ , поскольку скалярное произведение трёхмерных волновых функций из  $L^2(\mathbb{R}^3, d^3x)$  приводит в сферических координатах к интегралу от радиальных функций  $R(r)$  с весом  $r^2$ . Функции  $\chi(r)$  интегрируются без веса, т.е.  $\chi \in L^2([0, \infty), dr)$ .

Второе слагаемое (8) представляет собой *центробежный барьер*, возникающий при отличном от нуля значении орбитального момента. Если

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 U(r) = 0, \quad (13)$$

то это слагаемое доминирует при малых  $r$ , и в уравнении (12) для  $\chi$  имеется точка поворота, препятствующая «классическому» проникновению частицы в точку  $r = 0$ . Если  $U(\infty) = 0$  (что обычно предполагается), то эффективная потенциальная энергия имеет характерный вид, показанный на рисунке. При  $E < 0$  имеем две точки поворота, спектр энергий дискретный и ограничен снизу (либо пуст). При  $E > 0$  имеется одна точка поворота, частица может уходить на бесконечность, этот участок спектра непрерывный.

Если  $U(r) \rightarrow -\infty$  при  $r \rightarrow 0$  быстрее, чем (минус) обратный квадрат радиуса, то эффективный потенциал также стремится к  $-\infty$ , и левой точки поворота нет — в классической механике происходит падение на центр. Спектр энергии оператора Гамильтона при этом будет неограничен снизу. Такая ситуация означает *падение на центр*. Промежуточный случай представляет собой стремление  $U(r)$  к  $-\infty$  как  $-r^{-2}$ . Тогда введем параметр

$$\gamma = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} U_{\text{эфф}}. \quad (14)$$

Если  $\gamma < 1/4$ , то при  $r \rightarrow 0$  два линейно независимых решения уравнения (12) имеют степенной характер

Рис. 1.

$$\chi \sim r^{s_{\pm}}, \quad s_{\pm} = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - 4\gamma} \right), \quad (15)$$

при этом  $\chi(0) = 0$  для обоих решений, поэтому симметрический оператор  $H$  может быть определён как самосопряженный. Если  $\gamma > 1/4$ , то характеристические числа  $s_{\pm}$  становятся комплексными, так что вещественное решение является осциллирующим:

$$\chi \sim \sqrt{r} \sin \left( \sqrt{\gamma - 1/4} \ln r + \alpha \right), \quad (16)$$

где  $\alpha = \text{const}$ . Эта функция имеет бесконечное число нулей, в то время как волновая функция основного состояния не должна иметь нулей вовсе. Таким образом, спектр энергии также неограничен снизу. Критическое значение  $\gamma$ , отделяющее область падения на центр, есть  $\gamma = 1/4$ .

Для «хороших» потенциалов, удовлетворяющих условию (13) в начале координат, доминирующим при  $r \rightarrow 0$  является центробежный потенциал, и общее асимптотическое решение уравнения (12) имеет вид:

$$\chi \sim C_1 r^{l+1} + C_2 r^{-l}. \quad (17)$$

Чтобы оператор  $H$  был самосопряженным, следует выбрать  $C_2 = 0$  (при  $l = 0$  это сразу не очевидно, однако в этом случае второе слагаемое в (17) даёт  $R \sim \frac{1}{r}$ , и действие оператора Лапласа на эту функцию приводило бы к  $\delta^3(\mathbf{r})$ ). Итак, правильное поведение радиальной функции в начале координат есть  $R \sim r^l$  при всех  $l$ .

Рассмотрим простейший случай свободного движения  $U = 0$ . Уравнение для радиальной функции принимает вид

$$R''_{kl} + \frac{2}{r} R'_{kl} + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{kl} = 0, \quad (18)$$

где  $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ . Его решением являются сферические функции Бесселя и Неймана

$$R_{kl} = C_1 j_l(kr) + C_2 n_l(kr), \quad (19)$$

связанные с функциями Бесселя полуцелого индекса:

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+1/2}(z), \quad (20)$$

$$n_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{-l-1/2}(z) (-1)^{l+1}. \quad (21)$$

Эти функции выражаются через элементарные следующим образом:

$$j_l(z) = (-1)^l z^l \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\sin z}{z}, \quad (22)$$

$$n_l(z) = (-1)^{l+1} z^l \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\cos z}{z}. \quad (23)$$

При малых  $z$

$$j_l(z) \sim z^l, \quad n_l(z) \sim z^{-(l+1)}, \quad (24)$$

поэтому ограниченное решение соответствует  $C_2 = 0$ . При  $z \gg l$  имеем

$$j_l(z) \sim \frac{1}{z} \cos \left[ z - \frac{\pi}{2}(l+1) \right], \quad n_l(z) \sim \frac{1}{z} \sin \left[ z - \frac{\pi}{2}(l+1) \right]. \quad (25)$$

Итак, общее решение стационарного уравнения Шрёдингера для свободной частицы, представленное в виде разложения по сферическим гармоникам (по состояниям с определённым значением квадрата орбитального момента и одной из его проекций), имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|m| \leq l} C_{lm} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (26)$$

В частности, в таком виде можно представить и плоскую волну (состояние с определённым импульсом):

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|m| \leq l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (27)$$

где  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ ,  $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ . Это выражение с учетом соотношения (27) симметрично относительно векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{r}$ .

Рассмотрим теперь простейший случай сферической потенциальной ямы с бесконечными стенками:

$$U = \begin{cases} 0, & r < a, \\ \infty, & r > a. \end{cases} \quad (28)$$

Так же, как и в одномерном случае, в точке  $r = a$  должно выполняться граничное условие  $R(a) = 0$  (и далее  $R \equiv 0$  при  $r > a$ ). Решение внутри ямы имеет вид (26), учитывая граничное условие, получаем:

$$j_l(ka) = 0, \quad (29)$$

откуда  $k = z_{nl}/a$ , где  $z_{nl}$  —  $n$ -й нуль сферической функции Бесселя  $j_l$ . Таким образом, дискретный спектр энергий  $E_{nl} = \hbar^2 z_{nl}^2 / (2\mu a^2)$  образует двухпараметрическое семейство. Основное состояние отвечает  $l = 0$  и является сферически симметричным. Из формулы (22) имеем

$$j_0(kr) = \frac{\sin kr}{kr}, \quad (30)$$

причём  $k$  является минимальным корнем уравнения  $\sin ka = 0$ :  $k = \pi/a$ . Таким образом, основное состояние имеет ту же энергию, что и в соответствующей одномерной задаче.

Рассмотрим теперь связанные состояния в потенциальной яме конечной высоты:

$$U(r) = -U_0 \theta(a - r), \quad U_0 > 0, \quad (31)$$

ограничиваясь нулевым значением орбитального момента  $l = 0$ . Для радиальной функции, склеенной в точке  $a$ , получаем

$$R = C \left( \frac{\sin \varkappa r}{\sin \varkappa a} \theta(a - r) + e^{-q(r-a)} \theta(r - a) \right), \quad (32)$$

где  $E = -\hbar^2 q^2 / 2m$ ,  $U_0 + E = \hbar^2 \varkappa^2 / 2m$ . Сшивание производной в точке  $r = a$  даёт условие квантования

$$\operatorname{ctg} \varkappa a = -\frac{q}{\varkappa}. \quad (33)$$

Нетрудно показать, что при

$$U_0 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (34)$$

уравнение (33) не имеет решений, т. е. связанных состояний нет. Уже из физических соображений ясно, что состояние с минимальной энергией соответствует  $l = 0$ , поэтому при условии (34) дискретный спектр

энергий вовсе пуст. Условие (34) можно истолковать с позиций соотношения неопределённостей так: неопределённость кинетической энергии частицы в очень мелкой сферической яме оказывается больше её глубины, и частица не может удерживаться в яме. Для сравнения заметим, что в одномерной яме всегда имеется хотя бы один уровень.

Для обозначения состояний с различными значениями орбитального квантового числа  $l$  принята следующая символика:

|       |   |   |   |   |   |
|-------|---|---|---|---|---|
|       | s | p | d | f | g |
| $l =$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |

(в частности, «s» происходит от spherical).

## § 17. Рассеяние

Рассеянием в классической механике называют отклонение частиц от первоначального направления при столкновении с мишенью. Если взаимодействие осуществляется посредством потенциала, то задача сводится к определению инфинитных траекторий в поле рассеивающего центра. В квантовой механике задача рассеяния может быть поставлена двумя способами. Наиболее близким к классическому является описание рассеяния на языке движения волновых пакетов. Более просто, однако, рассматривать *стационарную* картину рассеяния. В этом случае речь идет о построении решения стационарного уравнения Шрёдингера в поле рассеивающего центра  $U(\mathbf{r})$ , которое предполагается убывающим на бесконечности,  $U(\infty) = 0$  (более точно условие убывания  $U(\mathbf{r})$  при  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$  будет сформулировано ниже), такого, что при  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  волновая функция имеет вид

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \approx e^{iknr} + \frac{1}{r}f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')e^{ikr}. \quad (1)$$

Здесь  $k$  — волновое число ( $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ ),  $\mathbf{n}$  — единичный вектор вдоль исходного направления движения частицы (*падающая волна*),  $\mathbf{n}'$  — единичный вектор вдоль направления рассеянной частицы,  $\mathbf{r} = \mathbf{n}'r$  (*рассеянная волна*). Решение (1) является суперпозицией плоской падающей волны и сферических рассеянных волн, комплекснозначная функция  $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  называется *амплитудой рассеяния*. Она удовлетворяет свободному уравнению Шрёдингера, для второго слагаемого это следует из асимптотического представления решения с помощью формул (16.25, 16.26).

Отношение потока вероятности через площадку  $r^2 d\Omega_{\mathbf{n}'}$  в направлении  $\mathbf{n}'$  к падающему потоку через единичную площадку называется дифференциальным сечением рассеяния, соответствующие потоки следует вычислять при  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ . Воспользовавшись формулой (8.5) для плотности тока вероятности, получим

$$d\sigma = |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 d\Omega_{\mathbf{n}'}. \quad (2)$$

Полное сечение рассеяния является интегралом от этой величины:

$$\sigma = \int |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')|^2 d\Omega_{\mathbf{n}'}. \quad (3)$$

Рассмотрим более общую суперпозицию волновых функций

$$\psi = \int C_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}} \approx \int e^{ikr(\mathbf{n}\mathbf{n}')} C_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}} + \frac{1}{r} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikr} C_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}}. \quad (4)$$

Поскольку  $r \rightarrow \infty$ , для приближенного вычисления можно воспользоваться интегрированием по частям. В результате находим

$$\psi \approx \frac{2\pi i}{kr} (C_{-\mathbf{n}'} e^{-ikr} - C_{\mathbf{n}'} e^{ikr}) + \frac{e^{ikr}}{r} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') C_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}} = \frac{2\pi i}{kr} (C_{-\mathbf{n}'} e^{-ikr} - e^{ikr} \hat{S} C_{\mathbf{n}}), \quad (5)$$

где символом  $\hat{S}$  обозначен интегральный оператор

$$\hat{S} C_{\mathbf{n}} = C_{\mathbf{n}} + \frac{ik}{2\pi} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') C_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad (6)$$

называемый  $S$ -матрицей. Выражение (5) представляет собой сумму сходящейся и расходящейся сферических волн. В силу сохранения вероятности (8.6) амплитуды этих волн должны быть одинаковы по модулю, поэтому оператор  $S$  должен быть унитарным

$$\hat{S} \hat{S}^+ = \hat{S}^+ \hat{S} = 1. \quad (7)$$

Используя определение (6), можно переписать это условие в виде

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') - f^*(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \frac{ik}{2\pi} \oint f(\mathbf{n}, \mathbf{n}'') f^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}'') d\Omega_{\mathbf{n}''}. \quad (8)$$

В частности, при  $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$  интеграл в правой части пропорционален полному сечению рассеяния (3), а слева стоит удвоенная мнимая часть амплитуды рассеяния вперед  $f(\mathbf{n}, \mathbf{n})$ . Получаемое соотношение называется *оптической теоремой*:

$$\text{Im } f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) = \frac{k}{4\pi} \sigma. \quad (9)$$

Приведенные формулы справедливы в любом потенциальном поле (не обязательно центральном), для которого полное сечение рассеяния  $\sigma$  конечно; как мы увидим далее, для этого необходимо чтобы потенциал убывал при  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  быстрее кулоновского,  $\lim |\mathbf{r}|U(\mathbf{r}) = 0$ . В центральном поле возникают дополнительные упрощения. Если выбрать направление падающей волны в качестве оси  $z$ ,  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ , то рассеянная волна будет зависеть только от полярного угла  $\theta$  ( $z = r \cos \theta$ ), и вместо (1) будем иметь

$$\psi \approx e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}, \quad (10)$$

а дифференциальное сечение для рассеяния в интервал углов  $d\theta$  примет вид

$$d\sigma = 2\pi \sin \theta |f(\theta)|^2 d\theta. \quad (11)$$

Решения уравнения Шрёдингера, не зависящие от азимутального угла  $\varphi$ , выражаются в виде разложения по полиномам Лежандра

$$P_l(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l,0}, \quad (12)$$

удовлетворяющим соотношению ортогональности

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (13)$$

Рассмотрим суперпозицию общего вида

$$\psi(r, \theta) = \sum_{l=1}^{\infty} D_l R_{kl}(r) P_l(\cos \theta), \quad (14)$$

где  $R_{kl}(r)$  — радиальные функции непрерывного спектра, удовлетворяющие уравнению (16.7). При  $r \rightarrow \infty$  движение становится свободным, поэтому асимптотически  $R_{kl}$  ведут себя как суперпозиция решений свободного разложения уравнения  $j_l(kr)$  и  $n_l(kr)$ . С учётом формул (16.25) можем написать при  $r \rightarrow \infty$

$$R_{kl}(r) \approx \frac{2}{r} \sin \left( kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right), \quad (15)$$

выбирая нормировочный коэффициент равным 2 для упрощения нормировочных соотношений. Величины  $\delta_l$  называются фазами рассеяния. Разлагая падающую волну по полиномам Лежандра с помощью (16.27), получаем асимптотическое разложение, справедливое при  $r \rightarrow 0$ :

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[ e^{ikr} + e^{-i(kr+\pi(l+1))} \right] P_l(\cos \theta). \quad (16)$$

Подставляя (15) в (14) и сравнивая с асимптотической формулой (10), находим

$$D_l = \frac{1}{2k} (2l+1) e^{i(\delta_l + \frac{\pi l}{2})}. \quad (17)$$

При этом амплитуда рассеяния в (10) приобретает следующий вид

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta). \quad (18)$$

Подставляя (18) в (11) и производя интегрирование с помощью (13) находим следующее выражение для полного сечения рассеяния через фазы  $\delta_l$ :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (19)$$

Поскольку  $P_l(1) = 1$ , для амплитуды рассеяния из (18) получаем

$$f(0) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1), \quad (20)$$

откуда легко проверить выполнение оптической теоремы (9).

Если потенциал имеет малый радиус действия (быстро убывает при  $r > a$ ), то в разложении амплитуды рассеяния по *парциальным волнам* (18) будут участвовать в основном малые  $l$ . Действительно, центробежный потенциал выталкивает частицу в область  $r_l > \hbar\sqrt{l(l+1)}/2\mu$ . Если радиус действия меньше  $r_l$ , то соответствующая парциальная волна экспоненциально мала в области влияния потенциала. Поэтому парциальные волны с номером  $l$ , удовлетворяющим неравенству  $ka < \sqrt{l(l+1)}$ , практически не дают вклада в рассеяние (здесь учтено, что  $E \approx \hbar^2 k^2/2m$  при  $r > a$ ). В это соотношение входит также волновое число  $k$ , поэтому при малых энергиях  $k \rightarrow 0$  эти соотношения также справедливы. При  $k \rightarrow 0$  основной вклад даёт сферическая волна  $l = 0$ : если записать

$$\delta_0 = -kb,$$

где  $b$  — *длина рассеяния*, то будем иметь

$$\sigma \approx 4\pi b^2.$$

Можно показать, что при малых энергиях  $\delta_l \sim k^{2l+1}$ . В случае рассеяния на потенциальной яме (рис. 16.1) получаем

$$b = a \left( \frac{\text{th } \kappa_0 a}{\kappa_0 a} - 1 \right).$$

Если, напротив, потенциал имеет очень большой радиус действия, иначе говоря, убывает на бесконечности недостаточно быстро, то фазы  $\delta_l$  также могут убывать с ростом  $l$  недостаточно быстро, и полное сечение рассеяния будет расходиться. Можно показать, что если  $\lim r^2 U(r) = 0$  при  $r \rightarrow \infty$ , то полное сечение конечно, а если убывание более медленное, то бесконечно. Это связано с тем, что при медленном убывании поля становится большой вероятностью рассеяния вперед (ср. с (9)). В частности, это имеет место для кулоновского поля  $U \sim \frac{1}{r}$ . В реальных физических ситуациях кулоновский потенциал *экранируется* на больших расстояниях другими зарядами.

## § 18. Кулоново поле

Особый интерес представляет движение в кулоновском поле

$$U = -\frac{\alpha}{r}, \quad (1)$$

где  $\alpha > 0$  отвечает притяжению, а  $\alpha < 0$  отталкиванию. При  $\alpha = e^2$  ( $e$  — заряд электрона) связанные состояния в поле (1) описывают стационарные состояния атома водорода, при  $\alpha = Ze^2$ .  $Z$  — натуральное число, описывающее состояние одноэлектронного иона с зарядом ядра  $Z|e|$ . Классификация состояний отдельного электрона в кулоновом поле имеет решающее значение для понимания структуры многоэлектронных атомов (подробнее это будет обсуждаться в § 27). Состояния непрерывного спектра описывают рассеяние заряженных частиц атомными ядрами.

Радиальное уравнение Шрёдингера (16.7) в кулоновом поле притяжения для случая связанных состояний ( $E < 0$ ) может быть записано в виде

$$R''_{kl} + \frac{2R'_{kl}}{r} + \left( \frac{2}{r_B} - \frac{l(l+1)}{r} \right) \frac{R_{kl}}{r} - k^2 R_{kl} = 0, \quad (2)$$

где  $k^2 = -2\mu E/\hbar^2$ , и  $r_B = \hbar^2/(m\alpha)$  — боровский радиус. Удобно перейти к безразмерной переменной  $x = 2kr$ , а также ввести новую функцию  $\Phi(x)$ , выделив регулярные асимптотики при малых ( $x^l$ ) и при больших ( $e^{-x}$ ) значениях аргумента  $x$ :

$$R = N x^l e^{-\frac{x}{2}} \Phi(x). \quad (3)$$

В состояниях дискретного спектра функция  $\Phi$  должна быть регулярна в начале координат и может возрастать на бесконечности медленнее  $e^x/2$ .

Подстановка (3) в (2) приводит к уравнению Куммера для  $\Phi$ :

$$x\Phi'' + (\beta - x)\Phi' - \gamma\Phi = 0, \quad (4)$$

где штрихом обозначены производные по  $x$ , и введены постоянные параметры

$$\beta = 2(l + 1), \quad \gamma = l + 1 - \frac{1}{kr_B}. \quad (5)$$

Регулярным при  $x = 0$  решением уравнения (4) является *вырожденная гипергеометрическая функция*

$$\Phi = \Phi(\gamma, \beta, x) = 1 + \frac{\gamma}{\beta}x + \frac{\gamma(\gamma + 1)}{\beta(\beta + 1)}\frac{x^2}{2!} + \dots \quad (6)$$

Это решение в случае общих значений параметров  $\gamma, \beta$  не имеет требуемого вида на бесконечности, а именно  $\Phi \sim e^x$ . Из формулы (6) видно, однако, что в случае, когда  $\gamma$  является отрицательным целым числом или нулем,  $\gamma = -n_r, n_r = 0, 1, 2, \dots$ , ряд (6) обрывается на  $n_r$ -той степени  $x$ . Результирующая функция  $R$  будет квадратично интегрируемой на полуоси с весом  $r^2$ , что и требуется от функций дискретного спектра. Условие обрыва ряда

$$\gamma = l + 1 - \frac{1}{kr_B} = -n_r, \quad (7)$$

( $n_r$  называется *радиальным квантовым числом*) приводит к квантованию энергии:

$$E_n = -\frac{\alpha}{2r_B n^2}, \quad (8)$$

где

$$n = n_r + l + 1 \quad (9)$$

— *главное квантовое число*, принимающее натуральные значения  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Поскольку два целых числа  $n_r$  и  $l$  входят в выражение для  $n$  в виде суммы, возникает дополнительное вырождение уровней энергии, помимо общего для любого центрального поля вырождения по азимутальному квантовому числу  $m$ . При заданном  $n$ , орбитальное квантовое число  $l$  может изменяться от нуля до  $n - 1$ , поэтому полная кратность вырождения  $g_n$  уровня с заданным  $n$  равна

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (10)$$

Вырожденная гипергеометрическая функция (6) при условии обрыва ряда становится полиномом, принадлежащим семейству *обобщённых полиномов Лагерра*

$$L_p^q(x) = (-1)^q \frac{(p!)^2}{q!(p-q)!} \Phi(q-p, q+1, x) = \frac{p!}{(p-q)!} e^x \left(\frac{d}{dx}\right)^q e^{-x} x^{p-q}, \quad (11)$$

где  $(p-q)$  — положительное целое число или нуль. Таким образом, радиальную функцию дискретного спектра можно записать в виде

$$R_{nl} = N_{nl} x^l e^{-\frac{\alpha}{2}x} L_{n+l}^{2l+1}(x), \quad (12)$$

где нормировочная постоянная, определяемая из условия

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = 1, \quad (13)$$

равна

$$N_{ln} = \frac{2}{n^2} \frac{[(n-l-1)!]^{1/2}}{[(n+l)!]^{3/2}}. \quad (14)$$

Аргумент  $x$  в силу условий квантования (7,9) равен

$$x = \frac{2r}{nr_B}, \quad (15)$$

поэтому экспоненциальное убывание волновой функции при больших  $x$  означает, что  $r \lesssim nr_B$ . Известны интегралы от квадрата вырожденной гипергеометрической функции со степенью  $x$ , с их помощью можно вычислить математическое ожидание радиальной координаты:

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{nl}^2 dr = \frac{r_B}{2} (3n^2 - l(l+1)), \quad (16)$$

что, на первый взгляд, противоречит квазиклассической интерпретации уровней энергии. Однако, математическое ожидание обратного радиуса в точности воспроизводит желаемый результат:

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{r_B n^2}. \quad (17)$$

Таким образом, среднее значение потенциальной энергии  $\alpha/r$  равно удвоенному собственному значению энергии, как и в классической теории.

Представляет интерес выяснить природу дополнительного вырождения уровней энергии в кулоновом поле, называемого «случайным». Как мы видели в § 16, вырождение собственных значений гамильтониана связано с существованием не коммутирующих между собой интегралов движения. Случайное вырождение можно связать с дополнительным векторным интегралом движения в кулоновском поле, известным в классической механике как вектор Лапласа–Рунге–Ленца:

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{L}}{m} - \frac{\alpha \mathbf{r}}{r}. \quad (18)$$

Легко видеть, что соответствующий оператор является самосопряженным ( $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{L}$  коммутируют в косом произведении); его коммутативность с гамильтонианом

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\alpha}{r} \quad (19)$$

может быть проверена непосредственно. Коммутаторы компонент  $\mathbf{A}$  с компонентами момента  $\mathbf{L}$  соответствуют векторной природе величины  $\mathbf{A}$ :

$$[L_j, A_k] = i\hbar \epsilon_{jkl} A_l, \quad (20)$$

а коммутаторы их между собой имеют вид

$$[A_j, A_k] = \frac{2\hbar}{im} \epsilon_{jkl} L_l H. \quad (21)$$

Кроме того, поскольку обращаются в нуль скалярные произведения  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{L} = 0$ ,  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{L} = 0$ , имеем  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0$ . В результате получаем, что на множестве собственных векторов  $H$  (на котором  $H \rightarrow E = -\hbar^2 k^2 / 2m$ ) операторы

$$\mathcal{J}_{(\pm)} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{L} \pm \mathbf{A} \frac{m}{\hbar k} \right) \quad (22)$$

имеют одинаковые квадраты

$$\mathcal{J}_{(+)}^2 = \mathcal{J}_{(-)}^2 = \frac{1}{4} \left( L^2 + \left( \frac{m}{\hbar k} \right)^2 A^2 \right). \quad (23)$$

Подстановка явных значений операторов приводит к формуле

$$\mathcal{J}_{(+)}^2 + \mathcal{J}_{(-)}^2 = \frac{1}{2} \left( \left( \frac{m\alpha}{\hbar k} \right)^2 - \hbar^2 \right). \quad (24)$$

Далее, с помощью коммутационных соотношений (20,21) находим

$$\begin{aligned} [\mathcal{J}_{(\pm)j}, \mathcal{J}_{(\pm)k}] &= i\hbar \epsilon_{jkl} \mathcal{J}_{(\pm)l}, \\ [\mathcal{J}_{(+ )j}, \mathcal{J}_{(-)k}] &= 0. \end{aligned} \quad (25)$$



Отсюда следует, что кулоновская задача имеет симметрию более широкую, чем  $\mathfrak{so}(3)$ , именно, операторы  $\mathcal{J}_{(+)}$  и  $\mathcal{J}_{(-)}$  порождают две *независимые* алгебры  $\mathfrak{so}(3)$ , так что полная симметрия есть  $\mathfrak{so}(3) \times \mathfrak{so}(3) \sim \mathfrak{so}(4)$ . Собственные значения  $\mathcal{J}_{(\pm)}^2$  одинаковы и равны  $\hbar^2 j(j+1)$ , где  $j = 0, 1, 2, \dots$ . Подставляя в (24), находим соответствующие значения энергии

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2(2j+1)^2}. \quad (26)$$

Таким образом, главное квантовое число  $n$  связано с  $j$  соотношением  $n = 2j + 1$ .

Обратимся теперь к состояниям непрерывного спектра. В радиальном уравнении (2) при этом следует изменить знак перед последним слагаемым, полагая  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Комплексная замена независимой переменной  $y = -2ikr$  и радиальной функции  $R = N(2kr)^l e^{ikr} \Phi(y)$  приводит снова к уравнению Куммера (4) со значениями параметров

$$\gamma = l + 1 + \frac{i}{kr_B}; \quad \beta = 2(l + 1). \quad (27)$$

Необходимо, как и ранее, выбрать решение уравнения (4), регулярное в начале координат, т. е. вырожденный гипергеометрический ряд (6). Теперь, однако, условие на бесконечности не накладывает каких-либо ограничений на параметры: радиальная функция остается ограниченной при всех вещественных  $k$ . Таким образом искомая радиальная функция есть

$$R_{kl} = N_{kl} (2kr)^l e^{ikr} \Phi(l + 1 + i/(kr_B), 2(l + 1); -2ikr). \quad (28)$$

Вычислим фазы рассеяния в кулоновом поле, представив асимптотику радиальной функции при больших  $r$  в виде (17.15). Для этого воспользуемся асимптотической формулой, справедливой при  $|x| \gg |\beta|$ ,  $|x| \gg |\gamma|$ ,  $\beta \neq -n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ :

$$\Phi(\gamma, \beta; x) = \frac{\Gamma(\beta)e^{-i\pi\gamma}}{\Gamma(\beta - \gamma)} x^{-\gamma} + \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\gamma)} e^x x^{\gamma - \beta}. \quad (29)$$

В результате находим

$$R \approx \frac{2}{r} \sin \left[ kr - \frac{l\pi}{2} - \frac{1}{kr_B} \ln(2kr) + \arg \Gamma \left( l + 1 + \frac{i}{kr_B} \right) \right]. \quad (30)$$

Заметим, что переход к свободному движению осуществляется при  $r_B \rightarrow \infty$ . При всех конечных  $r_B$  «фазы рассеяния» в кулоновом поле оказываются логарифмическими функциями радиальной переменной, т. е. фактически  $\delta_l \rightarrow \infty$ . Из формулы (17.19) следует, что при этом полное сечение и, следовательно, амплитуда рассеяния вперед будут бесконечны. Однако при всех ненулевых  $\theta$  амплитуда рассеяния конечна и может быть вычислена с помощью следующего приема. В выражении (17.18) при  $\theta \neq 0$  можно опустить единицу в разности  $e^{2i\delta_l} - 1$ , поскольку

$$\frac{1}{4} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) P_l(\cos \theta) = \delta(1 - \cos \theta), \quad (31)$$

где справа стоит дельта-функция (условие полноты для полиномов Лежандра), равная нулю при  $\cos \theta \neq 1$ . Далее, не изменяя  $|f(\theta)|$ , можно заменить  $\delta_l \rightarrow \delta_l - \delta_0$ , при этом  $f(\theta)$  лишь умножится на фазовый множитель. Так как зависящее от  $r$  слагаемое в выражении для кулоновской фазы не зависит от  $l$ , то логарифмический член исчезнет и мы будем иметь

$$\delta_l - \delta_0 = \arg \Gamma \left( l + 1 + \frac{i}{kr_B} \right) - \arg \Gamma \left( 1 + \frac{i}{kr_B} \right). \quad (32)$$

Поскольку второе слагаемое здесь не зависит от  $l$ , оно также может быть опущено в силу аналогичных рассуждений. Итак, для амплитуды рассеяния при  $\theta \neq 0$  находим

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \frac{\Gamma \left( l + 1 + \frac{i}{kr_B} \right)}{\Gamma \left( l + 1 - \frac{i}{kr_B} \right)} P_l(\cos \theta) = -\frac{1}{2k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \frac{\Gamma \left( l + 1 + \frac{i}{kr_B} \right)}{\Gamma \left( l + 1 - \frac{i}{kr_B} \right)} \exp \left( -\frac{2i}{kr_B} \ln \sin \frac{\theta}{2} \right), \quad (33)$$

где использованы формулы суммирования для полиномов Лежандра. Соответствующее дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\alpha^2 m^2}{4p^4 \sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (34)$$

где  $p = \hbar k$  — асимптотическое значение импульса, не зависит от  $\hbar$  и совпадает с классической формулой Резерфорда.

В заключение отметим, что уравнение Шрёдингера в кулоновском поле допускает разделение переменных также в *параболических* координатах  $\xi = r + z$ ,  $\eta = r - z$ ,  $\varphi$  (где  $r$  — сферический радиус), в которых волновая функция также выражается через вырожденные гипергеометрические ряды. Это решение более удобно для описания рассеяния.

## § 19. Заряд в электромагнитном поле

Функция Гамильтона нерелятивистского заряда  $e$ , движущегося в электромагнитном поле  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ , задаваемом скалярным  $\varphi$  и векторным  $\mathbf{A}$  потенциалами ( $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ ,  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ ) имеет вид

$$H = \frac{1}{2\mu} \left( \mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + e\varphi, \quad (1)$$

где  $\mathbf{P}$  — обобщённый (канонический) импульс,  $c$  — скорость света. Для построения соответствующего оператора в координатном представлении необходимо записать гамильтониан в симметричной форме относительно  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{A}$ .

$$H = \frac{1}{2m} \left( -\hbar^2 \Delta + \frac{i\hbar e}{c}(\nabla \mathbf{A} + \mathbf{A} \nabla) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + e\varphi = \frac{1}{2m} \left( -\hbar^2 \Delta + \frac{i\hbar e}{c}(2\mathbf{A} \nabla + \text{div } \mathbf{A}) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + e\varphi. \quad (2)$$

Выбором калибровки  $\text{div } \mathbf{A}$  можно обратить в нуль. Следует иметь в виду, что в квантовой механике калибровочное преобразование является преобразованием симметрии только при одновременном преобразовании фазы волновой функции. Именно, если

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f, \quad \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\psi' = \psi e^{\frac{ief}{\hbar c}}, \quad (4)$$

то уравнения Шрёдингера для  $\psi'$  и  $\psi$

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = H' \psi', \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi \quad (5)$$

эквивалентны. На самом деле логика этого утверждения несколько иная. Умножение волновой функции на комплексное число  $e^\alpha$ , по модулю равное единице, как мы знаем, не изменяет состояния, и новая волновая функция будет удовлетворять тому же уравнению Шрёдингера, что и старая. Иначе можно сказать, что это преобразование является (тривиальным) преобразованием симметрии гамильтониана. Если считать, что фаза  $\alpha$  лежит на интервале  $[0, 2\pi]$ , то подобные преобразования будут образовывать группу  $U(1)$ . Рассмотрим теперь преобразования (4) с фазовым множителем  $\alpha = \frac{ief(\mathbf{r}, t)}{\hbar c}$ , зависящим от координат и времени. При таком *локальном* действии  $U(1)$ -преобразований свободное уравнение Шрёдингера (при  $\mathbf{A} = 0 = \varphi$ ) уже не остается инвариантным. Можно, однако, восстановить инвариантность, вводя взаимодействие с электромагнитным полем посредством потенциалов  $\mathbf{A}$ ,  $\varphi$ , подчиняющихся при преобразовании (4) волновой функции калибровочным преобразованиям (3). Этот *принцип* введения взаимодействия называется *калибровочным*. Уравнение Шрёдингера для заряда в электромагнитном поле приводит к уравнению непрерывности (8.6) для плотности и тока вероятности, причём выражение для плотности вероятности не изменяется, а плотность тока будет иметь вид

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi - \frac{ie}{c} \mathbf{A} \psi) - \psi (\nabla \psi^* + \frac{ie}{c} \mathbf{A} \psi)] = \mathbf{j}_0 + \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi, \quad (6)$$

где  $\mathbf{j}_0$  — прежнее выражение (8.5). Плотность тока (6) не изменяется при калибровочном преобразовании (3,4).

Рассмотрим более подробно стационарные состояния электрона в однородном магнитном поле. Вектор-потенциал можно выбрать различными способами, при этом уравнение Шрёдингера будет допускать

разделение переменных в разных системах координат. Если выбрать ось  $z$  вдоль направления магнитного поля  $\mathbf{B}$  и положить

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0), \quad (7)$$

то возможно разделение переменных в декартовых координатах. Гамильтониан

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\partial_x^2 + \partial_z^2) + \frac{1}{2m} \left( i\hbar\partial_y + \frac{e}{ic} Bx \right)^2 \quad (8)$$

коммутирует с операторами  $P_y$  и  $P_z$ , и следовательно имеет одновременно с ними определённые собственные значения. Ищем волновую функцию в виде произведения собственных функций  $P_y, P_z$  на некоторую функцию от переменной  $x$ :

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{2\pi\hbar} e^{i(P_y y + P_z z)/\hbar} \chi(x), \quad (9)$$

тогда из стационарного уравнения Шрёдингера  $H\psi = E\psi$  находим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\chi'' + \frac{1}{2\mu} \left( P_y - \frac{e}{c} Bx \right)^2 \chi = \left( E - \frac{P_z^2}{2\mu} \right) \chi. \quad (10)$$

Это уравнение после замены аргумента  $x' = x - \frac{cP_y}{eB}$  приводится к уравнению для одномерного гармонического осциллятора, нормируемое решение которого имеет вид

$$\chi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{x_0} \pi}} e^{-x^2/2x_0^2} H_n \left( \frac{x'}{x_0} \right), \quad (11)$$

где  $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega_B}$ ,  $\omega_B = eB/mc$  — циклотронная частота,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Собственные значения энергии равны

$$E_{p_z, n} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_B(n + 1/2). \quad (12)$$

Таким образом, энергия состоит из непрерывно изменяющейся энергии продольного движения, и дискретной части, отвечающей вращению в поперечной плоскости.

Стационарные состояния (9) не обладают цилиндрической симметрией, поскольку вектор-потенциал, и, следовательно, гамильтониан, выбраны явно асимметричным образом относительно перестановки  $x$  и  $y$ . Альтернативная калибровка

$$\mathbf{A} = \frac{B}{2}(-y, x, 0) \quad (13)$$

приводит к другой классификации стационарных состояний. В этом случае задача допускает разделение переменных в цилиндрических координатах. Выражение (13) эквивалентно

$$A_\varphi = \frac{B\rho}{2}; \quad A_\rho = A_z = 0, \quad \text{где } \rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (14)$$

при этом координаты  $\varphi$  и  $z$  циклические. Поэтому решение стационарного уравнения Шрёдингера можно представить в виде произведения собственных функций операторов  $\hat{P}_z$  и  $\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi$  на некоторые функции радиальной переменной

$$\psi = \frac{1}{2\pi\sqrt{\hbar}} e^{i\frac{p_z z}{\hbar} + im\varphi} R(\rho). \quad (15)$$

Для радиальной функции из уравнения  $H\psi = E\psi$  получаем (не путать массу  $m$  и азимутальное квантовое число  $m$ )

$$R'' + \frac{1}{\rho}R' + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{P_z^2}{2\mu} \right) - \left( \frac{eB\rho}{2c\hbar} \right)^2 - \frac{eBm}{c\hbar} - \frac{m^2}{\rho^2} \right] R = 0. \quad (16)$$

Вводя новую независимую переменную  $\xi = eB\rho^2/2c\hbar$ , а также выделяя регулярные асимптотики при  $\rho \rightarrow 0$ ,  $\rho \rightarrow \infty$

$$R = e^{-\xi/2} \xi^{|m|/2} \Phi(\xi), \quad (17)$$

получаем для  $\Phi(\xi)$  уравнение Куммера (18.4) с параметрами

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{m + |m| + 1}{2} - \frac{1}{\hbar\omega_B} \left( E - \frac{P_z^2}{2\mu} \right), \\ \beta &= |m| + 1. \end{aligned} \quad (18)$$

Квантование осуществляется наложением требования  $\gamma = -n_\rho$ , откуда

$$E = \frac{P_z^2}{2m} + \hbar\omega_B \left( n_\rho + \frac{m + |m| + 1}{2} \right). \quad (19)$$

## Глава 5.

# Теория возмущений

### § 20. Стационарная теория возмущений

Нахождение стационарных состояний (собственных векторов оператора Гамильтона, не зависящего от времени явно), а также решение нестационарного уравнения Шрёдингера имеет важное значение для получения физических предсказаний в квантовой механике. Между тем лишь весьма ограниченный круг задач этого рода допускает точное решение в терминах известных функций. Поэтому в квантовой механике широко применяются приближённые методы решения спектральных задач, такие как метод итераций, вариационный метод и другие. Здесь мы рассмотрим итерационное построение собственных векторов и собственных значений дискретного спектра для некоторой наблюдаемой, в определённом смысле близкой к другой наблюдаемой, для которой решение спектральной задачи известно. Чаще всего этот метод применяется к оператору Гамильтона, т.е. речь идёт о решении стационарного уравнения Шрёдингера, поэтому он носит название стационарной теории возмущений.

Предположим, что оператор Гамильтона  $H$  можно представить в виде суммы двух самосопряжённых операторов

$$H = H_0 + V, \quad (1)$$

где возмущение  $V$  «мало» (т.е. формальный ряд по степеням  $V$  если и не сходится во всей спектральной области, то имеет смысл хотя бы на ограниченном спектральном интервале, представляющем интерес в задаче). По определению  $H = H^+$ , при этом важно, что условие самосопряжённости выполняется и для невозмущённого гамильтониана:  $H_0 = H_0^+$ . Это последнее условие означает, что существует полная ортонормированная система собственных векторов

$$H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad \langle \psi_{n'}^0 | \psi_n^0 \rangle = \delta_{nn'}, \quad (2)$$

которые предполагаются известными. Спектр  $H_0$  предполагается имеющим дискретный участок, для которого и будет применяться теория возмущений. Как правило,  $V$  представляет собой часть потенциальной энергии. Например, если частица совершает малые колебания относительно положения равновесия  $x = x_0$ , то потенциальную энергию  $U(x)$  можно разложить в окрестности  $x_0$ :

$$U(x) = U(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2} U''(x_0) + \frac{(x - x_0)^3}{3!} U'''(x_0) + \dots \quad (3)$$

Принимая  $U(x_0)$  за начало отсчёта энергии, можно считать оператор

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{\mu\omega^2(x - x_0)^2}{2}, \quad \omega^2 = \frac{U''(x_0)}{m} \quad (4)$$

невозмущённым гамильтонианом, а кубический и более высокие члены разложения — возмущением. В классической механике разложение имеет смысл в достаточно малой окрестности положения равновесия  $x_0$ . В соответствующей спектральной задаче квантовой механики, очевидно, следует говорить о поправках к собственным значениям энергии  $E_n^0 = \hbar\omega(n + 1/2)$  гармонического осциллятора (4) при не слишком больших  $n$ . Иногда в качестве возмущения можно рассматривать и весь потенциал, например, в задаче рассеяния, если этот потенциал достаточно быстро убывает на бесконечности и не имеет слишком сильных сингулярностей.

Будем искать решение стационарного уравнения Шрёдингера для полного гамильтониана

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad (5)$$

считая, что собственное значение  $E_n$  мало отличается от  $E_n^0$  и может быть представлено в виде ряда по степеням возмущения:

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots \quad (6)$$

В общем случае это не означает, что  $\psi_n$  близко к  $\psi_n^0$ , однако это действительно так, если среди собственных значений  $E_n^0$  нет совпадающих, т. е. если спектр невозмущённого гамильтониана  $H_0$  невырожден. В этом случае  $\psi_n$  можно также представить в виде ряда

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 + \psi_n^2 + \dots \quad (7)$$

Подстановка (6) и (7) в (5) приводит к системе уравнений во всех порядках разложения. В нулевом приближении имеем (2), в первом получаем уравнение

$$H_0\psi_n^1 + V\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^1 + E_n^1\psi_n^0 \quad (8)$$

(величина  $V$  предполагается имеющей первый порядок малости, произведение двух величин первого порядка даёт величину второго порядка и т. д.). Удобно считать, что  $\psi_n^0$  и  $\psi_n$  нормированы,

$$\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle, \quad (9)$$

откуда следует, что первая поправка ортогональна невозмущённому вектору:

$$\langle \psi_n^1 | \psi_n^0 \rangle = 0. \quad (10)$$

Поправку первого порядка к энергии  $E_n^1$  можно получить, умножая (8) скалярно на  $\langle \psi_n^0 |$ . Учитывая, что

$$\langle \psi_n^0 | H_0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle$$

(в силу самосопряжённости  $H_0$  можно рассматривать его действие на вектор слева), и принимая во внимание условие нормировки (9), находим

$$E_n^1 = V_{nn} = \langle \psi_n^0 | V | \psi_n^0 \rangle. \quad (11)$$

Итак, первая поправка к собственному значению энергии равна математическому ожиданию возмущения в невозмущённом состоянии.

Чтобы найти поправку к вектору состояния, умножим (8) скалярно на  $\langle \psi_m^0 |$ ,  $m \neq n$ . Получим

$$\langle \psi_m^0 | \psi_n^1 \rangle = \frac{\langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (12)$$

В силу полноты системы  $|\psi_m^0\rangle$ , можно написать

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \langle \psi_m^0 | \psi_n^1 \rangle |\psi_m^0\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn} |\psi_m^0\rangle}{(E_n^0 - E_m^0)}, \quad (13)$$

где введены матричные элементы оператора возмущения

$$V_{mn} = \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle, \quad (14)$$

и учтено соотношение (10). Поправка к вектору  $|\psi_n^0\rangle$  выражается в виде линейной комбинации всех остальных векторов, при этом условие невырожденности спектра  $H_0$  существенно для отсутствия нулей в знаменателе выражения под знаком суммы в (13). Условием малости первой поправки является малость матричных элементов оператора возмущения по сравнению с разностью невозмущённых собственных значений энергии:

$$|V_{mn}| \ll |E_n^0 - E_m^0|. \quad (15)$$

Формула (13) обобщается и на случай присутствия непрерывного спектра невозмущённого гамильтониана: сумма по  $m$  заменяется на интеграл по непрерывным собственным значениям. При этом вычисляется поправка к дискретным уровням, которые не лежат в непрерывном спектре или на его границе.

Аналогичным образом можно построить высшие приближения. Во втором порядке из (5) получаем

$$H_0\psi_n^2 + V\psi_n^1 = E_n^0\psi_n^2 + E_n^1\psi_n^1 + E_n^2\psi_n^0. \quad (16)$$

Ограничимся вычислением  $E_n^2$ , для чего умножим (16) скалярно на  $\langle\psi_n^0|$  и учтём (13). Находим

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (17)$$

Заметим, что вторая поправка к энергии основного состояния (минимальное из всех  $E_n^0$ ) всегда отрицательна.

В качестве примера вычислим поправку к энергии гармонического осциллятора за счёт кубического члена в разложении (3).

$$V = \alpha(x - x_0)^3, \quad \alpha = \frac{1}{6}U'''(x_0). \quad (18)$$

Используя рекуррентные соотношения (13.13) и (13.14) для состояний гармонического осциллятора и представляя оператор координаты в виде

$$x - x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \quad (19)$$

находим, что отличными от нуля матричными элементами являются

$$\begin{aligned} V_{n,n-3} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \alpha \sqrt{n(n-1)(n-2)} = V_{n-3,n}, \\ V_{n,n-1} &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{3/2} \alpha 3n^{3/2} = V_{n-1,n}. \end{aligned} \quad (20)$$

Поскольку диагональные матричные элементы равны нулю, поправка первого порядка к энергии исчезает, а во втором порядке с помощью (17) получаем

$$E_n^2 = -\frac{15}{4}\alpha^2 \frac{\hbar^2}{m^3\omega^4} \left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right). \quad (21)$$

Поправка растёт с номером уровня  $n$  быстрее, чем невозмущённая энергия, поэтому теория возмущений справедлива при достаточно малых  $n$ . Этого и следовало ожидать, поскольку при больших  $n$  частица может отклоняться далеко от положения равновесия и приближение малых колебаний несправедливо. Более того, гамильтониан  $H = H_0 + V$ , строго говоря, вообще не имеет дискретного спектра: при  $x \rightarrow 0$  потенциал стремится к  $-\infty$ , и частица может просачиваться из ямы в область больших  $x$ . Этот эффект, однако, является экспоненциально малым и не может быть описан в рамках итерационной процедуры теории возмущений.

Рассмотрим теперь случай, когда среди собственных значений невозмущённого спектра есть совпадающие. В этом случае можно занумеровать все *различные* собственные значения по-прежнему как  $E_n^0$ , но собственные векторы будут иметь двойную нумерацию  $\psi_{n\alpha}^0$ ,  $\alpha = 1, \dots, A$ , где  $A$  — кратность вырождения. Чтобы избежать появления нулей в знаменателе, необходимо перестроить ряд теории возмущений. Именно, если нас интересует поправка к уровню  $E_n^0$ , то в качестве невозмущённого вектора теперь можно выбрать любую суперпозицию вырожденных состояний с энергией  $E_n^0$ ,

$$|\psi_n^0\rangle = \sum_{\alpha=1}^A C_\alpha |\psi_{n\alpha}^0\rangle, \quad (22)$$

где  $C_\alpha$  — некоторые комплексные коэффициенты. Выбор  $C_\alpha$  следует подчинить условию, гарантирующему малость поправки к вектору состояния. Таких наборов  $C_\alpha$ , вообще говоря, может быть несколько (но не больше  $A$ ), и им будут отвечать различные поправки к энергии. Иначе говоря, под действием возмущения вырождение спектра может исчезать (*снятие вырождения*), причём каждому подправленному собственному значению энергии будет отвечать своя суперпозиция невозмущённых векторов. Чтобы

найти поправку к энергии, умножаем (8) на  $\langle \psi_{n\beta}^0 |$ , при этом первые члены справа и слева сокращаются, и мы получаем

$$\sum_{\alpha} (V_{\beta\alpha} - E_n^1 \delta_{\beta\alpha}) C_{\alpha} = 0, \quad (23)$$

где

$$V_{\beta\alpha} = \langle \psi_{n\beta}^0 | V | \psi_{n\alpha}^0 \rangle. \quad (24)$$

Система (22) имеет нетривиальное решение, если

$$\det(V_{\beta\alpha} - E_n^1 \delta_{\beta\alpha}) = 0. \quad (25)$$

Поскольку  $V_{\beta\alpha}$  — эрмитова матрица, её собственные значения вещественны, и их число равно  $A$ , поэтому, вообще говоря, будем иметь  $E_n^1$ ,  $\beta = 1, \dots, A$ , поправок к энергии. Если среди них нет совпадающих, то вырождение снимается полностью, в противном случае — частично. Каждому значению  $E_n^1$  будет соответствовать система коэффициентов  $C_{\beta}$  в суперпозиции (17).

Рассмотрим изменение энергии электрона в атоме водорода под действием слабого внешнего однородного электрического поля напряжённости  $\mathcal{E}$  (эффект Штарка). Соответствующий оператор возмущения в сферических координатах имеет вид

$$V = -e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (26)$$

(поле предполагается направленным вдоль оси  $z$ ). Основное состояние электрона  $n = 1$ ,  $l = m = 0$  невырождено и сферически симметрично. Поэтому поправка первого порядка к энергии равна нулю (оператор  $V$  — нечётная функция  $z = r \cos \theta$ ). Рассмотрим первый возбуждённый уровень  $n = 2$ , который четырёхкратно вырожден по значениям орбитального момента и его проекций  $l = 0$ ,  $m = 0$  и  $l = 1$ ,  $m = \pm 1, 0$ . Оператор возмущения (26) коммутирует с  $L_z$ , поэтому вырождение по  $m$  не будет сниматься (соответствующие матричные элементы диагональны по  $m$ ). Поэтому в первом приближении поправка к энергии состояний с  $m = \pm 1$  также равна нулю, и остаётся рассмотреть два состояния  $l = 0$ ,  $m = 0$  и  $l = 1$ ,  $m = 0$ , которые будут образовывать нетривиальную суперпозицию типа (22). Нормированные волновые функции этих состояний равны

$$\begin{aligned} \psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{4r_B^{3/2}} \left( 2 - \frac{r}{r_B} \right) e^{-r/2r_B}, \\ \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{4r_B^{3/2}} e^{-r/2r_B} \cos \theta, \end{aligned} \quad (27)$$

(индексы означают  $n, l, m$ ). Матрица  $V_{\alpha\beta}$ , входящая в уравнение (25), будет иметь вид

$$V_{\alpha\beta} = 3e\mathcal{E}r_B \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (28)$$

её собственные значения равны  $\pm 3e\mathcal{E}r_B$ . Вычисляя коэффициенты  $C_{\alpha}$  для каждого из собственных значений, находим, что суперпозициям

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} \pm \psi_{210}) \quad (29)$$

будут отвечать поправки к энергии

$$E_{\pm}^1 = \mp 3e\mathcal{E}r_B. \quad (30)$$

Таким образом уровень  $n = 2$  расщепляется на два, причем расщепление линейно по  $\mathcal{E}$ .

## § 21. Квантовые переходы

Применим теперь метод возмущений к нестационарному уравнению Шрёдингера (*нестационарная теория возмущений*). Будем по-прежнему считать, что гамильтониан  $H_0$  не зависит от времени, а возмущение, вообще говоря, от времени зависит:  $V = V(t)$ . (Здесь и далее зависимость от координат не указываем явно.) Ищем решение уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + V)\psi \quad (1)$$



в виде разложения по «полным» (с учётом временного фактора) собственным функциям  $H_0$

$$\psi = \sum_n C_n(t) \psi_n^0 e^{-\frac{iE_n^0 t}{\hbar}}, \quad (2)$$

где сумма по  $n$  включает суммирование по состояниям дискретного, и интегрирование по состояниям непрерывного участков спектра. Подставляя (2) в (1), учитывая соотношение (20.2) и проецируя на  $\langle \psi_k^0 |$ , получаем для коэффициентов разложения следующее уравнение

$$\dot{C}_k = \frac{1}{i\hbar} \sum_n C_n V_{kn}(t) e^{-i\omega_{nk}t}, \quad (3)$$

где  $V_{kn}$  — матричные элементы оператора возмущения, определённые согласно (20.14), а

$$\omega_{nk} = \frac{E_n^0 - E_k^0}{\hbar} \quad (4)$$

— частоты переходов. Система уравнений (3) эквивалентна исходному уравнению Шрёдингера (1) и является точной. Будем теперь решать её методом итераций, разлагая  $C_k$  в формальный ряд по степеням возмущения

$$C_k = C_k^0 + C_k^1 + \dots \quad (5)$$

Тогда, учитывая, что правая часть (3) содержит величины  $V_{kn}$  первого порядка малости, из (3) находим

$$C_k^1(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \int_0^t C_n^0 V_{kn}(t') e^{-i\omega_{nk}t'} dt', \quad (6)$$

где предполагается, что при  $t = 0$  система находилась в невозмущённом состоянии

$$C_k(0) = C_k^0(0). \quad (7)$$

Если это состояние является одним из стационарных состояний невозмущённой задачи

$$C_n^0 = 1, C_k^0 = 0, k \neq n, \quad (8)$$

то имеем

$$C_k^1(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{kn}(t') e^{-i\omega_{nk}t'} dt'. \quad (9)$$

Полученное соотношение показывает, что к моменту  $t$  система может находиться во всех состояниях  $|\psi_k^0\rangle$ , для которых матричный элемент  $V_{kn}$  перехода из начального состояния  $|\psi_n^0\rangle$  отличен от нуля. Таким образом, нестационарная теория возмущений приводит к представлению о *квантовых переходах* между состояниями невозмущённого спектра под действием возмущения. Квантовые переходы могут происходить как между состояниями дискретного спектра, так и между состояниями непрерывного спектра, а также из дискретного в непрерывный спектр и наоборот.

Представляет интерес рассмотреть предел выражения (9) при больших  $t$ , когда переход «уже произошёл». Результат будет зависеть от того, к какому участку спектра принадлежит *конечное* состояние  $\psi_k^0$ . Если это состояние дискретного спектра, то коэффициенты  $C_k$  должны представлять собой суммируемую последовательность, если  $\psi_k^0$  принадлежит непрерывному, то эти коэффициенты следует понимать в смысле обобщённых функций. Рассмотрим случай периодического возмущения:

$$V(t) = 2W \cos \omega t, \quad (10)$$

где  $W$  — некоторый оператор, не зависящий от времени. В результате интегрирования по времени в (9) находим

$$C_k^1(t) = \frac{W_{kn}}{\hbar} \left[ \frac{e^{i(\omega - \omega_{nk})t} - 1}{\omega_{nk} - \omega} + \frac{e^{-i(\omega + \omega_{nk})t} - 1}{\omega_{nk} + \omega} \right]. \quad (11)$$

Коэффициенты имеют *резонансный* характер: наиболее существенные переходы будут происходить в состояниях с энергиями

$$E_k^0 = E_n^0 \pm \hbar\omega, \quad (12)$$

если, конечно, соответствующие значения энергии в спектре  $H_0$  действительно присутствуют. Рассмотрим один из таких переходов, отвечающий первому слагаемому в (11), предполагая, что  $E_n^0$  принадлежит дискретному спектру. В точном резонансе  $\omega = \omega_{nk}$  происходит сокращение нулей в числителе и знаменателе, и мы находим

$$C_k^1(t) = -\frac{i}{\hbar}W_{kn}t, \quad (13)$$

т. е. *амплитуда перехода* линейно растёт со временем. Здесь, разумеется, нельзя переходить к пределу  $t \rightarrow \infty$ , поскольку в рамках теории возмущений коэффициенты  $C_k^1$  должны оставаться малыми, однако при условии малости матричных элементов  $W_{kn}$  можно рассматривать достаточно большие  $t$ . Ясно, что при этом первое слагаемое в (11) будет доминировать (второе не имеет резонансного характера при  $\omega = \omega_{kn}$ ), и результат с хорошей точностью будет описываться формулой (13). Вероятность того, что в момент  $t$  система будет находиться в состоянии  $|\psi_k^0\rangle$ , можно интерпретировать как *вероятность перехода*  $|\psi_n^0\rangle \rightarrow |\psi_k^0\rangle$  под действием возмущения, эта величина равна квадрату модуля коэффициента  $C_k^1$ . Квантовые переходы более удобно описывать с помощью *скорости перехода* (вероятности перехода в единицу времени)

$$w_{n \rightarrow k} = \frac{d}{dt}|C_k^1|^2. \quad (14)$$

В точном резонансе и при больших  $t$  справедливо выражение (13), поэтому

$$w_{n \rightarrow k} = 2\frac{|W_{nk}|^2 t}{\hbar^2}, \quad (15)$$

т. е. скорость перехода линейно нарастает со временем.

Если  $E_k^0$  принадлежит непрерывному участку спектра, то независимо от того, какому участку спектра отвечает начальное состояние,  $C_k^1$  следует понимать как обобщённую функцию, а вероятность (14) необходимо заменить дифференциальной вероятностью

$$dw_{n \rightarrow k} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt}|C_k^1|^2 dE_k, \quad (16)$$

при этом конечное состояние должно быть нормировано на  $\delta$ -функцию от энергии:

$$\int (\psi_{k'}^0)^* \psi_k^0 d^3x = \delta(E_k^0 - E_{k'}^0). \quad (17)$$

В этом случае резонансное поведение амплитуды (11) будет отвечать появлению дельта-функции в выражении для скорости перехода при  $t \rightarrow \infty$ . Действительно, рассматривая по-прежнему первое резонансное слагаемое в (11), из формулы (16) получим

$$dw_{n \rightarrow k} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(\omega - \omega_{nk})t}{\omega - \omega_{nk}} \frac{2|W_{kn}|^2}{\hbar^2} dE_k^0. \quad (18)$$

Вспоминая формулу преобразования Фурье дельта-функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-t}^t e^{ix\tau} d\tau = \frac{1}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin xt}{x}, \quad (19)$$

получаем

$$dw_{n \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{kn}|^2 \delta(E_n^0 - E_k^0 - \hbar\omega) dE_k^0, \quad (20)$$

где мы перешли от частоты к энергии в аргументе дельта-функции. В отличие от (15), скорость перехода в состояние непрерывного спектра (при больших  $t$ ) не зависит от времени. Дельта-функция в (20) выражает закон сохранения энергии при квантовых переходах под действием монохроматического возмущения частоты  $\omega$ . Аналогичным образом, если в невозмущённом спектре найдётся такое  $E_k^0$ , что  $E_k^0 = E_n^0 + \hbar\omega$ , то будет происходить переход, обусловленный вторым слагаемым в (11).

## § 22. Рассеяние в борновском приближении

В задаче о рассеянии квантовой частицы силовым центром можно получить простое и достаточно общее выражение для амплитуды рассеяния, рассматривая потенциал как возмущение. В этом случае начальное состояние имеет вид плоской волны, отвечающей импульсу  $\mathbf{p}$  падающей частицы:

$$\psi_n^0 = \psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}, \quad (1)$$

а конечное — такой же вид, но для импульса  $\mathbf{p}'$  рассеянной частицы:

$$\psi_k^0 = \psi_{\mathbf{p}'} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar}. \quad (2)$$

Потенциал считаем постоянным, т.е. в формулах предыдущего раздела полагаем  $\omega = 0$ . При этом мы сохраняем представление о «включении» взаимодействия при  $t = 0$ , что необходимо для получения выражения типа (21.20) (в принципе момент включения можно выбрать произвольным, или отодвинуть на  $-\infty$ ). Поскольку  $\psi_{\mathbf{p}'}$  нормированы на дельта-функцию от импульса, соответствующая дифференциальная вероятность будет отнесена к интервалу  $d\mathbf{p}'$  конечных состояний. В результате вместо (21.20) получаем следующее выражение для скорости перехода:

$$dw_{\mathbf{p}\rightarrow\mathbf{p}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}|^2 \delta\left(\frac{p^2}{2\mu} - \frac{p'^2}{2\mu}\right) d\mathbf{p}', \quad (3)$$

где матричный элемент оператора потенциальной энергии  $V(\mathbf{r})$  имеет вид

$$V_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = \langle \mathbf{p}' | V | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{r}/\hbar} V(\mathbf{r}) d^3x. \quad (4)$$

Дифференциальное сечение рассеяния равно отношению скорости перехода к абсолютной величине плотности тока вероятности, ассоциируемого с падающей частицей

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2\mu i} (\psi_{\mathbf{p}}^* \vec{\nabla} \psi_{\mathbf{p}} - \psi_{\mathbf{p}} \nabla \psi_{\mathbf{p}}^*) = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (5)$$

Вводя волновой вектор  $\mathbf{q}$ , отвечающий *переданному импульсу*

$$\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}, \quad (6)$$

перехода к фурье-образу потенциала вместо матричного элемента (4)

$$V_{\mathbf{q}} = (2\pi\hbar)^3 V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3x, \quad (7)$$

и интегрируя по абсолютной величине конечного импульса  $|\mathbf{p}'|$  с помощью дельта-функции, входящей в (3) (полагая  $d\mathbf{p}' = p'^2 dp' d\Omega_{\mathbf{p}'}$ ), окончательно находим для дифференциального сечения следующее выражение:

$$d\sigma = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |V_{\mathbf{q}}|^2 d\Sigma_{\mathbf{p}'}. \quad (8)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния в первом приближении теории возмущений пропорциональна фурье-образу потенциала. Формула (8) была получена М. Борном и носит его имя. Она имеет то преимущество перед формулами § 17, что потенциал может не быть сферически симметричным. Если же сферическая симметрия имеется, то, разложив  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}$  по шаровым функциям и выполнив интегрирование по углам, можно получить для фаз рассеяния  $\delta_l$  следующее выражение в борновском приближении:

$$\delta_l = -\frac{\pi\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) J_{l+1/2}(kr) r dr.$$

Здесь  $k = p/\hbar$ , и условием применимости приближения является малость фаз рассеяния,  $\delta_l \ll 1$ .

Применение борновского приближения к кулонову полю приводит к точной формуле Резерфорда.

# Глава 6.

## Спин

### § 23. Спин в нерелятивистской теории

Опыт показывает, что элементарные частицы могут обладать собственным моментом количества движения, *спином*. По определению, элементарные частицы не имеют внутренней структуры, поэтому было бы ошибочным искать причину возникновения собственного момента в каком-либо вращении. Объяснение наличия спина скорее следует искать в теории поля. С точки зрения квантовой теории поля частицы представляют собой элементарные возбуждения релятивистских квантовых полей. Релятивистские поля могут быть классифицированы как различные представления группы Пуанкаре, объединяющей пространственные вращения, преобразования Лоренца и сдвиги координат и времени в четырёхмерном пространстве событий. Каждое неприводимое представление характеризуется определёнными значениями операторов Казимира этой группы (операторов, коммутирующих со всеми генераторами). Группа Пуанкаре имеет два оператора Казимира, собственные значения которых интерпретируются как квадрат массы частицы и квадрат спина.

Согласно существующей теории реально существуют элементарные частицы со спином  $0, 1/2, 2$ , и (возможно)  $3/2$ . Частицы с более высокими значениями спина являются составными. Спин нуль имеют бодоны Хиггса, спин  $1/2$  - *лептоны* (электрон,  $\mu$  и  $\tau$  - мезоны, соответствующие им нейтрино  $\nu_e, \nu_\mu, \nu_\tau$  и *кварки* - элементарные составляющие *адронов*), а также их античастицы. Спин единица имеют векторные поля, являющиеся переносчиками сильных ( глюоны ), слабых ( W и Z борны) и электромагнитных (фотон) взаимодействий. Спин 2 имеет квант гравитационного поля (гравитон), спин  $3/2$  его (гипотетический) партнер гравитино.

В нерелятивистской квантовой механике спин описывается векторным оператором  $\mathbf{S}$ , компоненты которого удовлетворяют тем же коммутационным соотношениям, что и компоненты орбитального момента (15.4):

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k, \quad (1)$$

квадрат оператора спина

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (2)$$

коммутирует со всеми проекциями и имеет собственные значения  $s(s+1)$  (в единицах  $\hbar$ ), где  $s$  — либо целые, либо полуцелые числа. (см. § 15):

$$S^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle, \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (3)$$

Как и в случае орбитального момента, в пространстве состояний выбирается базис из собственных векторов проекции спина  $S_z$

$$S_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle, \quad (4)$$

причём  $|m_s| \leq s$ . Пространство спиновых состояний, таким образом,  $(2s+1)$ -мерно и представляет собой  $\mathbb{C}^{2s+1}$ . Полное гильбертово пространство волновых функций частицы со спином является тензорным произведением  $\mathcal{H}_s = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}$ .

Рассмотрим наименьшее ненулевое значение спина  $s = 1/2$ . В спиновом пространстве  $\mathbb{C}^2$  можно ввести двухкомпонентные векторы — нормированные *спиноры*:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad \chi^\dagger \chi = |\chi_1|^2 + |\chi_2|^2 = 1, \quad (5)$$

(здесь  $\chi^\dagger = (\chi_1^*, \chi_2^*)$ ); тогда операторы проекций спина будут эрмитовыми матрицами  $2 \times 2$ . В представлении, в котором оператор  $S_z$  диагонален, из перестановочных соотношений (1) нетрудно получить, что

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (6)$$

где  $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  — матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

образующие базис алгебры  $\mathfrak{su}(2)$ . Векторы состояний  $|1/2, \pm 1/2\rangle$  будут изображаться спинорами

$$\chi^\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \chi^\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

являющимися собственными функциями оператора  $\sigma_z$

$$\sigma_z \chi^\uparrow = \chi^\uparrow, \quad \sigma_z \chi^\downarrow = -\chi^\downarrow \quad (9)$$

(квадрат любой из матриц Паули равен единичной  $2 \times 2$ -матрице, поэтому собственные значения равны  $\pm 1$ ). В состояниях  $\chi^{\uparrow(\downarrow)}$  спин с достоверностью ориентирован вдоль (против) оси  $z$ .

Построим более общие состояния, отвечающие ориентации спина вдоль и против произвольно выбранного направления

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta). \quad (10)$$

Соответствующие спиноры являются собственными функциями эрмитовой матрицы с единичным квадратом

$$\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}, \quad (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}) \chi_{\mathbf{n}}^{\uparrow(\downarrow)} = \pm \chi_{\mathbf{n}}^{\uparrow(\downarrow)}. \quad (11)$$

Нормированные решения имеют вид

$$\chi_{\mathbf{n}}^\uparrow = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 e^{-i\varphi/2} \\ \sin \theta/2 e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}; \quad \chi_{\mathbf{n}}^\downarrow = \begin{pmatrix} -\sin \theta/2 e^{-i\varphi/2} \\ \cos \theta/2 e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Вероятность того, что в состоянии  $\chi_{\mathbf{n}}^\uparrow$  проекция спина на ось  $z$  имеет значение  $\hbar/2$ , согласно общим правилам, изложенным в § 4, есть квадрат модуля скалярного произведения  $(\chi^\uparrow, \chi_{\mathbf{n}}^\uparrow) = \chi^{\uparrow+} \chi_{\mathbf{n}}^\uparrow$ :

$$W = |\chi^{\uparrow+} \chi_{\mathbf{n}}^\uparrow|^2 = \cos^2 \theta/2, \quad (13)$$

вероятность значения  $-\hbar/2$  равна  $\sin^2 \theta/2$ . Для состояния общего вида (5) вероятности значений проекции на ось  $z$   $\pm \hbar/2$  будут равны  $|\chi_1|^2$  и  $|\chi_2|^2$  соответственно. Среднее значение спина в состоянии  $\chi_{\mathbf{n}}^\uparrow$ , как и следовало ожидать, равно

$$\langle \mathbf{S} \rangle_{\chi^\uparrow} = \frac{\hbar}{2} \chi_{\mathbf{n}}^{\uparrow+} \boldsymbol{\sigma} \chi_{\mathbf{n}}^\uparrow = \frac{\hbar}{2} \mathbf{n}. \quad (14)$$

В классической электродинамике заряженная частица, обладающая орбитальным моментом количества движения  $\mathbf{L}$ , во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$  приобретает *магнитный момент*

$$\boldsymbol{\mu}_L = g_L \mathbf{L}, \quad g_L = \frac{e}{2mc}. \quad (15)$$

По определению, система, имеющая магнитный момент, в однородном магнитном поле  $\mathbf{B}$  обладает потенциальной энергией, линейно зависящей от  $\mathbf{B}$ :

$$U = -\boldsymbol{\mu}_L \mathbf{B}. \quad (16)$$

Чтобы убедиться, что это действительно так, разложим гамильтониан заряда в поле, описываемом вектор-потенциалом  $\mathbf{A} = [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]/2$ , по степеням  $\mathbf{B}$ :

$$H = \frac{(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (17)$$

Линейный по  $\mathbf{B}$  член в этом выражении можно преобразовать к виду

$$U = -\frac{e}{2mc}[\mathbf{B} \times \mathbf{r}] \cdot \mathbf{p} = -\frac{e}{2mc}[\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \cdot \mathbf{B} = -\frac{e}{2mc}\mathbf{BL}, \quad (18)$$

что совпадает с (16).

Собственный момент количества движения  $\mathbf{S}$  также порождает магнитный момент  $\boldsymbol{\mu}_s$ , но коэффициент пропорциональности, называемый *гиромагнитным отношением*, оказывается ровно в два раза больше:

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \mathbf{S}, \quad g_s = \frac{e}{mc}. \quad (19)$$

Это соотношение обосновывается в релятивистской теории поля спина 1/2, основанной на уравнении Дирака. В нерелятивистском пределе из уравнения Дирака следует уравнение Паули. Уравнение Паули является аналогом уравнения Шрёдингера, в котором дополнительно присутствует потенциальная энергия спинового магнитного момента в магнитном поле:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left( H_{III} - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} \right) \psi. \quad (20)$$

Здесь

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (21)$$

— двухкомпонентная волновая функция,  $H_{III}$  — шрёдингеровский гамильтониан

$$H_{III} = \frac{(\mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + e\varphi \quad (22)$$

( $\varphi$  — скалярный потенциал), этот однокомпонентный оператор умножается на единичную матрицу. Спиновый член в (20) пропорционален недиагональной матрице

$$\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Величина  $e\hbar/2mc$  носит название *магнетона Бора*. Двухкомпонентная волновая функция принадлежит пространству  $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ , соответствующее скалярное произведение имеет вид

$$(\psi, \tilde{\psi}) = \int_{\mathbb{R}^3} (\psi_1^* \tilde{\psi}_1 + \psi_2^* \tilde{\psi}_2) d^3x. \quad (24)$$

Магнитное поле в (20) может произвольным образом зависеть от координат и времени (заметим, что спиновый магнитный момент, в отличие от орбитального, локализован). В этом случае уравнение Паули не допускает разделения координатных и спиновых переменных. В *однородном* магнитном поле, зависящем только от времени, такое разделение возможно. Именно, двухкомпонентная волновая функция, зависящая от координат и времени, может быть представлена в виде произведения однокомпонентной функции  $\phi(\mathbf{r}, t)$  на спиновую (двухкомпонентную) функцию, зависящую только от времени:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) \chi(t); \quad \chi(t) = \begin{pmatrix} \chi_1(t) \\ \chi_2(t) \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Подставляя (25) в уравнение Паули (20), получим два независимых уравнения: уравнение Шрёдингера для  $\phi$

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = H_{III} \phi \quad (26)$$

и уравнение для спиновой функции

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\frac{e\hbar}{2mc} (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}) \chi. \quad (27)$$

В *постоянном* однородном магнитном поле спин прецессирует вокруг направления поля. Действительно, в этом случае уравнение (27) имеет решение

$$\chi(t) = e^{i\frac{\omega_B t}{2}\sigma_z} \chi(0), \quad (28)$$

где ось  $z$  выбрана вдоль направления магнитного поля и  $\omega_B = eB/mc$  — частота вращения заряда в магнитном поле  $B$ .

Выбирая в качестве начального состояния спиновую функцию  $\chi_{\mathbf{n}}^{\uparrow}$ , находим из (12)

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos \theta/2 e^{-i(\varphi - \omega_B t)/2} \\ \sin \theta/2 e^{i(\varphi - \omega_B t)/2} \end{pmatrix}, \quad (29)$$

т.е. спин направлен вдоль вектора (10) с азимутальным углом  $\varphi - \omega_B t$ . При раскрытии экспоненты от матрицы Паули удобно воспользоваться тем, что квадрат матрицы  $i\sigma_z$  (или любой другой из матриц Паули) равен  $-1$ , поэтому  $i\sigma_z$  можно понимать, как матричную мнимую единицу. Матричная формула Эйлера даёт

$$e^{i\alpha\sigma_z} = \cos \alpha + i\sigma_z \sin \alpha. \quad (30)$$

В этом соотношении  $i\sigma_z$  можно заменить на  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}$  для любого направления, заданного единичным вектором  $\mathbf{n}$ .

В заключение этого раздела остановимся на некоторых других свойствах матриц Паули. Нетрудно проверить, что различные матрицы антикоммутируют между собой, поэтому имеем

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij}, \quad (31)$$

иначе говоря, матрицы Паули образуют трёхмерную евклидову алгебру Клиффорда. Комбинируя с коммутатором

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \quad (32)$$

находим общее выражение для произведения

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \quad (33)$$

Отсюда следует, в частности, что

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i[\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (34)$$

для любых двух векторов  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ .

## § 24. Электрон в центральном поле

Рассмотрим подробнее роль спина электрона в задаче о движении в центральном поле, и, в частности, в кулоновском. Прежде всего следует обратиться к классификации состояний с различными значениями орбитального и спинового моментов. Если поле не оказывает прямого воздействия на спин, то можно рассматривать состояния, представляющиеся в виде произведения орбитальной (скалярной) и спиновой (двухкомпонентной) функций. Можно, однако, построить и альтернативную систему базисных функций, рассматривая определённые значения оператора полного момента

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (1)$$

В этой формуле  $\mathbf{J}$  является эрмитовой матрицей  $2 \times 2$ , причём  $\mathbf{L}$  — оператор орбитального момента (15.1) — умножается на единичную матрицу, которую для сокращения записи принято опускать. Рассматривая в качестве трёх коммутирующих операторов

$$J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2, \quad J_z = L_z + S_z, \quad L^2, \quad (2)$$

поставим задачу об отыскании общих собственных функций. Прежде всего заметим, что компоненты полного момента также образуют алгебру  $\mathfrak{su}(2) \simeq \mathfrak{so}(3)$ :

$$[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k, \quad (3)$$

откуда следует, что оператор  $J^2$  имеет собственные значения  $\hbar^2 j(j+1)$ , где  $j$  — целое, полуцелое или нуль, а  $J_z$  имеет собственные значения  $m_j$ , изменяющиеся через единицу на интервале  $-j \leq m_j \leq j$ . Поскольку оператор  $J_z$  представляется в виде диагональной матрицы

$$J_z = \hbar \begin{pmatrix} -i\partial_\varphi + 1/2 & 0 \\ 0 & -i\partial_\varphi - 1/2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

то искомые общие собственные функции можно искать в виде

$$\chi = \begin{pmatrix} A(\theta)e^{i(m_j-1/2)\varphi} \\ B(\theta)e^{i(m_j+1/2)\varphi} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

при этом

$$J_z \chi = \hbar m_j \chi. \quad (6)$$

Оператор квадрата полного момента имеет вид матрицы

$$J^2 = \begin{pmatrix} L^2 + 3\hbar^2/4 + \hbar L_z & \hbar L_- \\ \hbar L_+ & L^2 + 3\hbar^2/4 - \hbar L_z \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где  $L_\pm = L_x \pm iL_y$ . Учитывая рекуррентные формулы для сферических гармоник  $Y_{lm}$ , которые являются собственными функциями  $L^2$  с собственными значениями  $\hbar^2 l(l+1)$

$$L_+ Y_{lm_j} = \hbar \sqrt{(l+m_j+1)(l-m_j)} Y_{l, m_j+1}, \quad (8)$$

$$L_- Y_{lm_j} = \hbar \sqrt{(l+m_j)(l-m_j+1)} Y_{l, m_j-1},$$

а также сопоставляя зависимость от  $\varphi$  в (5) с зависимостью  $Y_{lm} \sim e^{im\varphi}$ , будем искать решения уравнения

$$J^2 \chi = \hbar^2 j(j+1) \chi \quad (9)$$

в виде

$$\chi = \begin{pmatrix} AY_{l, m_j-1/2} \\ BY_{l, m_j+1/2} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где  $A, B$  — постоянные коэффициенты. Подстановка (10) в (9) даёт систему линейных однородных уравнений для коэффициентов

$$\begin{cases} \alpha_{m_j} A + \beta_{m_j} B = 0, \\ \beta_{m_j} A + \alpha_{-m_j} B = 0, \end{cases} \quad (11)$$

где  $\alpha_m = l(l+1) - j(j+1) + m + 1/4$ ,  $\beta_m^2 = (l+1/2)^2 - m^2$ . Из условия совместности получаем

$$j = l \pm 1/2. \quad (12)$$

Таким образом, квантовое число полного момента может принимать два значения, равные сумме и разности орбитального и спинового квантовых чисел. Это правило является частным случаем общего правила сложения моментов в квантовой механике. Если  $j_1$  и  $j_2$  — квантовые числа каждого из моментов, то суммарный момент может принимать все значения (с шагом единица) на интервале  $|j_2 - j_1| \leq j \leq |j_2 + j_1|$  (теорема Вигнера - Экарта). Для доказательства нужно рассмотреть разложение тензорного произведения представлений группы  $SU(2)$  на неприводимые представления. Определяя для двух значений  $j$  из (12) коэффициенты  $A$  и  $B$ , окончательно находим нормированные решения

$$\mathcal{Y}_{j=l+1/2}^{m_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m_j+1/2} & Y_{l, m_j-1/2} \\ \sqrt{l-m_j+1/2} & Y_{l, m_j+1/2} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$$\mathcal{Y}_{j=l-1/2}^{m_j} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l-m_j+1/2} & Y_{l, m_j-1/2} \\ -\sqrt{l+m_j+1/2} & Y_{l, m_j+1/2} \end{pmatrix}. \quad (14)$$



Напомним, что в состояниях (14) имеют определённое значение квадрат орбитального момента  $l(l+1)$ , квадрат полного момента  $j(j+1)$  и его проекция  $|m_j| \leq j$ . При этом в состоянии (13)  $j = l+1/2$ , что можно наглядно интерпретировать как «параллельность» орбитального момента и спина, а в состоянии (14)  $j = -1/2$  — как «антипараллельность». Разумеется, этой терминологии нельзя придать строгий смысл, поскольку направление момента в квантовой механике вообще не определено в силу некоммутативности операторов проекций момента на оси координат.

Заметим, что спиновый член в уравнении Паули (23.20) содержит в знаменателе скорость света и является релятивистской поправкой. Релятивистское уравнение Дирака также предсказывает ряд других поправок порядка  $c^{-2}$ , одной из которых является *спин-орбитальное взаимодействие*. Строгий вывод этого взаимодействия из уравнения Дирака выходит за рамки настоящего курса, однако можно дать следующее качественное пояснение. Рассмотрим классическое движение электрона по окружности в центральном поле  $U(r)$  с некоторым значением момента количества движения  $\mathbf{L}$ . В среднем такое движение эквивалентно круговому току, лежащему в плоскости, ортогональной  $\mathbf{L}$ . Круговой ток порождает магнитное поле, силовые линии которого пересекают плоскость орбиты ортогонально к ней. Таким образом, орбитальное движение электрона служит источником вторичного магнитного поля. Аналогичная картина имеет место и в квантовой теории. При этом собственный магнитный момент будет взаимодействовать с магнитным полем, что в результате приводит к эффективному потенциалу, пропорциональному скалярному произведению  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ . Точный вид этого потенциала *спин-орбитального взаимодействия*, вытекающий из теории Дирака, таков:

$$V_{SL} = \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}), \quad (15)$$

где  $m$  — масса электрона.

Оценим по правку к уровням энергии электрона, находящегося в стационарном состоянии в центральном поле, описываемом волновой функцией

$$\psi_{E,j,l,m_j} = R_{El}(r) \mathcal{Y}_j^{m_j}(\theta, \varphi), \quad (16)$$

где  $\mathcal{Y}_j^{m_j}$  — одна из угловых функций (13,14), а  $R_{El}(r)$  — соответствующая радиальная функция. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие является малой релятивистской поправкой порядка  $c^{-2}$ , можно воспользоваться аппаратом теории возмущений. Поправка к энергии будет выражаться диагональным матричным элементом оператора (15). (Хотя невозмущенные уровни вырождены по проекции момента  $m_j$ , оператор возмущения не снимает этого вырождения, будучи сам сферически-симметричным. Поэтому можно воспользоваться формулой теории возмущений в невырожденном спектре). Выразим скалярное произведение  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  через квадраты операторов:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2), \quad (17)$$

которые все имеют определённые значения в состояниях (16). В результате поправка к энергии принимает вид

$$E_{jl}^1 = \langle j, l | V_{SL} | j, l \rangle = \frac{\hbar^2}{4\mu^2c^2} [j(j+1) - l(l+1) - 3/4] \left\langle \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \right\rangle, \quad (18)$$

где среднее значение вычисляется по радиальным функциям. При этом оказывается, что уровни с одинаковым  $l$ , но разными  $j = l \pm 1/2$  будут иметь различные поправки, т. е. происходит дублетное расщепление уровней с разностью энергий

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4\mu^2c^2} (2l+1) \left\langle \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \right\rangle. \quad (19)$$

Таким образом спин-орбитальное взаимодействие порождает *тонкую структуру* атомных спектров.

Тонкая структура, однако, слабо влияет на характер спектра, и во многих задачах ею можно пренебречь. Тогда к вырождению по азимутальному квантовому числу добавляется вырождение по проекции спина, и полная кратность вырождения в центральном поле общего вида будет равна  $2(2l+1)$ . В кулоновом поле имеется дополнительное вырождение по  $l$ , теперь к нему следует добавить вырождение по проекции спина. Таким образом, если пренебречь тонкой структурой спектра, то уровню энергии с главным квантовым числом  $n$  будет соответствовать полное число различных состояний

$$g_n = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2, \quad (20)$$

которое для последовательности значений  $n = 1, 2, 3, \dots$  принимает значения  $2, 8, 18, \dots$ . Эти числа совпадают с длиной периодов в таблице Менделеева, что будет объяснено подробнее в § 27.

## Глава 7.

# Многочастичные системы

### § 25. Принцип Паули

До сих пор мы рассматривали поведение в квантовой механике отдельных частиц. При переходе к системам многих частиц проявляются новые закономерности, связанные с *неразличимостью* одинаковых частиц. В то время как в классической теории можно проследить за движением двух одинаковых частиц, если каждая следует определённой траектории, то в квантовой теории это становится затруднительным, поскольку понятия траектории не существует. Если задана волновая функция двух частиц с координатами  $x_1, x_2$  (здесь и далее под  $x$  понимается совокупность *всех* координат, включая проекцию спина)  $\psi(x_1, x_2)$ , то перестановка частиц приводит к волновой функции  $\psi(x_2, x_1)$ , которая в случае их неразличимости должна соответствовать тому же лучу в гильбертовом пространстве состояний, таким образом,  $\psi(x_2, x_1)$  может отличаться от  $\psi(x_1, x_2)$  не более чем на фазовый множитель:

$$\psi(x_2, x_1) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2). \quad (1)$$

Поскольку двукратная перестановка приводит к тому же состоянию, то  $e^{i\alpha} = \pm 1$ , иначе говоря, волновая функция должна быть либо *симметричной*, либо *антисимметричной*

$$\psi(x_2, x_1) = \pm \psi(x_1, x_2). \quad (2)$$

В случае большего числа частиц это правило может применяться к любой паре частиц, причём, в силу неразличимости *всех* частиц, полная волновая функция должна быть либо полностью симметричной, либо полностью антисимметричной относительно перестановок частиц.

Как правило, взаимодействие частиц между собой приходится рассматривать с помощью теории возмущений. Для  $N$  невзаимодействующих частиц полный гамильтониан имеет вид суммы:

$$H = \sum_{k=1}^N H_k, \quad (3)$$

где каждый оператор  $H_k$  действует только на  $k$ -ю частицу. Тогда полная волновая функция может быть представлена в виде произведения собственных функций  $\psi_n(x)$  одночастичного гамильтониана ( $n$  — полная совокупность квантовых чисел), причём необходимо провести симметризацию по всем различным индексам  $n$ , либо полную антисимметризацию (в последнем случае среди индексов  $n$ , очевидно, не может быть одинаковых). Итак, удовлетворяющая принципу тождественности симметричная волновая функция  $N$  невзаимодействующих частиц должна иметь вид

$$\psi_S(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{\frac{N_1! N_2! \dots}{N!}} \sum P \{ \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) \dots \psi_{n_N}(x_N) \}, \quad (4)$$

где  $N_1, N_2, \dots$  — числа одинаковых индексов среди множества  $(n_1, \dots, n_N)$ . При этом  $N_1 + N_2 + \dots = N$ , и сумма берется по всем перестановкам  $P$  различных индексов. (При вычислении нормировочного интеграла, в силу ортогональности одночастичных состояний, вклад дают только квадраты модулей каждого из членов суммы, отсюда ясно происхождение нормировочного множителя.)

Антисимметричная по всем перестановкам волновая функция строится из альтернированного произведения одночастичных состояний с *различными* индексами и может быть представлена в виде опреде-

лителя

$$\psi_A(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(x_1) & \psi_{n_1}(x_2) & \dots & \psi_{n_1}(x_N) \\ \psi_{n_2}(x_1) & \psi_{n_2}(x_2) & \dots & \psi_{n_2}(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(x_1) & \psi_{n_N}(x_2) & \dots & \psi_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Перестановка любой пары частиц эквивалентна перестановке двух столбцов определителя, при этом его знак изменится. При совпадении любой пары индексов  $n_k$  определитель обращается в нуль.

В квантовой теории поля доказывается (теорема Людерса- Паули), что эти две возможности определяются спином частиц, именно, частицы целого спина — *бозоны* — описываются симметричными волновыми функциями, а частицы полуцелого спина — *фермионы* — антисимметричными. В последнем случае, в системе не взаимодействующих частиц все они должны находиться в различных одночастичных состояниях. В этом состоит *принцип Паули*, сформулированный им в 1925 г. Ясно, что статические закономерности в системах большого числа бозонов и большого числа фермионов будут существенно различаться. Этому будет посвящена гл. 8, а здесь мы рассмотрим подробнее некоторые эффекты, связанные с принципом Паули в системах, содержащих относительно небольшое число электронов, таких, как атомы и молекулы.

## § 26. Обменное взаимодействие

Принцип Паули приводит к существенно квантовому явлению: зависимости эффективного кулоновского взаимодействия между двумя электронами от ориентации их спинов. Этот эффект обусловлен характером симметрии координатной части волновой функции и не имеет отношения ни к спин-орбитальному взаимодействию, ни к прямому магнитному взаимодействию спиновых магнитных моментов, которые, как правило, значительно слабее. Рассмотрим систему двух электронов, находящихся в центральном поле  $U(r)$   $r = |\mathbf{r}|$ . Гамильтониан электронов представим в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + U(r_1) + U(r_2) + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_1$  — координата первого электрона, а  $\mathbf{r}_2$  — второго. Потенциал кулоновского взаимодействия между электронами

$$V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2)$$

будем считать малым по сравнению с  $U(r_1)$  и  $U(r_2)$ , и для нахождения собственных значений энергии воспользуемся теорией возмущений, представив

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = H_1 + H_2. \quad (3)$$

Пусть  $\epsilon_n$  — спектр энергий связанных состояний каждого из электронов в центральном поле, т. е.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U\right) \varphi_n = \epsilon_n \varphi_n, \quad (4)$$

который считаем ограниченным снизу значением  $\epsilon_0$ . Тогда волновая функция двух электронов в «невозмущенном» состоянии (т. е. в пренебрежении кулоновским взаимодействием между электронами) будет строиться из произведений координатных функций вида

$$\Phi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{n_2}(\mathbf{r}_1)) \quad (5)$$

на спиновые функции, которые также могут быть симметричными и антисимметричными. Мы не предполагаем присутствия магнитного поля, и пренебрегаем динамическими взаимодействиями, обусловленными спином. Поэтому спиновые функции строятся в виде тензорных произведений спиноров  $\chi$ , относящихся к первому и второму электронам. Как нетрудно проверить, антисимметрированное тензорное произведение

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^\uparrow \chi_2^\downarrow - \chi_2^\uparrow \chi_1^\downarrow) \quad (6)$$

является собственным состоянием оператора квадрата полного спина

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2, \quad S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (7)$$

с собственным значением нуль. Здесь оператор  $\mathbf{S}_1$  действует на первый спин, а  $\mathbf{S}_2$  на второй, т. е., строго говоря, следовало бы писать

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} (\boldsymbol{\sigma}_1 \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \boldsymbol{\sigma}_2), \quad (8)$$

где  $\boldsymbol{\sigma}_{1,2}$  — наборы матриц Паули, действующие на  $\chi_1^{\uparrow\downarrow}$  и  $\chi_2^{\uparrow\downarrow}$  соответственно. Спиновая функция  $\chi_A$  также является собственной функцией  $S_z$  с собственным значением нуль. Таким образом,  $\chi_A$  описывает бесспиновое состояние системы двух электронов, или, как часто говорят, состояние с «антипараллельными» спинами. Имеются также три симметричных спиновых состояния:

$$\chi_S^1 = \chi_1^{\uparrow}\chi_2^{\uparrow}; \quad \chi_S^{-1} = \chi_1^{\downarrow}\chi_2^{\downarrow}; \quad \chi_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^{\uparrow}\chi_2^{\downarrow} + \chi_1^{\downarrow}\chi_2^{\uparrow}), \quad (9)$$

которые являются собственными векторами  $S^2$  с собственным значением  $\hbar^2 s(s+1)$ , для  $s = 1$ . Верхний индекс представляет (в единицах  $\hbar$ ) проекцию спина  $S_z$ :  $m_S = 0, \pm 1$ . Состояния (9) отвечают «параллельным» спинам.

Согласно принципу Паули, полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок частиц, поэтому правильные комбинации имеют вид  $\Phi_s \chi_A$  и  $\Phi_A \chi_S$ . Иными словами, в состоянии с антипараллельными спинами координатная функция симметрична, а в состоянии с параллельными — антисимметрична. Отсюда, в частности, следует, что основное состояние, в котором каждый из электронов имеет минимальную энергию  $\epsilon_0$  (предполагаем, что  $\epsilon_0$  невырождено), соответствует антипараллельным спинам. В центральном поле  $\epsilon_0 = 0$  соответствует нулевому орбитальному моменту  $l = 0$ , поскольку полный спин электронов также равен нулю, основной уровень не расщепляется в магнитном поле, т. е. является синглетным.

Рассмотрим теперь поправку, обусловленную взаимодействием между электронами в рамках первого приближения теории возмущений:

$$E_{S,A}^{(1)} = \langle \Phi_{S,A} | V | \Phi_{S,A} \rangle, \quad (10)$$

где  $V$  даётся формулой (2), а  $\Phi_{S,A}$  — одна из координатных функций (5). Скалярное произведение представляет собой интеграл по  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ; в силу ортогональности одночастичных волновых функций  $\varphi_n(\mathbf{r})$ , предполагаемых нормированными, двухчастичные функции  $\Phi_{S,A}$  также нормированы. Поскольку  $V$  не изменяется при замене  $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ , матричный элемент разбивается на два слагаемых

$$E_{S,A}^{(1)} = C \pm A, \quad (11)$$

$$C = e^2 \int |\varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (12)$$

$$A = e^2 \int \varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \varphi_{n_2}^*(\mathbf{r}_1) \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (13)$$

Первый интеграл представляет кулоновское взаимодействие двух «размазанных» электронов. Второй описывает существенно квантовую часть кулоновского взаимодействия, обусловленную неразличимостью одинаковых частиц. Первый электрон находится не только в состоянии  $\varphi_{n_1}$ , но также частично и в состоянии  $\varphi_{n_2}$ . Можно истолковать величину  $\varphi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n_2}^*(\mathbf{r}_1)$  как «обменную плотность заряда» первого электрона, а  $\varphi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \varphi_{n_1}^*(\mathbf{r}_2)$  как аналогичную плотность для второго электрона. Тогда интеграл  $A$  можно назвать *обменной энергией*. Заметим, что величина  $A$  может входить в энергию (11) со знаком плюс или минус в зависимости от полного спина: плюс для антипараллельных спинов (полный спин нуль), и минус для параллельных (полный спин единица). Это вряд ли можно истолковать с помощью квазиклассических соображений о «размазанных» электронах.

Величина  $C$ , очевидно, является положительной. Подынтегральное выражение в (13) не является всюду положительно определённым, однако основной вклад вносит область  $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_2$ , в которой положительная определённость имеет место. В простых случаях интеграл удаётся вычислить явно, для кулоновских волновых функций он действительно оказывается положительным, что важно для атомной спектроскопии. В этом случае

обменная энергия положительна для антипараллельных спинов, и отрицательна для параллельных. Расщепление уровней, обусловленное обменным взаимодействием, схематически показано на рис. 1. Символом  $S$  обозначено состояние  $s = 0$  полного спина, а символом  $P$  — состояние  $s = 1$  (расщепление уровней триплета происходит только при наличии внешнего магнитного поля). Основное состояние отвечает  $n_1 = n_2 = 0$ , оно с необходимостью является синглетным.

Изложенная теория может быть формально применена к двухэлектронному атому He. В этом случае

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{2e^2}{r}, \quad (14)$$

и энергия взаимодействия  $V$  является величиной того же порядка. Поэтому применение теории возмущений пригодно лишь для качественного описания спектра. Основное состояние атома гелия является синглетным («парагелий»). Что же касается возбуждённых состояний, то энергия парагелия, согласно выводу теории возмущений, должна быть выше энергии триплетного состояния («ортогелия»); на самом деле это верно не для всех возбуждённых состояний. Чтобы улучшить приближение, можно воспользоваться вариационным методом, вводя дополнительные параметры, подлежащие определению.

Хотя представление об обменном взаимодействии, основанное на теории возмущений, в задачах атомной и молекулярной физики является довольно грубым, все же оно позволяет качественно понять природу таких загадочных с точки зрения классической физики явлений, как *ковалентная* (гомеополярная) связь в молекулах и свойство *валентности*. Напомним, что известно два основных механизма образования молекул. Некоторые молекулы можно рассматривать как связанное состояние ионов (*ионная* или гетерополярная связь), типичным примером является молекула  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . Этот механизм нетрудно понять и с классической точки зрения. Другие молекулы, такие как молекула водорода  $\text{H}_2$ , состоят из двух нейтральных атомов. В этом случае механизм возникновения притяжения между атомами существенно квантовый, и в основе его лежит обменное взаимодействие. Такая теория была построена Гайтлером и Лондоном в 1927 г., она даёт описание ковалентной связи на качественном уровне. В дальнейшем теория была доведена до согласия с экспериментом с помощью вариационных методов.

Рассмотрим подробнее молекулу водорода  $\text{H}_2$ . Пусть ядра двух атомов водорода находятся в точках  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ . Тогда в потенциал  $U$  в формуле (1) целесообразно включить взаимодействие ядер, взаимодействие электронов с «чужими» ядрами, и их взаимодействие между собой. Тогда одночастичными функциями невозмущённой задачи будут кулоновские функции  $\varphi_{a_n}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_{b_n}(\mathbf{r})$ , построенные в § 18. Индексы  $a$ ,  $b$  указывают на принадлежность электрона атому  $a$  или  $b$ . Соответствующие двухэлектронные функции равны

$$\psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2N_{S,A}}}(\varphi_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a})\varphi_b(\mathbf{r}_2 - \mathbf{b}) \pm \varphi_a(\mathbf{r}_2 - \mathbf{a})\varphi_b(\mathbf{r}_1 - \mathbf{b})), \quad (15)$$

они отличаются от (5) лишь нормировочным множителем. Теперь перекрестные члены в квадрате модуля  $\psi_{S,A}$  не ортогональны и потому нормировочный множитель равен

$$N_{S,A} = \left[ 1 \pm \left( \int \varphi_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a})\varphi_b(\mathbf{r}_1 - \mathbf{b}) d\mathbf{r}_1 \right)^2 \right]. \quad (16)$$

При вычислении поправки к энергии за счёт возмущения следует учитывать, что для квадрата первого слагаемого в (15) потенциал возмущения есть

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^2 \left[ \frac{1}{|\mathbf{a} - \mathbf{b}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{b}|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{a}|} \right], \quad (17)$$

а для квадрата второго  $-V' = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ , при этом в перекрестных членах можно брать  $V$  либо  $V'$ , поскольку соответствующее подынтегральное выражение не изменяется. В результате получаем поправку в виде

$$E_{S,A}^{(1)} = \frac{C \pm A}{N_{S,A}}, \quad (18)$$

где кулоновский вклад соответствует (одинаковым) интегралам от квадрата первого слагаемого с потенциалом  $V$  и квадрата второго слагаемого с потенциалом  $V'$ :

$$C = \int V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\varphi_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a})|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2 - \mathbf{b})|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (19)$$

а обменная энергия есть

$$A = \int V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}) \varphi_b(\mathbf{r}_2 - \mathbf{b}) \varphi_a^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{a}) \varphi_b^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (20)$$

Кулоновский интеграл по-прежнему может быть истолкован квазиклассически как взаимодействие двух «размазанных» атомов. Если бы мы попытались построить полуклассическую теорию молекулы, то это был бы единственный потенциал, и теория потерпела бы крах. Истинное притяжение между атомами объяснено обменному интегралу в случае антипараллельных спинов, т.е. симметричной координатной функции. Чтобы оценить интегралы и определить их знаки, рассмотрим сначала предел больших расстояний между ядрами  $|\mathbf{a} - \mathbf{b}| \rightarrow \infty$ . Тогда обменная плотность заряда равна нулю, поскольку одночастичные волновые функции не перекрываются. При этом также  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{b}|$  и оба интеграла  $C$  и  $A$  стремятся к нулю. На средних расстояниях  $|\mathbf{a} - \mathbf{b}|$  порядка радиуса каждого из атомов имеется существенное перекрытие волновых функций, поэтому обменная плотность заряда не мала. Основной вклад дают области обменного заряда вблизи ядер, что приводит к большим отрицательным вкладам в  $A$ , в то время как отталкивание электронных плотностей и ядер между собой даёт положительный вклад, меньший по абсолютной величине. Из аналогичных рассуждений можно вывести, что вклад  $C$  для промежуточных расстояний имеет меньшую абсолютную величину, чем  $A$ . В результате находим, что  $E_S^{(1)} < 0$ , а  $E_A^{(1)} > 0$ , т.е. в случае антипараллельных спинов возникает притяжение за счёт обменного взаимодействия, а для параллельных спинов — отталкивание. Наконец, в пределе очень малых  $|\mathbf{a} - \mathbf{b}|$  главный вклад в  $C$  и  $A$  будет давать кулоновское отталкивание ядер, т.е.  $E_S^{(1)} > 0$ , и имеет место отталкивание. В результате имеется некоторое равновесное положение ядер, на котором обменное притяжение уравнивает кулоновское отталкивание ядер. Важным предсказанием этой теории является равенство нулю полного спина электронов молекулы водорода. Это подтверждается экспериментами по расщеплению спектральных линий в магнитном поле. Другое предсказание состоит в том, что при столкновении двух атомов водорода вероятность образования молекулы равна  $1/4$ . Это связано с тем, что если сталкиваются атомы с различной ориентацией электронных спинов, то существует три спиновых состояния суммарного спина при  $s = 1$  («параллельные» спины), и одно состояние при  $s = 0$  (антипараллельные спины). Это также подтверждается экспериментально.

## § 27. Периодическая система элементов

Известные в природе, а также произведенные искусственно элементы образуют периодическую систему, открытую Менделеевым, в которой различные элементы классифицируются по атомным номерам и химической валентности. Квантовая механика даёт простое качественное истолкование периодической таблицы, хотя количественное описание структуры и спектров многоэлектронных атомов представляет собой крайне сложную задачу. Атомы различных элементов состоят из ядра с зарядом  $Z|e|$ , где  $Z$  — атомный номер (число протонов в ядре), и  $Z$  электронов. Естественные элементы имеют  $1 \leq Z \leq 92$  ( $Z = 92$  для ядра урана), искусственно были получены элементы с  $Z > 100$ .

Простейшая модель атома является обобщением теории атома водорода на произвольный заряд ядра, при этом считается, что все электроны движутся в поле

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (1)$$

Кроме того, при заполнении электронных оболочек следует учитывать принцип Паули. В кулоновском поле (1) уровни энергии электрона

$$E_n = -\mu \frac{Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2)$$

вырождены с кратностью  $2n^2$ , где  $n$  — главное квантовое число. Таким образом, имеется два состояния с  $n = 1$  (s-состояния,  $l = 0$ ), восемь состояний с  $n = 2$  (шесть p-состояний,  $l = 1$ , и два s-состояния), далее имеется восемнадцать состояний с  $n = 3$  (десять d-состояний,  $l = 2$ , шесть p-состояний и два s-состояния), тридцать два состояния с  $n = 4$  (4f, 4d, 4p, 4s), и т.д. Это правильно воспроизводит длину периодов таблицы Менделеева, но последовательность самих периодов выглядит несколько иначе.

Фактически внешние электроны в многоэлектронных атомах движутся в поле, создаваемом не только ядром, но и всеми другими электронами, поэтому результирующий спектр энергии будет отличаться от кулоновского и вырождение по  $l$  будет сниматься. Например, это происходит для сильно возбужденных

состояний атомов, в которых один из электронов имеет большое главное квантовое число  $n$ , следовательно, находится в основном, на больших расстояниях от остова атома, который в целом будет иметь единичный положительный заряд. Тогда снятие вырождения по  $l$  качественно можно понять, как изменение граничного условия на волновую функцию в начале координат, что даёт добавочную постоянную в формуле Бора-Зоммерфельда для радиального движения. В результате квантовое число будет сдвигаться на некоторую постоянную  $\delta_l$ , зависящую от  $l$  (поправка Ридберга):

$$E_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(n + \delta_l)^2}. \quad (3)$$

Поправка Ридберга зависит также от полного орбитального  $L$  и спинового  $S$  моментов всего атома в целом: она быстро убывает с увеличением  $l$ , поскольку с ростом  $l$  электрон все в меньшей степени приближается к ядру.

Для отыскания эффективного потенциала, в котором движутся электроны в невозбужденных атомах, можно воспользоваться приближением самосогласованного поля, в котором электронная плотность описывается статистически. Результирующее распределение потенциала

$$v(r) = -\frac{Z^{4/3}\chi(x)}{c x} \quad (4)$$

определяется уравнением Томаса-Ферми (его вывод будет дан в § 34:

$$\sqrt{x}\chi'' = \chi^{3/2}, \quad x = \frac{r}{c}Z^{1/3}, \quad c = \frac{1}{3}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3}. \quad (5)$$

Эффективный потенциал в квазиклассическом радиальном уравнении имеет вид

$$U_{\text{eff}}(r) = v + \frac{(l + 1/2)^2}{r^2}. \quad (6)$$

С ростом  $Z$  и при постоянном  $l$  потенциал утрачивает характер потенциальной ямы. Момент исчезновения ямы определяется условием касания кривой  $U_{\text{eff}}$  оси абсцисс:

$$U_{\text{eff}} = 0, \quad U'_{\text{eff}} = 0. \quad (7)$$

Подставляя сюда (4,5) и разделив уравнения одно на другое, будем иметь уравнение для  $x$ :

$$(\ln \chi)' = -\frac{1}{x}, \quad (8)$$

что, с учётом (7), приводит к соотношению

$$Z = 0,155(2l + 1)^3. \quad (9)$$

Смысл этой формулы в том, что определяемое ею число  $Z$  даёт значение атомного номера, при котором в атоме впервые появляются электроны с данным значением орбитального квантового числа  $l$ . Эта формула является результатом ряда приближений, однако соответствующая эмпирическая формула отличается от нее лишь значением численного коэффициента

$$Z = 0,17(2l + 1)^3. \quad (10)$$

Отсюда находим, что d-состояния ( $l = 2$ ) впервые могут появиться в атомах с номером  $Z$  не ранее  $Z = 21$ , а f-состояния при  $Z = 58$ . Более высокие значения  $l$  вообще не реализуются,  $l = 4$  отвечало бы  $Z = 124$ .

На основании этих соображений, заполнение электронных оболочек сложных атомов можно понять следующим образом. Первый период соответствует заполнению состояний с  $n = 1$  и состоит из водорода и гелия. Как мы уже отмечали, атом He в основном состоянии имеет полный спин электронов, равный нулю. Второй период отвечает заполнению состояний  $n = 1$  и  $n = 2$  и состоит из атомов с полностью заполненной внутренней оболочкой 1s. Первым в этом ряду стоит литий Li ( $Z = 3$ , внешний электрон 2s), затем следуют бериллий ( $Z = 4$ , внешние электроны 2s), бор B ( $Z = 5$ ), углерод C ( $Z = 6$ ), азот N ( $Z = 7$ ), кислород O ( $Z = 8$ ), фтор F ( $Z = 9$ ) и неон Ne ( $Z = 10$ ), для которых внешние электроны последовательно заполняют состояния 2s и 2p. Третий период соответствует полностью заполненным внутренним оболочкам 1s, 2s, 2p и содержит снова 8 элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, для которых последовательно заполняется оболочка  $n = 3$ , именно, состояния 3s и 3p. При  $n = 3$  в кулоновском поле

возможно также  $l = 3$ , однако из (10) следует, что  $l = 3$  может появиться не ранее атомного номера  $Z = 58$ . Физически это означает, что энергия состояний  $3d$  в самосогласованном поле оказывается выше энергии состояний  $3s$  и  $3p$ , на самом деле эта энергия ближе к энергиям состояний  $4s$  и  $4p$ . Поэтому в третьем периоде снова лишь 8 элементов, а не 18, как можно было ожидать.

Можно заметить следующую закономерность: последний элемент каждого периода (VIII группа) имеет одинаковое число электронных спинов, направленных вверх и вниз, суммарный спин внешней оболочки будет равен нулю. Такие заполненные оболочки соответствуют инертным газам Ne, Ar, которые в основном состоянии не вступают в химические реакции. Это свойство можно объяснить так. Для образования гомеоплярной молекулы необходимо, чтобы электрон присоединяемого атома мог быть обменян с электроном наружной оболочки атома инертного газа. Поскольку все спиновые состояния в последнем заполнены, в таком обмене может участвовать лишь электрон с тем же направлением спина, т. е. спиновая функция двухэлектронной системы должна быть симметрична. Как мы видели в предыдущем разделе, в этом случае обменное взаимодействие является отталкиванием, поэтому молекула образовываться не может. Если же внешняя оболочка не заполнена полностью, то образование ковалентной связи возможно, причём, как и в случае молекулы водорода, присоединение электронов происходит так, чтобы спины скомпенсировались. При этом в образовании молекулы может принимать участие как атом в основном, так и в возбужденных состояниях, если энергии возбуждения невелики. Полный спин атома, таким образом, равен половине числа присоединяемых электронов, иначе говоря, валентность является удвоенным значением полного спина. Так, элементы первой группы (щелочные металлы) имеют в нормальном состоянии спин  $S = \frac{1}{2}$ , их валентность равна единице. Элементы второй группы должны были бы проявлять в основном состоянии нулевую валентность, поскольку спин  $S = 0$ . Однако имеется низколежащее возбужденное состояние с конфигурацией на внешней оболочке ( $s, p$ ) и полным спином  $S = 1$ . В этом состоянии атом двухвалентен. Максимальная валентность 7 проявляется в седьмой группе за счёт возбужденного состояния со спином  $7/2$ .

При образовании ковалентной связи, как мы видели на примере молекулы  $H_2$ , атомы остаются в целом нейтральными. Между тем, в других случаях может происходить более существенное перераспределение электронной плотности во внешних оболочках, в предельном случае атом отдаёт все внешние электроны другому, становясь ионом, в этом случае мы имеем дело с ионными молекулами. В сущности, различие между двумя типами связей лишь в степени деформации электронных оболочек.

Продолжим теперь обсуждение горизонтального заполнения последующих периодов таблицы Менделеева. Элементы четвертого периода имеют полностью заполненные состояния  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ , а внешняя оболочка содержит состояния  $4s, 3d$  (перешедшее в силу правила (10) во внешний слой) и  $4p$ . Не реализуются в силу (10) возможные состояния  $4d$  и  $4f$ . В совокупности конфигурации  $4s, 3d$  и  $4p$  содержит 18 состояний, последнее из которых отвечает криптому Kr и имеет полный спин 0, поэтому Kr является инертным газом. Заполнение термина  $3d$  приводит к особым ферромагнитным свойствам (группа железа): эти термы энергетически выгодны при образовании кристаллической решетки. Пятая группа (палладия) имеет внешние оболочки из термов  $5s, 4d$  и  $5p$  (также 18 элементов). Наконец, следующая шестая группа платины вместе с лантанидами содержит 32 элемента, в которых заполняются термы  $6s, 4f, 5d$  и  $6p$ . Последняя группа соответствует термам в внешнем слое  $7s, 6d, 5f$ , она не заполнена полностью.



## Глава 8.

# Квантовая статистика

### § 28. Смешанные состояния

В предыдущей главе мы рассматривали системы многих частиц на основе полного динамического описания с помощью волновой функции. Между тем, в системах очень большого числа частиц начинают проявляться коллективные закономерности, которые можно изучать, не прибегая к столь детальному описанию состояний всех частиц. Изучение таких коллективных свойств является предметом статистической физики, возникшей ещё в XIX веке на базе классической механики и электродинамики. Однако более глубокий смысл статистических закономерностей был раскрыт лишь с появлением квантовой теории. В основе статистического метода лежит представление о *незамкнутой системе*. Предположим, что интересующая нас физическая система является частью некоторой полной квантовой системы, описываемой волновой функцией  $\psi(x, y)$ , где  $x$  обозначает множество всех координат выделенной части (для  $N$  бесспиновых частиц  $\{x\} = \{r_1, \dots, r_N\}$ , для частиц со спином необходимо включить и значение проекций спина), а  $y$  — совокупность координат остальной части полной системы. Будем считать, что части  $x$  и  $y$  взаимодействуют между собой и могут обмениваться энергией. Тогда  $\psi(x, y)$ , вообще говоря, будет невозможно представить в виде произведения волновых функций, зависящих только от  $x$  и  $y$ , т. е. в виде  $\psi(x)\phi(y)$ . Тем не менее, мы хотим описывать незамкнутую систему  $x$  отдельно, рассматривая наблюдаемые  $\hat{F}(x)$ , действующие только на переменные  $x$ . Математическое ожидание таких наблюдаемых можно представить в виде:

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(x, y) \hat{F}(x) \psi(x, y) dx dy = \int F(x', x) \rho(x, x') dx dx', \quad (1)$$

где введена двухточечная функция

$$\rho(x, x') = \int \psi^*(x', y) \psi(x, y) dy \quad (2)$$

называемая *матрицей плотности* подсистемы  $x$ , а величина

$$F(x', x) = \delta(x' - x) \hat{F}(x) \quad (3)$$

представляет исходный оператор наблюдаемой в матричном виде. Оба введенные здесь объекта  $F(x', x)$  и  $\rho(x, x')$  являются матрицами с непрерывно изменяющимися индексами, поэтому возможна более краткая запись среднего значения как следа

$$\langle F \rangle = \text{Tr}(F\rho). \quad (4)$$

Таким образом, для описания незамкнутой системы необходимо использовать не вектор состояния, а оператор (матрицу плотности). Состояние, описываемое матрицей плотности, называется *смешанным*, в отличие от *чистого* состояния, описываемого волновой функцией.

В случае, когда системы  $x$  и  $y$  не взаимодействуют между собой, состояние может быть приготовлено так, что полная волновая функция  $\psi(x, y)$  факторизуется:

$$\psi(x, y) = \psi(x)\phi(y). \quad (5)$$

Тогда матрица плотности будет иметь вид

$$\rho(x, x') = \int \psi^*(x')\phi^*(y)\psi(x)\phi(y) dy = \psi^*(x')\psi(x), \quad (6)$$

если волновая функция нормирована  $\|\phi\| = 1$ . Ясно, что диагональные элементы матрицы плотности определяют плотность вероятности обнаружить физическую подсистему имеющей координату  $x$ . При этом условие нормировки  $\|\psi\| = 1$  принимает вид

$$\text{Tr } \rho = \int \rho(x, x) dx = 1, \quad (7)$$

а выражение для среднего значения  $\langle F \rangle$  сводится к стандартному

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(x) \hat{F}(x) \psi(x) dx. \quad (8)$$

Предположим, что спектр гамильтониана подсистем  $x$  дискретный (что характерно для системы, занимающей конечный объём). Тогда, разлагая  $\psi(x)$  по собственным функциям гамильтониана, можно перейти к дискретному базису:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x), \quad \|\varphi_n\| = 1, \quad \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (9)$$

В случае чистого состояния (6) будем иметь

$$\rho(x, x') = \sum_{n,m} c_n^* c_m \varphi_n^*(x') \varphi_m(x) = \sum_{n,m} \rho_{mn} \varphi_n^*(x') \varphi_m(x), \quad (10)$$

где введена матрица плотности в энергетическом представлении

$$\rho_{mn} = c_n^* c_m, \quad (11)$$

представляющая собой эрмитову матрицу с дискретными индексами. Наблюдаемая  $F$  задаётся матрицей

$$F_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_n dx, \quad (12)$$

а формула для среднего значения (4) принимает вид

$$\langle \psi | F | \psi \rangle = \sum_{mn} F_{nm} \rho_{mn}. \quad (13)$$

В смешанном состоянии факторизация (11) уже не имеет места, однако матрица плотности смешанного состояния общего вида также должна быть эрмитовой матрицей  $\rho_{mn}^* = \rho_{nm}$ , с единичным следом

$$\text{Tr } \rho = \sum_n \rho_{nn} = 1, \quad (14)$$

где все  $\rho_{nn} \geq 0$ , и удовлетворяющей условию

$$\rho_{nn} \rho_{mm} \geq |\rho_{mn}|^2 \quad (15)$$

(последнее следует из положительности квадратичной формы  $\rho_{mn} q_m^* q_n$  для любых комплексных последовательностей  $q_n$  из  $l^2$ ). В чистом состоянии выполняется точное равенство. Простым критерием чистого состояния является равенство

$$(\rho^2)_{mn} = \rho_{mn}, \quad (16)$$

которое легко проверяется с помощью (11) с учётом того, что  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ .

Рассмотрим эволюцию смешанного состояния во времени. В частном случае чистого состояния, когда  $\rho_{mn}$  факторизуется, имеем

$$\rho_{mn}(t) = c_n^*(t) c_m(t), \quad (17)$$

где в силу уравнения Шрёдингера  $c_m(t) = c_m(0) e^{-\frac{iE_m t}{\hbar}}$ , откуда

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \frac{\partial c_n^*}{\partial t} c_m + c_n^* \frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn} = \frac{i}{\hbar} (\rho_{ml} H_{ln} - H_{ml} \rho_{ln}) = \frac{i}{\hbar} [\rho, H]_{mn}, \quad (18)$$

где  $H_{ln} = \delta_{ln} E_n$ ,  $H_{ml} = \delta_{ml} E_m$ . Соответствующее уравнение для матрицы плотности как оператора имеет вид

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}]. \quad (19)$$

Это уравнение эволюции отличается знаком от соответствующего уравнения для гейзенберговских операторов. Переход к матрице плотности смешанного состояния производится заменой произведений  $c_n^* c_m$  на величины  $\rho_{nm}$  более общего вида, удовлетворяющие условиям (14-15), при этом уравнение (19) сохраняет свой вид.

## § 29. Энтродпия и температура

Из соотношения (28.18) ясно, что *стационарная* (не зависящая от времени) матрица плотности в энергетическом представлении должна быть диагональной:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} w_n. \quad (1)$$

В этом случае величины  $w_n$  можно интерпретировать как вероятности нахождения незамкнутой системы в состояниях  $|n\rangle$ . Следует подчеркнуть, что усреднение с помощью матрицы плотности в общем случае включает и статистическое, и квантовомеханическое усреднение, которые не разделяются между собой. В случае диагональной матрицы  $\rho_{mn}$  такое разделение представляется возможным

$$\langle F \rangle = \text{Tr}(\hat{F}\hat{\rho}) = \sum_n w_n \langle n | F | n \rangle. \quad (2)$$

С физической точки зрения стационарность матрицы плотности незамкнутой системы означает, что она находится в равновесии как внутри себя, так и с остальной частью полной замкнутой системы. Равновесие системы характеризуется максимальным значением некоторой макроскопической величины, называемой *энтропией*. Энтропия  $S$  определяется как среднее значение логарифма  $\ln w_n$ , взятое со знаком минус:

$$S = -\langle \ln w_n \rangle = -\sum_n w_n \ln w_n \quad (3)$$

и является *макроскопической величиной*. В рамках чисто равновесной статистики (которая только и будет рассматриваться далее) максимальность энтропии является физическим постулатом. Более общая формулировка этого принципа, называемого вторым началом термодинамики, гласит, что выведенная из равновесия незамкнутая система с течением времени приходит в равновесное состояние, в ходе этого процесса энтропия может только возрасти:

$$dS \geq 0, \quad (4)$$

причём знак равенства отвечает процессам, не выводящим систему из статистического (термодинамического) равновесия.

Чтобы лучше понять смысл второго начала термодинамики, полезно дать несколько иное определение энтропии. Рассмотрим функцию распределения по энергии  $W(E)$ , представляющую собой вероятность того, что энергия системы находится в интервале между  $E$  и  $E + dE$  и нормированную условием

$$\int W(E) dE = 1. \quad (5)$$

В системе очень большого числа частиц функция  $W(E)$  будет иметь резкий максимум вокруг среднего значения

$$\langle E \rangle = \int W(E) E dE. \quad (6)$$

Чтобы доказать это, достаточно предположить, что при дроблении системы на все более мелкие части, остающиеся, тем не менее, *макроскопическими*, т. е. состоящими из большого числа частиц, все эти части являются *статистически независимыми*. При разбиении на  $N$  частей средняя энергия

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \langle E_i \rangle \quad (7)$$

будет расти с увеличением  $N$  примерно пропорционально  $N$ . Среднеквадратичное отклонение в общем случае равно

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left[ \sum_i (E_i - \langle E_i \rangle) \right]^2 \right\rangle, \quad (8)$$

однако в предположении статистической независимости среднее от недиагональных произведений будет равно нулю:

$$\langle (E_i - \langle E_i \rangle)(E_k - \langle E_k \rangle) \rangle = \langle (E_i - \langle E_i \rangle) \rangle \cdot \langle (E_k - \langle E_k \rangle) \rangle = 0, \quad (9)$$

и потому

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (E_i - \langle E_i \rangle)^2 \rangle, \quad (10)$$

что также растёт пропорционально  $N$ . Следовательно, относительная флуктуация убывает с ростом  $N$  как

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (11)$$

Итак, функция распределения по энергиям  $W(E)$  имеет резкий максимум в точке  $\langle E \rangle$  с шириной  $\Delta E$ , которую удобно задать соотношением

$$W(\langle E \rangle) \Delta E = 1. \quad (12)$$

Рассмотрим теперь квантовомеханическую величину  $\Gamma(E)$ , представляющую собой число квантовых состояний с энергией, меньшей или равной  $E$ . Ясно, что спектр энергий системы большого числа частиц должен быть очень густым, поскольку существует огромное число вариантов распределения энергии между различными состояниями (это, однако, может быть не так вблизи основного состояния системы). Поэтому число состояний, приходящихся на интервал энергий  $\Delta E$  макроскопической системы,

$$\Delta \Gamma = \Delta E \left. \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right|_{E=\langle E \rangle} \quad (13)$$

будет очень велико; оно называется статистическим весом макроскопического состояния с энергией  $\langle E \rangle$ . Логарифм статистического веса совпадает с энтропией:

$$S = \ln \Delta \Gamma. \quad (14)$$

Действительно, для  $\Delta \Gamma$  можно также написать

$$w_n(\langle E \rangle) \Delta \Gamma = 1, \quad (15)$$

где  $w_n(\langle E \rangle)$  — значение величины  $w_n$  в точке спектра, соответствующей среднему значению  $\langle E \rangle$  (в силу большой густоты спектра значение  $E_n$ , близкое к  $\langle E \rangle$ , всегда найдется). Если предположить, что

$$\ln w_n(\langle E \rangle) = \langle \ln w_n(E) \rangle, \quad (16)$$

то мы возвращаемся к исходному определению (3). Предположение (16) фактически означает, что  $\ln w_n$  является линейной функцией энергии, оно является одним из основных свойств равновесного состояния и эквивалентно предположению о статистической независимости подсистем. Последнее означает, что при разбиении на две подсистемы суммарное распределение  $w^{12}$  представляет собой произведение распределений  $w^1$  и  $w^2$ :

$$w^{12} = w^1 w^2, \quad (17)$$

и, следовательно,

$$\ln w^{12} = \ln w^1 + \ln w^2. \quad (18)$$

Поскольку полная энергия также аддитивна,  $E^{12} = E^1 + E^2$ , то логарифм распределения  $w_n$  должен быть линейной функцией энергии.

Строго говоря, эти рассуждения имеют смысл лишь для равновесных состояний, когда подсчёт квантовомеханических состояний, приходящихся на интервал  $\Delta E$ , имеет смысл. Можно, однако, рассматривать последовательность таких квазиравновесных состояний подсистем, для которой статистический вес каждой из них будет зависеть от времени (более строгая теория составляет предмет неравновесной статистики или *физической кинетики*, которая даёт более глубокое обоснование второго начала термодинамики). Тогда приближение к состоянию теплового равновесия будет характеризоваться всё большим числом макроскопических конфигураций, отвечающих стандартной ширине  $\Delta E$  энергетического распределения. Поэтому статистический вес  $\Delta \Gamma$  и, следовательно, энтропия должны возрасти при приближении к тепловому равновесию.

Рассмотрим некоторую макроскопическую систему (*тело*), состоящую из двух равновесных подсистем не находящихся в равновесии друг с другом. Тогда, будучи приведенным в соприкосновение, эти подсистемы будут обмениваться энергией, причём полная энергия будет оставаться постоянной,

$$E = E_1 + E_2, \quad (19)$$

а энтропия будет расти, пока не достигнет максимального значения. Максимум энтропии отвечает установлению полного равновесия между двумя подсистемами. Это можно выразить в виде равенства нулю производной от полной энтропии по энергии одной из подсистем:

$$\frac{dS}{dE_1} = 0; \quad S = S_1 + S_2, \quad (20)$$

где мы учли, что энтропия аддитивна вследствие принципа статистической независимости подсистем. Тогда в силу (19) будем иметь:

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}, \quad (21)$$

т. е. производная от энтропии по энергии должна быть одинакова для обеих частей системы после установления равновесия. Эта производная определяет обратную *температуру* тела

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}, \quad (22)$$

и равенство (21) можно теперь интерпретировать как равенство температур  $T_1 = T_2$ . Разбивая тело на произвольное число частей, аналогичным образом можно убедиться в том, что температура для всех частей в состоянии термодинамического равновесия будет одинакова.

Можно убедиться и в том, что в процессе установления равновесия энергия переходит от тела с более высокой температурой к телу, имеющему более низкую температуру. Действительно, пусть  $T_1 \neq T_2$  и теплового равновесия нет. Тогда энтропия должна возрастать

$$0 < \frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt}, \quad (23)$$

где учтено, что  $S_1 = S_1(E_1)$ ,  $S_2 = S_2(E_2)$  и  $E = E_1 + E_2 = \text{const}$ . Отсюда видно, что при  $T_1 > T_2$  имеем  $dE_1/dt < 0$ , т. е. более горячее тело передаёт энергию более холодному. Итак, равновесное состояние некоторой макроскопической системы характеризуется максимально возможным значением её энтропии, и постоянством температуры по всему объёму системы.

Температура должна быть неотрицательной, в противном случае возрастание энтропии сопровождалось бы понижением энергии, что представляет собой абсолютную неустойчивость.

В формулах (19-23) в качестве энергии выступает среднее значение  $\langle E \rangle$  по микроскопическим состояниям, которое представляет собой макроскопическую величину, называемую *внутренней энергией* тела. Внутренняя энергия, как правило, обозначается символом  $E$  (без знака усреднения) во всех формулах, связывающих только макроскопические величины.

Температура в вышеприведенном определении (22) измеряется в энергетических единицах. Переводным множителем в градусы (Кельвина) является постоянная Больцмана  $k$ ,

$$T_{(\text{эрг})} = kT_{(\text{град})}, \quad k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.} \quad (24)$$

## § 30. Первое начало термодинамики

Основными объектами статистической физики являются газы, жидкости, твердые тела, плазма и т. д., которые помимо энергии и энтропии характеризуются рядом других макроскопических величин. Одной из таких величин является *давление*  $P$ . Давление характеризует способность системы совершать механическую работу. Например, в случае газов молекулы могут передавать импульс стенкам сосуда, в котором находится газ, либо поршню, который может двигаться в цилиндре, заполненном газом (рис. 1). При этом на стенки сосуда или поршень будет действовать сила, а при перемещении поршня будет совершаться механическая работа. Как видно из рис. 1, при перемещении поршня площади  $S$  на расстояние  $\Delta l$  газом совершается работа

$$dA = F \cdot dl = P \cdot S dl = P dV, \quad (1)$$

Рис. 1. Расширение газа сопровождается-

где  $P$  — давление (сила, действующая на единицу площади в ортогональном направлении). Источником работы является внутренняя энергия газа. Другим способом передачи энергии является теплообмен. Если процесс теплообмена происходит квазиравновесным образом, когда температура всего тела в каждый момент времени постоянна по всему объему и не происходит никаких других процессов, которые могли бы повлечь изменение энтропии (например, химические реакции), то получаемое телом тепло пропорционально изменению энтропии тела (ср. (29.22) )

$$dQ = TdS. \quad (2)$$

Объединяя соотношения (29.22) и (1), получаем равенство

$$dE = T dS - P dV, \quad (3)$$

выражающее закон изменения энергии и называемое *первым началом термодинамики*. Если система теплоизолирована, то  $dS = 0$ , такой процесс является обратимым и называется адиабатическим. Заметим, что количество тепла не является полным дифференциалом, поэтому передачу тепловой энергии нельзя понимать как переливание «тепловой жидкости». Тепло может передаваться системе от *нагревателя* (тела с более высокой температурой), либо отбираться *холодильником* (телом с более низкой температурой). В первом случае внутренняя энергия увеличивается, во втором — уменьшается. Второе слагаемое в (3) также не является полным дифференциалом. Внутренняя энергия является функционалом от  $S$  и  $V$ , соотношение (3) можно представить в виде

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad (4)$$

где дифференцирование выполняется при постоянных  $V$  и  $S$  соответственно.

Аналогично постоянству температуры, можно доказать постоянство давления по всему объему тела, находящегося в термодинамическом равновесии. Пусть две части тела, имеющие объемы  $V_1$  и  $V_2$ , приведены в соприкосновение. Если тело в целом находится в равновесии, то энтропия  $S = S_1 + S_2$  должна быть максимальна по отношению к изменению  $V_1$  при постоянном полном объеме  $V = V_1 + V_2$ . Таким образом, имеем

$$0 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}. \quad (5)$$

Перепишав первое начало термодинамики (3) в виде

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV, \quad (6)$$

находим

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \quad (7)$$

откуда, с учётом равенства температур  $T_1 = T_2$ , имеем  $P_1 = P_2$ . Давление газа неотрицательно. Для других сред возможны и состояния, характеризующиеся отрицательным значением величины  $P$ , в этом случае можно говорить о *натяжениях* в среде.

Из соотношения (6) следует, что при  $P < 0$  равновесное состояние неустойчиво. Действительно, при отрицательном давлении возрастание энтропии сопровождалось бы самопроизвольным сжатием тела. Однако в течение коротких промежутков времени тела с отрицательным давлением могут реально существовать.

Суть первого начала термодинамики можно продемонстрировать на примере различных термодинамических процессов. Пусть тело расширяется, будучи теплоизолированным от среды. Тогда  $dS = 0$ , и расширение сопровождается убыванием внутренней энергии. Внутренняя энергия зависит от температуры тела, при её убывании температура будет падать (адиабатическое расширение). Чтобы расширение происходило при постоянной температуре (изотермически), необходимо подводить тепло; при этом оба слагаемых в правой части (3) отличны от нуля. Можно создать условия, при которых расширение происходит при постоянном давлении (создаваемом, например, собственным весом поршня); такой процесс называется *изобарическим*. В этом случае также оба слагаемых в правой части (3) (тепло и работа) отличны от нуля.

Если же процесс теплообмена происходит неравновесным образом, или же происходят дополнительные изменения состояния системы, влекущие за собой изменение энтропии, то имеет место неравенство

$$dQ < TdS \quad (8)$$

7 Чтобы заставить систему совершать механическую работу за счет тепловой энергии необходимо осуществить циклическое изменение её состояния так, чтобы не происходило необратимого увеличения энтропии, и система возвращалась бы в исходное состояние в конце каждого цикла. Назовем коэффициентом полезного действия (КПД) отношение совершенной механической работы к количеству тепла, полученного от нагревателя. Можно получить, что максимальный КПД возникает, если цикл состоит из последовательности двух изотерм и двух адиабат, как показано на рис.2. На участке  $1 \rightarrow 2$  происходит изотермическое нагревание рабочего тела при его контакте с нагревателем, находящимся при температуре  $T_2$ . Приобретаемая энергия (предполагается, что процесс носит квазиравновесный характер) будет равна  $\delta E_2 = T_2 \delta S_2$ , где  $\delta S_2$  — увеличение энтропии тела. На участке  $2 \rightarrow 3$  тело адиабатически расширяется, совершая механическую работу, при этом тело охлаждается до температуры  $T_1$ . Участок  $3 \rightarrow 4$  отвечает контакту с холодильником, находящимся при температуре  $T_1$ , происходит изотермическое сжатие. Наконец, возвращение в исходное состояние (участок  $4 \rightarrow 1$ ) снова происходит адиабатически. Энергия, переданная холодильнику, равна  $\delta E_1 = T_1 \delta S_2$ , поскольку энтропия  $\delta S_2$ , приобретаемая при нагревании, должна уменьшиться на такую же величину, чтобы полное изменение энтропии равнялось нулю (на двух других участках цикла изменения энтропии не происходит). Производимая телом механическая работа равна разности  $\delta E_2 - \delta E_1 = (T_2 - T_1) \delta S_2$ , при этом расходуемая тепловая энергия нагревателя есть  $\delta E_2$  (тепло, передаваемое холодильнику, является неизбежной потерей). В результате для КПД цикла Карно находим

$$\eta_K = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Эта величина является предельной для любой реальной тепловой машины, в которой процесс не удается осуществить строго обратимым образом и имеется дополнительное возрастание энтропии. Рассмотрим круговой процесс более общего типа, обозначая через  $T_2$  максимальную температуру нагревателя, а через  $T_1$  — минимальную температуру холодильника, которые более не предполагаются постоянными в ходе процесса. Интегрируя неравенство (8) вдоль замкнутого цикла, получаем неравенство Клазиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

где строгое равенство отвечает обратимому процессу. Тогда при нагревании будем иметь

$$\int \frac{dQ}{T} \geq \frac{1}{T_2} \int dQ = \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

, а при охлаждении

$$\int \frac{dQ}{T} \leq \frac{1}{T_1} \int dQ = \frac{\delta Q_1}{T_1}$$

. В результате из неравенства Клазиуса находим

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_1}{T_1} \leq 0$$

, и, следовательно, КПД равен

$$\eta = \frac{\delta Q_2 - \delta Q_1}{\delta Q_2} \leq \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Точное равенство осуществляется только для обратимого процесса, причем такого, что температура холодильника  $T_1$  постоянна, т.е. для цикла Карно.

Покажем, что работа, совершаемая телом при изотермическом расширении, равна изменению его свободной энергии

$$F = E - TS. \quad (9)$$

Действительно, дифференцируя (9) и учитывая (3), находим

$$dF = -S dT - P dV, \quad (10)$$

откуда и следует сказанное. Свободная энергия  $F$ , как и внутренняя энергия  $E$ , является функцией состояния, и в термодинамические соотношения входит её полный дифференциал. Заметим, что математически эта величина связана с  $E$  преобразованием Лежандра по переменным  $T, S$ . Из формулы (10) находим следующее представление для энтропии и давления:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (11)$$

Преобразование Лежандра внутренней энергии по переменным  $P, V$  приводит к *тепловой функции*  $W$ :

$$W = E + PV. \quad (12)$$

Для дифференциала этой величины, используя (3), находим

$$dW = T dS + V dP. \quad (13)$$

Таким образом, изменение тепловой функции представляет собой количество тепла, передаваемого телу изобарически.

Наконец, аналогичное преобразование свободной энергии (9) приводит к так называемому *термодинамическому потенциалу*  $\Phi$  (иногда называемому свободной энергией Гиббса, в отличие от свободной энергии Гельмгольца  $F$ ):

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV. \quad (14)$$

Дифференциал её равен

$$d\Phi = -S dT + V dP. \quad (15)$$

Особое значение этой величины в том, что она зависит от дифференциалов *неаддитивных* величин: температуры и давления. Мы называем *аддитивными* те величины, которые при разбиении тела на части представляют собой сумму соответствующих величин для отдельных частей. Такими величинами являются энтропия, внутренняя энергия и объем. Температура и давление одинаковы по всему телу (находящемуся в тепловом равновесии), и, следовательно, неаддитивны.

Особая роль  $\Phi$  становится ясной, если число частиц в системе  $N$  является переменным. Тогда в выражения для дифференциалов термодинамических потенциалов  $E, F, W, \Phi$  должны быть добавлены члены, пропорциональные  $dN$ . При этом добавление такого члена в  $E$  влечёт за собой появление точно таких же членов для всех остальных потенциалов, поскольку преобразования Лежандра производятся по другим переменным. Итак, для системы с переменным числом частиц будем иметь

$$\begin{aligned} dE &= T dS - P dV + \mu dN, \\ dF &= -S dT - P dV + \mu dN, \\ dW &= T dS + V dP + \mu dN, \\ d\Phi &= -S dT + V dP + \mu dN, \end{aligned} \quad (16)$$

где *химический потенциал*  $\mu$  определяет изменение внутренней энергии (при постоянных  $S, V$ ) при добавлении ещё одной частицы, или изменение свободной энергии, если добавление частицы происходит при постоянных  $T$  и  $V$  и т. д.:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (17)$$

В этой цепочке последнее представление особенно полезно, поскольку  $T$  и  $P$  — величины неаддитивные, и поэтому  $\Phi$  может зависеть от  $N$  только линейно; иначе говоря

$$\Phi = \mu N. \quad (18)$$

Таким образом, химический потенциал фактически является потенциалом  $\Phi$ , отнесенным к одной частице.

Для дальнейшего нам понадобится ещё один термодинамический потенциал, который получается, если провести преобразование Лежандра во второй строчке в (16) по переменным  $\mu, N$ :

$$\Omega = F - \mu N, \quad d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (19)$$



Если учесть соотношения  $\Phi = \mu N$  и  $\Phi = F + PV$ , то получим

$$\Omega = -PV, \quad (20)$$

т. е. новый потенциал не является независимой величиной и равен произведению давления на объем, взятому с обратным знаком. Его введение, однако, позволит выразить число частиц как частную производную:

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (21)$$

Количество тепла, которое необходимо затратить на нагревание тела на единицу температуры, называется *теплоёмкостью*. Из сказанного ясно, что теплоёмкость зависит от способа осуществления нагревания. Если тело удерживается при постоянном объеме, то из (3) получаем *теплоёмкость при постоянном объеме*

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (22)$$

Если нагревание происходит при постоянном давлении, то будем иметь

$$C_P = \left( \frac{\partial W}{\partial T} \right)_P, \quad (23)$$

откуда становится ясен физический смысл тепловой функции. Можно показать, что  $C_P > C_V$ .

Итак, первое начало термодинамики, представляющее собой термодинамическую форму закона сохранения энергии, наряду с законом возрастания энтропии (второе начало), позволяет понять суть основных тепловых процессов. Существует ещё *третье начало*, иначе известное как *теорема Нерста*. Суть его в утверждении, что энтропия макроскопического тела должна стремиться к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Действительно, в силу принципов квантовой теории при абсолютном нуле температуры все части системы должны приходить в основное состояние, статистический вес которого равен единице. Отсюда можно показать, что теплоёмкости  $C_V$  и  $C_P$  стремятся к нулю при  $T \rightarrow 0$ :

$$C = T \frac{dS}{dT} = \frac{dS}{d \ln T}. \quad (24)$$

## § 31. Каноническое распределение Гиббса

Как было замечено в § 29, статистическая независимость подсистем находящихся в термодинамическом равновесии, означает, что логарифм диагональных элементов матрицы плотности в энергетическом представлении является линейной функцией энергии:

$$\ln w_n = \beta(F - E_n). \quad (1)$$

Здесь величина  $F$  необходима для правильной нормировки вероятности:

$$\sum_n w_n = 1 = e^{\beta F} \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (2)$$

а множитель  $\beta$ , как нетрудно показать, совпадает с обратной температурой. Действительно, выражение для энтропии (29.3) принимает вид

$$S = - \sum_n \beta(F - E_n) e^{\beta(F - E_n)} = -\beta F + \beta \langle E \rangle = \beta(E - F), \quad (3)$$

где среднее значение  $\langle E \rangle$  обозначено как внутренняя энергия  $E$ . Поскольку  $dS/dE = 1/T$ , ясно, что  $\beta = 1/T$ . Сопоставим теперь (3) с (30.9). Легко видеть, что введенная из соображений нормировки величина  $F$  есть не что иное, как свободная энергия системы.

Итак, в термодинамически равновесном состоянии при температуре  $T$  вероятность квантового состояния с энергией  $E_n$  определяется формулой

$$w_n = e^{\frac{F - E_n}{T}}, \quad (4)$$

где  $F$  — свободная энергия (*распределение Гиббса* или *каноническое распределение*). Удобно ввести новую величину, называемую *статистической суммой*

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}. \quad (5)$$

Тогда из нормировочного условия (2) получаем свободную энергию в виде

$$F = -T \ln Z. \quad (6)$$

Соотношение (6) осуществляет связь между квантовой статистикой и термодинамикой: после того, как свободная энергия найдена, другие термодинамические величины могут быть рассчитаны по формулам предыдущего раздела. Каноническая матрица плотности может быть записана и в более общем операторном виде, не связанном с энергетическим представлением:

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{F - \hat{H}}{T}}. \quad (7)$$

Статистическая сумма представляет собой след ненормированной матрицы плотности

$$Z = \text{Tr} e^{-\frac{\hat{H}}{T}}. \quad (8)$$

С помощью (7) можно получить матрицу плотности в любом интересующем нас представлении. Например, гамильтониан для  $N$  невзаимодействующих точечных частиц есть

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \Delta_k. \quad (9)$$

Матрица плотности в координатном представлении будет иметь вид

$$\rho_T(x, x') = \langle x' | e^{-\frac{F - \hat{H}}{T}} | x \rangle = \left[ \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{ip_1(x'_1 - x_1)/\hbar - p_1^2/2mT} dp_1 \right]^{3N} e^{-\frac{F}{T}}, \quad (10)$$

где учтено, что

$$\langle p | x \rangle = \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-i(p_i x_i)/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \quad (11)$$

(здесь индекс  $i = 1, \dots, 3N$  нумерует координаты в конфигурационном пространстве  $N$  частиц). Вычисление интеграла даёт

$$\rho_T(x, x') = e^{-\frac{F}{T}} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{mT}{2\hbar^2}(x_i - x'_i)^2}. \quad (12)$$

При  $T \rightarrow \infty$  матрица плотности переходит в произведение  $\delta$ -функций. Используя представление  $\delta$ -функции в виде

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}, \quad (13)$$

находим

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (\rho_T(x, x') e^{-\frac{F}{T}}) = \prod_{i=1}^{3N} \delta(x_i - x'_i). \quad (14)$$

Можно получить выражение (12) и иначе, воспользовавшись уравнением для *ненормированной* матрицы плотности

$$\tilde{\rho} = e^{-\frac{\hat{H}}{T}}. \quad (15)$$

В случае гамильтониана вида (9) получим в координатном представлении произведение

$$\tilde{\rho}(x, x') = \prod_{i=1}^{3N} \tilde{\rho}_i(x_i, x'_i), \quad (16)$$

где одночастичные величины  $\tilde{\rho}(x_i, x'_i)$  удовлетворяют уравнению (суммирования нет):

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_i}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \tilde{\rho}_i}{\partial x_i^2}, \quad (17)$$

и  $\beta = 1/T$ . Это уравнение аналогично уравнению Шрёдингера с заменой  $t \rightarrow -i\hbar\beta$ . При  $\beta \rightarrow 0$  оператор  $\tilde{\rho}$  становится единичным, поэтому будем искать решение уравнения (16) с «начальным» условием

$$\tilde{\rho}_i(\beta = 0) = \delta(x_i - x'_i). \quad (18)$$

В результате находим

$$\tilde{\rho}_i(x, x'; \beta) = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{1/2} e^{-\frac{m(x_i - x'_i)^2}{2\hbar^2\beta}}, \quad (19)$$

что возвращает нас к формуле (12).

В этом примере матрица плотности системы  $N$  частиц факторизуется в произведение одночастичных матриц, что является следствием отсутствия взаимодействия между частицами. Поэтому можно говорить о тепловом распределении и для отдельной частицы. Разумеется, установление термодинамического равновесия подразумевает, что фактически система состоит из большого числа частиц. Альтернативный вывод распределения Гиббса состоит в рассмотрении физической системы как части полной системы, включающей *термостат*. Термостат предполагается достаточно большой равновесной системой, такой что рассматриваемая физическая система представляет собой лишь малую часть полной системы. Все микроскопические конфигурации полной системы, имеющей фиксированную энергию  $E_{\text{tot}}$ , считаются равновероятными (микроканоническое распределение). Тогда вероятность того, что физическая система находится в квантовом состоянии с энергией  $E_n$ , будет определяться числом конфигураций  $\Delta\Gamma_{\text{tan}}$  термостата, на долю которого приходится энергия  $E_{\text{term}} = E_{\text{tot}} - E_n$ . Поскольку  $\Delta\Gamma_{\text{tan}} = \exp S_{\text{term}}(E_{\text{term}})$ , то, предполагая, что  $E_n \ll E_{\text{tot}}$  и производя разложение

$$S_{\text{term}}(E_{\text{term}}) = S_{\text{term}}(E_{\text{tot}}) - E_n \frac{dS_{\text{term}}}{dE}, \quad (20)$$

находим, что  $w_n \sim \exp(-E_n/T)$ , где  $T^{-1} = dS_{\text{term}}/dE$ . Добавляя нормировочный фактор  $\exp(F/T)$ , получаем распределение Гиббса (4). Таким образом, статистическая система, находящаяся в термодинамическом равновесии, может рассматриваться, как система в термостате.

В качестве второго примера рассмотрим гармонический осциллятор в термостате (фактически, речь идет о системе большого числа не взаимодействующих осцилляторов). Поскольку спектр энергий  $\epsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ , для диагональных элементов ненормированной матрицы получаем

$$\tilde{\rho}(x, x) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+1/2)} \psi_n^2(x), \quad (21)$$

где  $\psi_n$  — нормированная волновая функция одномерного гармонического осциллятора. Удобно перейти к дифференциальному уравнению для  $\tilde{\rho}$ , рассматривая действие операторов рождения и уничтожения

$$\begin{aligned} a\tilde{\rho} &= \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{T}} (2\sqrt{n}\psi_{n-1}\psi_n - x\psi_n^2), \\ a^+\tilde{\rho} &= \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{T}} (2\sqrt{n+1}\psi_{n+1}\psi_n - x\psi_n^2). \end{aligned} \quad (22)$$

Используя переобозначение индекса суммирования для суммы и разности этих выражений, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dx} = -2\lambda x\tilde{\rho}, \quad \lambda = \frac{\omega}{\hbar} \text{th} \frac{\hbar\omega}{2T}, \quad (23)$$

решение которого имеет вид

$$\tilde{\rho} = C e^{-\lambda x^2}. \quad (24)$$

Определяя постоянную из условия нормировки, получаем диагональную часть нормировочной матрицы плотности

$$\rho(x, x) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} e^{-\lambda x^2}. \quad (25)$$

В случае высоких температур  $\hbar\omega \ll T$ ,  $\lambda \approx \frac{\omega^2}{2T}$ , и мы получаем

$$\rho(x, x) = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}} e^{-\frac{\omega^2 x^2}{2T}}, \quad (26)$$

где в показателе экспоненты стоит отношение потенциальной энергии к температуре. Это распределение не содержит постоянной Планка и, по существу, является классическим. В существенно квантовом случае  $\hbar\omega \gg T$  формула (25) переходит в

$$\rho(x, x) = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{\omega x^2}{\hbar}}, \quad (27)$$

при этом колебания осциллятора практически не возбуждены.

В классическом пределе статистическая сумма может вычисляться с помощью квазиклассических представлений. Согласно формуле Бора-Зоммерфельда, одномерная система имеет по одному квантовому состоянию на «клетку» фазового пространства  $2\pi\hbar$ . Полное число квантовых состояний, приходящихся на элемент объема  $\Delta\gamma = \prod_{i=1}^{\nu} \Delta p_i \Delta q_i$  в фазовом пространстве будет равно

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta\gamma}{(2\pi\hbar)^{\nu}}. \quad (28)$$

При интегрировании по фазовому пространству  $N$  одинаковых частиц (атомов, молекул), необходимо учесть, что перестановка двух частиц не порождает новой конфигурации (в квантовой теории это учитывается автоматически в силу симметрии или антисимметрии волновой функции относительно перестановок). Поэтому при вычислении статсуммы интеграл по фазовому пространству необходимо разделить на  $N!$ . Итак, в классическом пределе будем иметь

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E(p, q)}{T}} dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N. \quad (29)$$

## § 32. Большое каноническое распределение

При выводе распределения Гиббса предполагалось, что матрица плотности незамкнутой системы зависит только от энергии. В частности, число частиц в ней предполагалось фиксированным. Между тем, как правило, число частиц в рассматриваемой системе также может *флуктуировать* за счёт обмена частицами с термостатом. Если исходить из принципа равных вероятностей макроскопических состояний системы и термостата вместе, то вероятность того, что система находится в состоянии с  $N$  частицами и полной энергией  $E_{nN}$ , будет пропорциональна числу конфигураций термостата с энергией  $E_{\text{term}} = E_{\text{tot}} - E_{nN}$  и числом частиц  $N_{\text{term}} = N_{\text{tot}} - N$ , равному

$$\Delta\Gamma_{\text{tot}} = e^{S_{\text{term}}(E_{\text{tot}} - E_{nN}, N_{\text{tot}} - N)} = \text{const} e^{-E_{nN} \frac{\partial S_{\text{term}}}{\partial E} - N \frac{\partial S_{\text{term}}}{\partial N}}, \quad (1)$$

где при переходе ко второму равенству сделано предположение, что  $E_{nN} \ll E_{\text{tot}}$ ,  $N \ll N_{\text{tot}}$ . Заметим, что

$$\frac{\partial S}{\partial E} = T^{-1}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (2)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, а  $T$  — температура, одинаковые для термостата и выделенной системы. Это следует из первого соотношения в (30.16), представимого в виде

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN). \quad (3)$$

В результате получаем вероятность микросостояния системы с энергией  $E_{nN}$  и числом частиц  $N$  в виде

$$w_{nN} = C e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}}, \quad (4)$$

где  $C$  — нормировочная постоянная, определяемая условием

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = 1 = C \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}. \quad (5)$$

Распределение (4) называется *большим каноническим распределением*. Обозначая уровни энергии как  $E_{nN}$ , мы хотим отметить зависимость спектра гамильтониана от числа частиц. Суммирование в (5) сначала выполняется по всем квантовым состояниям при заданном  $N$ , и далее по всем  $N$ . Еще раз напомним, что только для стационарной матрицы плотности возможна интерпретация диагональных элементов как (статистической) вероятности реализации квантового состояния системы.

Энтропия физической системы или *тела* теперь может быть вычислена по формуле (29.3):

$$S = - \sum_N \sum_n w_{nN} \ln w_{nN} = - \ln C - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + \frac{\langle E \rangle}{T}, \quad (6)$$

где средние значения числа частиц и энергии равны

$$\langle N \rangle = \sum_N \sum_n N w_{nN}; \quad \langle E \rangle = \sum_N \sum_n E_{nN} w_{nN}. \quad (7)$$

Эти величины следует отождествить с термодинамическими величинами: числом частиц и внутренней энергией тела. Опуская символы средних значений в термодинамических соотношениях, оперирующих только с такими средними, из (6) находим

$$T \ln C = E - \mu N - TS = F - \mu N = \Omega, \quad (8)$$

откуда следует, что нормировочная постоянная в большом каноническом распределении выражается через потенциал  $\Omega$ , так что вместо (4) можем записать

$$w_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}}. \quad (9)$$

По аналогии со статсуммой (31.5), введённой для распределения Гиббса, можно определить *большую* статсумму

$$\mathbb{Z} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}, \quad (10)$$

которая связана с  $\Omega$  соотношением

$$\Omega = -T \ln \mathbb{Z}. \quad (11)$$

В квазистатистическом пределе вычисление  $\mathbb{Z}$  сводится к интегрированию по фазовому пространству согласно (31.29), и последующему суммированию по  $N$ .

Рассмотрим *идеальный газ* — систему невзаимодействующих между собой частиц. Отсутствие взаимодействия следует понимать как возможность представления полного гамильтониана в матрице плотности в виде суммы одночастичных гамильтонианов. Однако сам факт применения равновесного канонического распределения означает, что частицы могут обмениваться энергией при столкновении, что и приводит к установлению термодинамического равновесия. Поэтому при рассмотрении процесса установления теплового равновесия взаимодействием частиц пренебречь было бы нельзя. Но, ограничиваясь описанием равновесного газа при заданной температуре, можно полностью пренебречь взаимодействием, если газ достаточно разрежен.

Для идеального газа можно говорить об одночастичных состояниях  $k$  отдельной частицы (молекулы) с энергией  $\epsilon_k$ , и *числах заполнения*  $n_k$ , т. е. количестве частиц в состоянии  $k$ . Очевидно, для газа в целом

$$N = \sum_k n_k, \quad E = \sum_k \epsilon_k n_k. \quad (12)$$

Будем рассматривать частицы, находящиеся в состоянии  $k$  как незамкнутую подсистему с переменным числом частиц, и применим к ней большое каноническое распределение. Тогда вместо (10) будем иметь

$$w_{nk} = e^{\frac{\Omega_k + (\mu - \epsilon_k) n_k}{T}}, \quad (13)$$

где  $\Omega_k$  — потенциал  $\Omega$  для данной подсистемы. Для получения термодинамических величин газа в целом нужно просуммировать  $\Omega_k$  по всем квантовым состояниям частиц

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = - \sum_k T \ln \mathbb{Z}_k, \quad (14)$$

где парциальная статсумма равна

$$\mathbb{Z}_k = \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k)n_k}{T}}. \quad (15)$$

Микроскопическое число частиц  $n_k$  в состоянии  $k$  флуктуирует около среднего значения чисел заполнения

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n_k} n_k e^{\frac{\Omega_k + (\mu - \epsilon_k)n_k}{T}}. \quad (16)$$

При этом полное число частиц газа, находящегося в замкнутом объеме, может быть фиксированным:

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle. \quad (17)$$

В других случаях полное число частиц также является переменной величиной, тогда вместо (17) необходимо задать иное физическое условие.

Аналогично тому, как было установлено постоянство температуры и давления в термодинамически равновесной системе, можно убедиться в постоянстве химического потенциала по всему объему системы. Для этого достаточно представить энтропию с помощью (6)

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = \frac{\mu N - E - PV}{T}, \quad (18)$$

где в правой части стоят термодинамические (средние) величины  $N$  и  $E$ . Максимальность энтропии системы, разбитой на две подсистемы с числом частиц  $N_1$  и  $N_2$  приводит к равенству

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}, \quad (19)$$

откуда в силу равенства  $T_1 = T_2$  следует  $\mu_1 = \mu_2$ .

### § 33. Статистики Ферми, Бозе и Больцмана

Если частицы идеального газа являются *фермионами*, т. е. имеют полуцелый спин, то, согласно принципу Паули, микроскопические числа заполнения  $n_k$  могут принимать лишь два значения:  $n_k = 0, 1$ . (Здесь и далее символом « $k$ » обозначаются квантовые состояния с учётом проекции спина.) Поэтому в сумме (14) отличны от нуля лишь два слагаемых

$$\mathbb{Z}_k = 1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}, \quad (1)$$

и, соответственно,

$$\Omega_k = -T \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (2)$$

Средние числа заполнения могут быть вычислены непосредственно, либо найдены дифференцированием  $\Omega_k$  по химическому потенциалу

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n_k} n_k e^{\frac{\Omega_k + (\mu - \epsilon_k)n_k}{T}} = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}. \quad (3)$$

Формула (3) носит название *распределения Ферми*. Если идеальный Ферми-газ находится в замкнутом объеме, то сумма величины (3) по всем квантовым состояниям должна равняться полному числу частиц

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}. \quad (4)$$

Это соотношение определяет химический потенциал как функцию температуры и числа частиц. Термодинамические величины всего газа в целом получаются суммированием по одночастичным состояниям

$$E = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}, \quad (5)$$

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -\sum_k T \ln \left( 1 + e^{(\epsilon_k - \mu)/T} \right). \quad (6)$$

Для частиц целого спина — бозонов — микроскопические числа заполнения могут быть любыми, поэтому  $Z_k$  представляет собой сумму геометрической прогрессии

$$Z_k = \sum_{n_k=1}^{\infty} e^{\frac{(\mu - \epsilon_k)n_k}{T}} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/T}}. \quad (7)$$

Теперь вместо (2) получаем

$$\Omega_k = T \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right), \quad (8)$$

оттуда среднее значение чисел заполнения равно

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} - 1} \quad (9)$$

(распределение Бозе). Заметим, что для сходимости ряда (7) при всех  $\epsilon_k \geq 0$  необходимо, чтобы  $\mu < 0$ . Мы увидим далее, что случай  $\mu = 0, \epsilon = 0$  также является допустимым, но требует особого рассмотрения. Химический потенциал Бозе-газа в случае фиксированного полного числа частиц газа определяется из условия

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} - 1}. \quad (10)$$

Термодинамический потенциал  $\Omega$  всего газа в целом получается суммированием  $\Omega_k$  по квантовым состояниям:

$$\Omega = \sum_k T \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (11)$$

Различие в поведении Ферми и Бозе-газа отчётливо проявляется при низких температурах; мы вернемся к этому вопросу ниже. При высоких температурах, напротив, различие между двумя статистиками стирается. С увеличением температуры заполняются все более высокие уровни энергии и, в конце концов, в каждом состоянии  $k$  в среднем окажется значительно меньше одной частицы,  $\langle n_k \rangle \ll 1$ . Это соответствует условию

$$e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \ll 1, \quad (12)$$

при котором различие между выражениями (3) и (9) стирается и можно положить

$$\langle n_k \rangle = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}. \quad (13)$$

Распределение (13) называется *распределением Больцмана*. Оно соответствует близкой к единице вероятности отсутствия частиц в  $k$ -м состоянии

$$W_0 = e^{\frac{\Omega_k}{T}} \simeq 1, \quad (14)$$

и малой вероятности одночастичного заполнения

$$W_1 = W_0 e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \simeq e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{T}}, \quad (15)$$

всеми остальными вероятностями можно пренебречь. Условие (12) означает, что для больцмановского газа  $\mu < 0$ , причём  $|\mu| \gg T$ .

Получим химический потенциал атомного или молекулярного идеального газа. Энергия одночастичного состояния имеет вид

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_i, \quad (16)$$

где  $\epsilon_i$  — внутренние энергетические уровни атомов или молекул, вырожденные с кратностью  $g_i$ . Вычислим статсумму для распределения Гиббса, описывая поступательное движение атомов квазиклассически:

$$\mathbb{Z} = \frac{1}{N!} \left( \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{p^2}{2mT}} \mathbb{Z}_{\text{вн}} \right)^N, \quad (17)$$

где  $\mathbb{Z}_{\text{вн}}$  — статсумма по внутренним состояниям:

$$Z_{\text{вн}} = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{T}}. \quad (18)$$

Интегрирование по пространственным переменным даёт объем  $V$ , занимаемый газом, а в результате интегрирования по импульсам находим

$$\mathbb{Z} = \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z_{\text{вн}} V \right]^N. \quad (19)$$

Статсумма по внутренним состояниям зависит от природы частиц газа. Если газ состоит из атомов и рассматриваются температуры, при которых подавляющая их часть находится в основном состоянии, то

$$\mathbb{Z}_{\text{вн}} \approx g_0 e^{-\epsilon_0/T}, \quad (20)$$

где  $g_0$  — кратность вырождения основного состояния (например, если спин атома равен  $S$ , то  $g_0 = 2S+1$ ). При более высоких температурах необходимо учитывать возбуждения; при этом в случае атомов речь идет о суммировании по электронным состояниям, а в случае молекул ещё и по колебательным и вращательным степеням свободы.

Поскольку  $N \gg 1$ , для  $N!$  можно воспользоваться формулой Стирлинга,

$$\ln N! \simeq N \ln \frac{N}{e}, \quad (21)$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов. В результате находим свободную энергию газа

$$F|_{N \rightarrow \infty} = -T \ln Z = -NT \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \mathbb{Z}_{\text{вн}} \right\}. \quad (22)$$

Дифференцирование по объему даёт давление газа

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}, \quad (23)$$

откуда получаем уравнение состояния Менделеева–Клапейрона

$$PV = NT. \quad (24)$$

Чтобы вычислить химический потенциал, воспользуемся формулами

$$N\mu = \Phi = F + PV = F + NT, \quad (25)$$

откуда находим

$$\mu = T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} Z_{\text{вн}} \right]. \quad (26)$$

Для применимости статистики Больцмана выражение под знаком логарифма должно быть мало. Поскольку  $\mathbb{Z}_{\text{вн}} \geq 1$ , достаточным условием является малость плотности газа:

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(mT)^{3/2}}{\hbar^3}. \quad (27)$$

Здесь  $\sqrt{mT}$  — характерное значение импульса частиц газа, поэтому фазовый объем, занимаемый частицами есть  $V(mT)^{3/2}$ . Соотношение (27) означает, что число квантовых состояний, приходящихся на этот фазовый объем, существенно больше числа частиц.

Получим также уравнение состояния для квантовых газов, подчиняющихся статистике Бозе или Ферми. Поскольку, как было показано в § 32, потенциал  $\Omega$  равен произведению давления на объем, взятому с обратным знаком, то наиболее прямым способом получения уравнения состояния является вычисление полного потенциала  $\Omega$ :

$$PV = -\Omega = -\sum_k \Omega_k. \quad (28)$$



Будем рассматривать газы элементарных частиц, для которых суммирование по внутренним состояниям сводится к умножению статсумм на число спиновых состояний:  $Z_{\text{вн}} = g_s$ , где  $g_s = 2s + 1$  для частиц ненулевой массы и  $g_s = 2$  для частиц массы нуль. Суммирование по поступательным степеням свободы по-прежнему будем производить квазиклассически:

$$\sum_k = g_s \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p}. \quad (29)$$

Подставляя выражения (2) и (8) в (28), находим

$$\frac{PV}{T} = \pm \frac{V g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \ln \left( 1 \pm e^{(\mu - \frac{p^2}{2m})/T} \right) 4\pi p^2 dp, \quad (30)$$

где мы перешли к сферическим координатам в импульсном пространстве и проинтегрировали по углам. Здесь верхний знак соответствует статистике Ферми, нижний — Бозе. Обозначив  $x^2 = p^2/2mT$  и проинтегрировав по частям, получаем

$$\frac{PV}{T} = \pm \frac{V g_s}{2\pi^2 \hbar^3} (2mT)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{-\mu/T + x^2} \pm 1}. \quad (31)$$

В это уравнение входит химический потенциал  $\mu$ , который должен быть найден независимо. Другое полезное представление уравнения состояния получается, если вычислить внутреннюю энергию газа:

$$E = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle = \frac{V g_s}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{p^2}{2m} \frac{d\mathbf{p}}{\exp\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{\mu}{T}\right) \pm 1} = \frac{TV g_s}{2\pi^2 \hbar^3} (2mT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{-\mu/T + x^2} \pm 1}. \quad (32)$$

Сравнивая с (31), получаем

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (33)$$

Это соотношение справедливо и в предельном случае статистики Больцмана, когда уравнение состояния имеет вид (24). Таким образом, внутренняя энергия больцмановского газа, обусловленная только поступательными степенями свободы, равна

$$E = \frac{3}{2} NT, \quad (34)$$

а теплоёмкость при постоянном объеме есть

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N. \quad (35)$$

(Нетрудно также построить тепловую функцию:  $W = E + PV = \frac{5}{2} NT$ , откуда для теплоёмкости при постоянном давлении получим  $C_P = \frac{5}{2} N$ .)

Дальнейшее преобразование выражения (31) проведем в приближении, когда отклонение распределения от больцмановского мало. Для этого разлагаем подинтегральное выражение по степеням  $e^{x^2 - \mu/T}$  и вычисляем явно интегралы по  $x$ . Основной член даёт потенциал  $\Omega$  для больцмановского газа, а поправочный член имеет различный знак для Ферми (−) и Бозе (+) статистики:

$$\Omega = \Omega_B \mp \frac{g_s VT (2mT)^{3/2}}{16\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\frac{2\mu}{T}}. \quad (36)$$

В этом выражении химический потенциал  $\mu$  следует брать в больцмановском приближении (26), в котором он был получен ранее с помощью распределения Гиббса. Приведем альтернативный вывод, исходя из большого канонического распределения. Как отмечалось ранее,  $\mu$  в этом случае определяется из нормировочного соотношения для полного числа частиц:

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k e^{(\mu - \frac{p^2}{2m})/T} = e^{\mu/T} \frac{V g_s}{2\pi^2 \hbar^3} (2mT)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx. \quad (37)$$

Вычислив интеграл (он равен  $\sqrt{\pi}/4$ ), получаем снова выражение (26). Потенциал  $\Omega_B$  может быть найден непосредственным интегрированием, либо из сопоставления с формулами (33,34):  $\Omega_B = -NT$ . В результате из равенства  $\Omega = -PV$  получаем уравнение состояния бoльцмановского газа с квантовыми поправками

$$P = \frac{NT}{V} \left( 1 \pm \frac{N\hbar^3}{2g_s V (mT)^{3/2}} \right), \quad (38)$$

где верхний знак отвечает статистике Ферми, а нижний — статистике Бозе. Таким образом, давление Ферми - газа несколько выше, чем бoльцмановского газа. Это является прямым следствием принципа Паули: если объем фазового пространства уменьшается, то часть частиц будет переходить в состояния с большей энергией и, следовательно, с большими значениями импульса, это ведет к дополнительному росту давления при сжатии газа. Для Бозе - газа нет запрета на заполнение любых энергетических состояний, поэтому сопротивляемость сжатию меньше, чем в бoльцмановском случае, занимающем, в некотором смысле, промежуточное положение. Заметим, что поправочный член в (38) представляет собой (по порядку величины) отношение числа частиц к числу клеток в фазовом пространстве, соответствующих различным квантовым состояниям. Применимость сделанного приближения означает, что этот член мал, т. е. клетки заполнены неплотно.

### § 34. Вырожденный Ферми - газ

С понижением температуры частицы Ферми - газа все более плотно заселяют низколежащие энергетические уровни, и в конце концов газ оказывается в *вырожденном* состоянии, когда полностью заполнены все клетки фазового пространства соответствующие энергии меньше *граничной энергии Ферми*  $\epsilon_F$ . В случае нерелятивистских скоростей частиц газа можно записать

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}. \quad (1)$$

где  $p_F$  — *импульс Ферми*, определяемый из условия равенства полного числа частиц числу квантовых состояний в фазовом объеме  $p < p_F$

$$N = \frac{g_s V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{g_s p_F^3 V}{6\pi^2 \hbar^3}, \quad (2)$$

откуда находим

$$p_F = \left( \frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{1/3} \hbar. \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что граничная энергия Ферми совпадает с предельным значение химического потенциала  $\mu$  при низших температурах. Действительно, распределение Ферми при  $T \rightarrow 0$  имеет вид

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/T} + 1} \simeq \theta(\mu_0 - \epsilon_{\mathbf{p}}), \quad (4)$$

где  $\theta$  — функция Хевисайда, а  $\mu_0 = \mu (T = 0)$ . Таким образом, химический потенциал Ферми - газа при низших температурах положителен и стремится к граничной энергии Ферми  $\mu_0 = \epsilon_F$ . Фактически распределение по энергии близко к ступенчатому уже при температурах порядка самой энергии Ферми; соответствующая температура называется *температурой вырождения*. Температура вырождения

$$T_0 = \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{2/3} \quad (5)$$

зависит от плотности газа  $N/V$ , и может быть весьма велика. Так, для электронного газа в металлах  $T_0 \sim 10^5$  градусов, что заведомо превышает температуру плавления, поэтому в металлах электронный газ находится в вырожденном состоянии. Как правило, электронный газ сосуществует с системой положительно заряженных частиц (ионов кристаллической решетки, либо положительных зарядов в плазме), компенсирующих пространственный заряд. Энергия кулоновского взаимодействия между электронами, а также с положительными зарядами обратно пропорциональна среднему расстоянию между ними, т. е. это

величина порядка  $(N/V)^{1/3}$ . Поскольку характерная кинетическая энергия (5) пропорциональна квадрату этой величины, то с её увеличением, т. е. возрастанием плотности, относительный вклад кулоновского взаимодействия в энергию становится всё более малым. Таким образом, Ферми – газ с кулоновским взаимодействием с ростом плотности становится всё более идеальным.

Чтобы найти уравнение состояния нерелятивистского вырожденного Ферми – газа, можно воспользоваться соотношением (33.33). Внутренняя энергия при  $T \ll T_0$  газа получается интегрированием:

$$E = \frac{g_s V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \cdot p^2 dp = \frac{3\hbar^2}{10m} \left( \frac{6\pi^2}{g_s} \right)^{2/3} V \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (6)$$

Таким образом, уравнение состояния имеет вид

$$P = k \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}, \quad k = \left( \frac{6\pi^2}{g_s} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m}. \quad (7)$$

Отметим, что уравнение  $PV^{5/3} = \text{const}$  является также уравнением адиабаты больцмановского газа (адиабатическим называется процесс, происходящий без теплопередачи, при этом энтропия газа постоянна).

Выражение для энергии, полученное в пределе  $T \ll T_0$  не зависит от температуры. Можно показать, что тейлоровские разложения термодинамических потенциалов Ферми-газа при низких температурах не содержит линейных по  $T$  членов, откуда, в частности, следует, что теплоёмкость стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ . Для этого нужно вычислить интеграл

$$\Omega = -\frac{\sqrt{2}g_s V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} + 1} \quad (8)$$

более точно. Переходя к переменной  $z = (\epsilon - \mu)/T$ , перепишем интеграл в форме

$$\begin{aligned} T \int_{-\mu/T}^\infty \frac{(\mu + Tz)^{3/2}}{e^z + 1} dz &\equiv T \int_0^\infty \frac{(\mu + Tz)^{3/2}}{e^z + 1} dz + T \int_0^{\mu/T} \frac{(\mu - Tz)^{3/2}}{e^{-z} + 1} dz = \\ &= \frac{2}{5}\mu^{5/2} + T \int_0^\infty \frac{[(\mu + Tz)^{3/2} - (\mu - Tz)^{3/2}]}{e^z + 1} dz, \end{aligned} \quad (9)$$

где при переходе к последней форме записи было использовано равенство  $(e^{-z} + 1)^{-1} = 1 - (e^z + 1)^{-1}$ , и верхний предел интегрирования  $\mu/T$  заменен на бесконечность, что эквивалентно пренебрежению экспоненциально малыми при  $T \rightarrow 0$  членами. Далее, разлагая подынтегральное выражение в ряд по  $T$ , с точностью до квадратичных по  $T$  членов получаем

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{g_s m^{3/2} \epsilon_F^{1/2} V T^2}{6\sqrt{2}\hbar^3}, \quad (10)$$

где в качестве  $\mu$  использовано предельное значение  $\mu = \epsilon_F$ , а через  $\Omega_0$  обозначен потенциал при  $T = 0$ . Отсюда находим энтропию Ферми-газа при низких температурах

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \left( \frac{\pi g_s}{6} \right)^{2/3} \frac{mT}{\hbar^2} N^{1/3} V^{2/3}. \quad (11)$$

При  $T = 0$  энтропия обращается в нуль в согласии с теоремой Нериста. Ввиду линейности энтропии по температуре, эта величина совпадает с теплоёмкостью

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = S, \quad (12)$$

она также обращается в нуль при  $T \rightarrow 0$ . При этом можно показать, что разность теплоёмкостей при постоянном объёме и постоянном давлении стремится к нулю ещё быстрее — пропорционально  $T^3$ .

Представляет интерес вычисление термодинамических величин для *релятивистского* вырожденного Ферми-газа. Энергия каждой частицы (включая энергию покоя) тогда равна  $\epsilon = c\sqrt{m^2 c^2 + p^2}$ , где  $c$  — скорость света. Повторение вычислений для этого случая приводит к формуле

$$-\frac{\Omega}{E} = \frac{PV}{E} = \frac{\lambda + (\text{sh } \lambda - 8 \text{ sh } \lambda/2)/3}{\text{sh } \lambda - \lambda}, \quad (13)$$

где

$$\operatorname{sh} \frac{\lambda}{4} = \frac{p_F}{mc} \quad (14)$$

и  $p_F$  даётся прежним выражением (3). В *ультрарелятивистском* случае  $p_F \gg mc$  приближенно имеем  $\epsilon = cp$  и функция от  $\lambda$  в правой части (13) стремится к  $1/3$ . Таким образом, для ультрарелятивистского Ферми-газа получаем соотношение

$$PV = \frac{1}{3}E \quad (15)$$

с коэффициентом в правой части, в два раза меньшим, чем в нерелятивистском случае. Здесь это соотношение было найдено в пределе  $T \rightarrow 0$ , однако вычисление, аналогичное проведенному в § 32, показывает, что оно справедливо при любой температуре. Такое соотношение между плотностью энергии и давлением характерно для тензора энергии – импульса безмассового поля (см. часть I): его след равен нулю. В частности, именно такое соотношение используется в теории горячей Вселенной при температурах, значительно превышающих энергию поля частиц.

Энергия вырожденного ультрарелятивистского Ферми-газа равна

$$E = \frac{g_S c V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^3 dp = \frac{3\hbar c}{4} \left( \frac{6\pi^2}{g_S} \right)^{1/3} N^{4/3} V^{-1/3}, \quad (16)$$

поэтому с помощью (15) находим уравнение состояния

$$PV^{4/3} = \text{const}. \quad (17)$$

Релятивистский вырожденный Ферми-газ оказывает, таким образом, меньшее сопротивление сжатию, чем нерелятивистский.

Это различие играет чрезвычайно важную роль в астрофизике. С ним связан механизм потери устойчивости белых карликов и нейтронных звезд, давление в которых создаётся вырожденным Ферми-газом электронов и нейтронов соответственно. Согласно существующим представлениям, при остывании звезды, израсходовавшей запас ядерного горючего, происходит её гравитационное сжатие до металлической плотности, когда основным фактором, препятствующим дальнейшему коллапсу, становится давление электронного газа. Пока электронный газ (находящийся в вырожденном состоянии) является нерелятивистским, его сопротивления сжатию по закону  $P \sim V^{-5/3}$  достаточно, чтобы создать равновесную конфигурацию звезды, которая и представляет собой белый карлик. Однако, если масса звезды превышает некоторое предельное значение — чандрасекаровский предел (порядка  $1.4 M_\odot$ ), то плотность звезды и средняя энергия электронов будут столь велики, что электронный газ уже нельзя считать нерелятивистским. В этом случае имеет место уравнение состояния (17), и сопротивление гравитационному сжатию уже не достаточно для удержания звезды в равновесном состоянии.

При гравитационном сжатии белого карлика становится энергетически выгодным обратный бета-распад, т. е. превращение протонов в нейтроны в результате реакции  $p + e = n + \nu_e$ , где символы  $p$ ,  $e$ ,  $n$ ,  $\nu_e$  обозначают протон, электрон, нейтрон и электронное нейтрино. В обычных условиях такая реакция энергетически запрещена, поскольку суммарная масса протона и электрона меньше массы нейтрона. Однако гравитационное притяжение делает её возможной: недостаток массы компенсируется увеличением по абсолютной величине отрицательного гравитационного потенциала. Поглощение электронов устраняет препятствие дальнейшему сжатию, которое будет происходить до тех пор, пока все вещество не превратится в нейтроны. Поскольку нейтроны также подчиняются статистике Ферми, то ситуация повторяется на уровне более тяжелых нейтронов. Нейтроны также оказываются в нерелятивистском вырожденном состоянии, если полная масса звезды не превышает некоторое критическое значение, оцениваемое в 2–3 массы Солнца. В результате возникают нейтронные звезды, давление в которых создаётся вырожденной нерелятивистской нейтронной жидкостью, и плотность которых имеет порядок плотности тяжелых атомных ядер. При значениях массы, превышающих критическую, нейтроны становятся релятивистскими, и равновесие невозможно. Гравитационный коллапс дальше не может сдерживаться никакими известными физическими механизмами, при этом должны образовываться черные дыры. Заметим, что типичный радиус нейтронной звезды (с массой порядка массы Солнца  $M_\odot$ ) составляет 10 км, что всего в три раза превышает её гравитационный радиус.

В заключение этого раздела дадим обоснование модели Томаса – Ферми, применявшейся в § 27 для описания многоэлектронных атомов. В этой модели принимается, что электроны, движущиеся в самосо-

гласованном центральном поле  $\varphi(r)$ , создаваемым ими самими, а также в поле ядра, образуют вырожденный Ферми-газ. Все состояния с кинетической энергией, меньшей потенциальной,

$$\frac{p^2}{2m} \leq |e\varphi|, \quad (18)$$

заполнены (это неравенство является условием удержания электронов в связанном состоянии), что соответствует полному числу электронов внутри сферы радиуса  $r$ , равному

$$4\pi \int_0^{p(r)} p^2 dp V(r) \cdot \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V(r)p^3(r)}{3\pi^2\hbar^3}, \quad (19)$$

где  $V(r) = 4\pi r^3/3$ ,  $p(r) = \sqrt{2m|e\varphi|}$ . Таким образом, плотность электронов в атоме оказывается равной

$$n(r) = (2m|e\varphi(r)|)^{3/2} (3\pi^2\hbar^3)^{-1}. \quad (20)$$

С другой стороны, потенциал  $\varphi(r)$  должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = \partial_r^2\varphi + \frac{2}{r}\partial_r\varphi = -4\pi en(r) \quad (21)$$

с граничным условием

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\varphi(r) = -Ze^2, \quad (22)$$

учитывающим присутствие ядра с зарядом  $|Ze|$ . В результате замены переменных получаем уравнение Томаса — Ферми (27.5).

## § 35. Бозе - газ при низких температурах

Идеальный газ, состоящий из частиц целого спина, с понижением температуры проявляет совершенно иные свойства. Если полное число частиц в рассматриваемом объёме фиксировано, то до тех пор, пока движение (нерелятивистских) частиц можно считать квазиклассическим, должно выполняться нормировочное соотношение

$$N = \frac{Vg_s}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp\left[\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)/T\right] - 1}. \quad (1)$$

Химический потенциал  $\mu$  Бозе-газа, как было замечено в § 32, не может быть положительным. Между тем, из соотношения (1) следует, что при уменьшении температуры функция  $\mu(T)$  растёт, и при некоторой конечной температуре  $T_0$  химический потенциал должен обратиться в нуль (рис. 1). При  $T < T_0$  нулевое значение  $\mu$  должно сохраняться, и таким образом формула (1) перестаёт быть справедливой. Вспомним, что соотношение (1) является квазиклассическим пределом общего нормировочного соотношения

Рис. 1. Химический потенциал Бозе-газа

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{\exp[(E_k - \mu)/T] - 1}, \quad (2)$$

где суммирование ведётся по всем квантовым состояниям. Замена суммирования интегрированием по импульсу  $p$  при  $T < T_0$  становится неправомерной, поскольку в основном состоянии с нулевой энергией может аккумулироваться большое число частиц, в то время как вклад этого состояния в интеграл (1) равен нулю. Если по-прежнему вклад состояний с ненулевыми значениями импульса определять по формуле (1) (что является хорошим приближением), то при  $T \leq T_0$  из (2) получим

$$N = N_0(T) + \frac{Vg_s}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2}{2mT}\right) - 1}. \quad (3)$$

Замена переменной интегрирования  $p = z\sqrt{2mT}$  приводит к соотношению

$$N = N_0 + AT^{3/2}, \quad (4)$$

где постоянная равна

$$A = \frac{Vg_s\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^{z^2} - 1}. \quad (5)$$

Температура Бозе-конденсации  $T_0$  определяется из условия

$$N_0(T_0) = 0, \quad (6)$$

означающего, что эффективное заполнение основного состояния ещё не началось. Поэтому из формулы (3) при  $T = T_0$  находим  $N = AT_0^{3/2}$  и следовательно

$$A = NT_0^{-3/2}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (4), получаем функцию  $N_0(T)$  при  $T \leq T_0$  в виде

$$N_0(T) = N \left( 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right). \quad (8)$$

Таким образом, при  $T < T_0$  происходит накопление частиц в основном состоянии с нулевой энергией, так что при абсолютном нуле температуры все частицы переходят в это состояние. Этот процесс называют Бозе-конденсацией.

Итак, мы нашли, что нормировочное соотношение (2) должно быть представлено при произвольных значениях  $T$  в форме

$$N = N \left( 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right) \theta(T_0 - T) + \frac{Vg_s}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{\exp \left[ \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right) / T \right] - 1}, \quad (9)$$

где  $\theta(T_0 - T)$  — функция Хевисайда. Из этого равенства обращение в нуль химического потенциала  $\mu$  при  $T \leq T_0$  следует автоматически.

Для вычисления термодинамических величин воспользуемся тем фактом, что частицы Бозе-конденсата не дают вклада во внутреннюю энергию, поэтому при всех  $T$  справедливо соотношение (33.32) (с нижним знаком). В частности, при  $T \leq T_0$  будем иметь

$$E = A_1 VT^{5/2}, \quad A_1 = \frac{g_s\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1}. \quad (10)$$

Дифференцируя по  $T$ , находим теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_V = \frac{5}{2} A_1 VT^{3/2}. \quad (11)$$

С другой стороны,  $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ , где  $S$  — энтропия, откуда находим

$$S = \frac{5}{3} A_1 VT^{3/2}. \quad (12)$$

Заметим, что это выражение удовлетворяет третьему началу термодинамики: энтропия обращается в нуль при  $T = 0$ .

Получим теперь выражение для свободной энергии:

$$F = E - TS = -\frac{2}{3} A_1 VT^{5/2}, \quad (13)$$

которая, в силу равенства  $\mu = 0$ , совпадает с термодинамическим потенциалом  $\Omega$ . Дифференцируя (13) по объёму, находим давление

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} A_1 T^{5/2}, \quad (14)$$

при этом нетрудно проверить выполнение соотношения  $PV = \frac{2}{3}E$ . Давление Бозе-газа в области конденсации с уменьшением температуры убывает, и при  $T = 0$ , когда все частицы переходят в состояние с нулевой энергией, обращается в нуль. При этом во всей области  $T < T_0$  давление не зависит от объёма.

Исследуем более подробно поведение внутренней энергии в точке  $T = T_0$ . Справа от этой точки  $\mu \neq 0$ , поэтому для внутренней энергии следует использовать выражение (33.32). Химический потенциал при  $T > T_0$  определяем из нормировочного условия (9), которое, добавляя и вычитая величину  $AT^{3/2}$ , можно переписать в виде

$$N = AT^{3/2} + \frac{Vg_s\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^4} \int_0^\infty \left( \frac{1}{\exp(z^2 - \frac{\mu}{T}) - 1} - \frac{1}{e^{z^2} - 1} \right) z^2 dz. \quad (15)$$

При малых  $|\mu|/T$  главный вклад в интеграл даёт окрестность точки  $z = 0$ , поэтому для получения основного члена разложения при малых положительных  $T - T_0$  можно разложить подынтегральное выражение по  $z$ . Основной член разложения приводит к конечному выражению

$$\mu \int_0^\infty \frac{dz}{Tz^2 - \mu} = -\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{|\mu|}{T}}. \quad (16)$$

Учитывая соотношения  $\Omega = -2E/3$ ,  $N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$ , получаем при малых положительных  $T - T_0$

$$E = A_1VT^{5/2} + \frac{3}{2}\mu AT^{3/2}, \quad (17)$$

куда следует подставить значение  $\mu$ , определяемое из формул (15,16). В результате находим следующее выражение для внутренней энергии, справедливое при всех  $T < T_0$  и малых положительных  $T - T_0$ :

$$E = A_1VT^{5/2} - \frac{3\pi^2\hbar^3}{g^2m^3} \frac{A}{V^2T^{1/2}} (AT^{3/2} - N)^2\theta(T - T_0). \quad (18)$$

Поскольку  $AT_0^{3/2} = N$ , первая производная от внутренней энергии по температуре, т. е. теплоёмкость  $C_V$ , при  $T = T_0$  непрерывна. Однако производная от теплоёмкости  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$  испытывает разрыв. Такое поведение теплоёмкости характерно для фазовых переходов второго рода. Сама теплоёмкость в точке  $T_0$  максимальна и имеет излом.

### § 36. Фотоны и фононы в равновесии с веществом

В предыдущем разделе мы рассматривали свойства идеального Бозе-газа, полное число частиц в котором фиксировано. Другой важный случай статистического распределения Бозе представляет система, в которой число частиц зависит от температуры таким образом, что химический потенциал тождественно равен нулю. Подобная ситуация имеет место, например, для фотонного газа, находящегося в термодинамическом равновесии с нагретым веществом — плазмой, твёрдым телом и т. д. Излучение, находящееся в динамическом равновесии с излучающим веществом, называется *чёрным*. Именно анализируя спектр чёрного излучения, Планк открыл существование квантовых закономерностей, управляющих его свойствами (см. § 1). Теперь мы можем получить выражение (1.4), последовательно применяя формализм квантовой статистики.

Термодинамическое равновесие между фотонным газом и излучающим веществом устанавливается в результате баланса процессов излучения и поглощения квантов. С увеличением температуры этот баланс изменяется в сторону увеличения числа квантов, причём добавление каждого нового фотона не должно изменять свободной энергии, которая в термодинамическом равновесии, устанавливаемом при постоянных  $T$  и  $V$ , должна быть максимальной (§ 30),  $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ . Таким образом, условием динамического равновесия фотонов с излучающим веществом является равенство

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu = 0. \quad (1)$$

Полное число фотонов, таким образом, будет определяться распределением Бозе при  $\mu = 0$ :

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{T}\right) - 1}, \quad (2)$$

где суммирование производится по всем квантовым состояниям. Состояния фотонов определяются волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией (проекцией спина на импульс). Для безмассовых частиц со спином, в отличие от массовых, имеются всего два спиновых состояния, независимо от величины спина, именно, спин может быть ориентирован либо вдоль, либо против импульса. В случае фотонов, спин которых равен единице, два независимых спиновых состояния однозначно соответствуют двум независимым направлениям вектора  $\mathbf{E}$  электрического поля электромагнитной волны в плоскости, ортогональной  $\mathbf{k}$ . Фотоны в конечном объеме обладают дискретными значениями волнового вектора  $\mathbf{k}$ , кратного (для каждого из трех независимых направлений)  $L\nu/2\pi$ , где  $\nu$  — целое число,  $L$  — размер области. В результате суммирование по состояниям фотонов в (2) можно заменить интегрированием по  $\mathbf{k}$  согласно соотношению:

$$\sum_{\mathbf{k}} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}, \quad (3)$$

где  $V = L^3$ , и множитель 2 отвечает суммированию по проекциям спина. Переходя к сферическим координатам в пространстве  $\mathbf{k}$  и учитывая, что  $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ , получаем для термодинамического потенциала  $\Omega$ , совпадающего в силу  $\mu = 0$  со свободной энергией, следующее выражение:

$$\Omega = F = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \int \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega. \quad (4)$$

Интегрируя по частям и учитывая значение интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (5)$$

находим

$$F = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2}{60c^2 \hbar^3}. \quad (6)$$

Дифференцирование по  $T$  даёт энтропию черного излучения

$$S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \quad (7)$$

откуда по формуле  $E = F + TS$  вычисляем внутреннюю энергию:

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 \quad (8)$$

(закон Стефана-Больцмана). Дифференцирование свободной энергии по объему даёт

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (9)$$

поэтому для фотонного газа имеет место ультрарелятивистское соотношение

$$PV = \frac{1}{3}E. \quad (10)$$

Теплоёмкость  $C_V$  пропорциональна кубу температуры; так же как и энтропия, она обращается в нуль при  $T \rightarrow 0$ .

Получим выражение для спектрального распределения излучения. Для этого перейдем от суммирования по состояниям к интегрированию по  $\mathbf{k}$  в выражении для внутренней энергии

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (11)$$

В результате для энергии излучения, приходящейся на интервал частот  $d\omega$  получаем формулу Планка

$$\frac{dE}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (12)$$

Максимум в спектре чёрного излучения приходится на частоту

$$\hbar\omega_{\max} \simeq 2.8 T, \quad (13)$$



которая линейно растёт с увеличением  $T$  (закон смещения Вина). В пределе малых частот  $\hbar\omega \ll T$  из (12) находим не зависящее от  $\hbar$  распределение Рэлея – Джинса

$$\frac{dE}{d\omega} = \frac{TV}{\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (14)$$

которое может быть получено методами классической статистики. В пределе  $\hbar\omega \gg T$  имеем экспоненциальное обрезание спектра:

$$\frac{dE}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}. \quad (15)$$

Число фотонов, приходящееся на интервал частот  $d\omega$ , получается переходом к интегрированию в формуле (2):

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (16)$$

и отличается от спектральной плотности энергии множителем  $\hbar\omega$ . Полное число фотонов в объеме  $V$  получается интегрированием:

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} V \left( \frac{T}{\hbar c} \right)^3, \quad (17)$$

где дзета – функция представляет значение интеграла

$$\zeta(3) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \quad (18)$$

Адиабатическое сжатие фотонного газа (процесс при постоянной энтропии), как следует из формулы (7), характеризуется постоянством величины  $VT^3$ . С учётом выражения (9) находим связь между давлением и объемом:

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad (19)$$

что совпадает с уравнением состояния вырожденного ультрарелятивистского Ферми-газа. Поэтому, так же как и в последнем случае, равновесных гравитирующих фотонных конфигураций существовать не может. Заметим, что бoльцмановский газ в обычных звездах имеет уравнение адиабаты  $PV^{5/3} = \text{const}$ , при котором газ может противостоять гравитационному коллапсу. Фотонная компонента вещества звезды не играет роли в установлении механического равновесия, но имеет важнейшее значение для общего теплового баланса звезды, поскольку излучение звезды приводит к её остыванию.

Другой важный пример Бозе-системы с  $\mu \equiv 0$  представляет собой фононный газ в твердых телах. Тепловые свойства твердых тел (для определённости будем говорить о кристаллах) обусловлены колебаниями атомов кристаллической решетки около равновесных положений. Малые колебания имеют характерный спектр частот и могут распространяться в виде звуковых волн. Хотя здесь речь идет о классических колебаниях, более точное описание решетки на основе квантовой механики приводит к выводу, что эти колебания квантованы, т.е. представляют систему квантовых гармонических осцилляторов. Рассматривая операторы рождения и уничтожения в фокковом пространстве соответствующих гармонических осцилляторов как порождающие и уничтожающие квазичастицы — *фононы* — получаем квантовую статистическую систему фононов как квазичастиц.

Описание фононного газа, находящегося в равновесии с кристаллической решеткой, отличается от предыдущего лишь тем, что скорость распространения фононов имеет другое значение, и, вообще говоря, имеются как два поперечных, так и одно продольное состояния поляризации. Скорость распространения поперечных и продольных волн различаются между собой, но если ввести усредненную скорость согласно соотношению

$$\frac{3}{u^3} = \frac{2}{u_{\perp}^3} + \frac{1}{u_{\parallel}^3}, \quad \omega_{\parallel} = ku_{\parallel}, \quad \omega_{\perp} = ku_{\perp}, \quad (20)$$

то переход от суммирования по состояниям к интегрированию по волновому вектору будет осуществляться так:

$$\sum_k \rightarrow \frac{V4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{3}{4} \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 u^3}. \quad (21)$$

В результате для свободной энергии газа фононов находим

$$F = -\frac{\pi^2}{30} \frac{VT^4}{(\hbar u)^3}, \quad (22)$$

откуда энтропия равна

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{15} \frac{\pi^2}{(\hbar u)^3} VT^3, \quad (23)$$

а внутренняя энергия имеет вид

$$E = \frac{\pi^2 VT^4}{10(\hbar u)^3}. \quad (24)$$

Дифференцирование этого выражения даёт формулу Дебая для теплоёмкости:

$$C_V = \frac{2\pi^2 VT^3}{5(\hbar u)^3}. \quad (25)$$

Представление о фотонах справедливо лишь при низких температурах. При высоких температурах непосредственно рассматривают колебания решетки как систему гармонических осцилляторов со всеми частотами  $\omega_k$   $\mathcal{N}$  нормальных колебаний. Вычисление статсуммы системы осциллятора приводит к следующему выражению для свободной энергии

$$F_{\text{кол}} = T \sum_{\nu=1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\frac{\hbar}{\omega_{\nu}} T}).$$

При высоких температурах  $T \gg \hbar\omega_{\nu}$  можно разложить экспоненту и ввести усреднённую частоту колебаний согласно

$$\mathcal{N} \ln \bar{\omega} = \sum_k \ln \omega_k. \quad (26)$$

В результате получим

$$F_{\text{кол}} = \mathcal{N} T \ln \left( \frac{\hbar \bar{\omega}}{T} \right), \quad (27)$$

Соответствующая внутренняя энергия равна

$$E_{\text{кол}} = \mathcal{N} T, \quad (28)$$

а теплоёмкость принимает постоянное значение, равное полному числу колебательных степеней свободы. В этом предельном случае теплоёмкости различных веществ, приведенные на одну степень свободы, одинаковы (*закон Дюлонга и Пти*).

## Глава 9.

# Дополнение. Суперсимметрия и метод факторизации

### § 37. Суперсимметричный осциллятор

Рассмотрим в качестве разминки двумерный изотропный гармонический осциллятор, полагая  $\hbar = m = \omega = 1$ :

$$H = \frac{1}{2} (p_1^2 + p_2^2 + x_1^2 + x_2^2). \quad (1)$$

Введем лестничные операторы  $a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_k + ip_k)$ ,  $a_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_k - ip_k)$ ,  $k = 1, 2$ . Имеем

$$[a_k, a_{k'} : +] = \delta_{kk'}, \quad (2)$$

поэтому

$$H = H_1 + H_2, \quad H_k = a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}. \quad (3)$$

Гильбертово пространство состояний имеет базис, состоящий из собственных векторов операторов  $a_1^\dagger a_1$  и  $a_2^\dagger a_2$ :

$$|n_1, n_2\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_1!} \sqrt{n_2!}} |0, 0\rangle, \quad (4)$$

где  $|0, 0\rangle$  — основное состояние, имеющее энергию  $E = 1$ .

Спектр гамильтониана вырожден с кратностью  $n_1 + n_2 + 1$ :

$$H |n_1, n_2\rangle = (n_1 + n_2 + 1) |n_1, n_2\rangle. \quad (5)$$

Это вырождение можно связать с симметрией гамильтониана относительно поворотов в плоскости  $x_1, x_2$ .

Генератор вращений имеет вид

$$L = i(x_2 p_1 - x_1 p_2), \quad (6)$$

и является интегралом движения:  $[H, L] = 0$ . Выразив  $L$  через лестничные операторы

$$L = i(a_2^\dagger a_1 - a_1^\dagger a_2), \quad (7)$$

можно заметить, что сохраняется не только  $L$ , но и каждое из слагаемых в отдельности:  $L = i(Q^+ - Q)$ ,

$$Q = a_1^\dagger a_2, \quad Q^+ = a_2^\dagger a_1 \quad (8)$$

(здесь учтено, что операторы, относящиеся к разным степеням свободы, коммутируют). Оператор  $Q$  превращает квант возбуждения вдоль  $x_1$  в квант возбуждения вдоль  $x_2$ :

$$Q |n_1, n_2\rangle = \sqrt{n_1(n_2 + 1)} |n_1 - 1, n_2 + 1\rangle, \quad (9)$$

при этом, поскольку частоты равны, энергия не меняется.

Перейдем теперь к системе двух осцилляторов, один из которых является «фермиевским», т. е. соответствующие лестничные операторы  $c, c^+$  нильпотентны,  $c^2 = 0, c^{+2} = 0$ , и удовлетворяют соотношению антикоммутиации

$$\{c, c^+\} = cc^+ + c^+c = 1. \quad (10)$$

В этом случае гамильтониан, симметричный относительно замены кванта типа  $a$  («бозон») на квант типа  $c$  («фермион»), имеет вид

$$H = a^+a + \frac{1}{2} + c^+c - \frac{1}{2} = a^+a + c^+c. \quad (11)$$

Собственные векторы могут по-прежнему быть записаны в виде (4) с  $a_1^+ = a^+, a_2^+ = c^+$ , однако в силу нильпотентности  $c^+$  фермиевские состояния могут иметь  $n_c = 0, 1$ . Таким образом, базис в гильбертовом пространстве образован следующими величинами

$$|n_a, 0\rangle, \quad |n_a, 1\rangle, \quad n_a = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Аналогом операторов (8) будут следующие величины

$$Q = a^+c, \quad Q^+ = c^+a. \quad (13)$$

Оператор  $Q$  превращает фермион в бозон, а  $Q^+$  — бозон в фермион:

$$\begin{aligned} Q |n_a, 1\rangle &= \sqrt{n_a + 1} |n_a + 1, 0\rangle, \\ Q^+ |n_a, 0\rangle &= \sqrt{n_a} |n_a - 1, 1\rangle, \end{aligned} \quad (14)$$

причем это действие  $Q$  на  $|n_a, 0\rangle$  и действие  $Q^+$  на  $|n_a, 1\rangle$  даёт нуль – вектор. Эти операторы коммутируют с гамильтонианом:

$$[H, Q] = [H, Q^+] = 0, \quad (15)$$

а их антикоммутатор снова квадратичен по операторам рождения и уничтожения.

$$\{Q, Q^+\} = QQ^+ + Q^+Q = a^+a + c^+c. \quad (16)$$

Поскольку  $Q$  содержит нильпотентный оператор  $c$ , то  $Q$  и  $Q^+$  тоже нильпотентны:

$$Q^2 = Q^{+2} = 0. \quad (17)$$

Выделяя эрмитову и антиэрмитову части

$$Q = Q_1 + iQ_2, \quad Q_1^+ = Q_1, \quad Q_2^+ = Q_2, \quad (18)$$

получим, что  $Q_1$  и  $Q_2$  антикоммутиативны,

$$\{Q_1, Q_2\} = 0, \quad (19)$$

а их квадраты равны между собой:

$$Q_1^2 = Q_2^2 = \{Q^+, Q\}. \quad (20)$$

Наконец, в силу (16) гамильтониан (11) совпадает с (20),

$$H = \{Q^+, Q\}. \quad (21)$$

В этой форме сохранение операторов  $Q$  и  $Q^+$  (15) очевидно. Совместно операторы  $H, Q_1, Q_2$  образуют следующую простейшую  $\mathbb{Z}_2$ -градуированную алгебру — супералгебру — состоящую из коммутаторов и антикоммутаторов:

$$\{Q_i, Q_j\} = 2\delta_{ij}H, \quad i, j = 1, 2, \quad (22)$$

$$[Q_i, H] = 0 \quad (23)$$

В общем случае супералгебра состоит из чётных (Ч) и нечётных (Н) операторов и имеет структуру

$$\begin{aligned} [\text{Ч}, \text{Ч}] &\sim \text{Ч}, \\ [\text{Ч}, \text{Н}] &\sim \text{Н}, \\ \{\text{Н}, \text{Н}\} &\sim \text{Ч}, \end{aligned} \quad (24)$$

причём структурные константы должны удовлетворять соответствующим условиям антисимметрии (для первых двух строк) и симметрии (для последней). Кроме того, должно выполняться обобщённое тождество Якоби

$$\sum_{\text{цикл}} \eta \{A, \{B, C\}\} = 0, \quad (25)$$

где скобки  $\{ \}$  означают коммутатор или антикоммутатор в соответствии с правилом (24), а  $\eta = \pm 1$  в зависимости от порядка следования нечётных элементов (плюс, если этот порядок получается циклической перестановкой их порядка в первом члене).

В супералгебре (22-23) нечётными элементами являются  $Q_i$ , а чётным — гамильтониан  $H$ . Гамильтониан коммутирует с  $Q_i$ , что является выражением его *суперсимметрии*. С физической точки зрения условие суперсимметрии, очевидно, сводится к совпадению числа бозонных и фермионных осцилляторов и совпадению энергии элементарных бозе- и ферми-возбуждений.

Следует обратить внимание на сокращение «половинок» в (11): основное состояние, в отличие от чисто бозонного случая (5), будет иметь нулевую энергию:

$$H |0, 0\rangle = 0. \quad (26)$$

Неотрицательность спектра гамильтониана следует из возможности его записи в виде  $H = Q_1^2 = Q_2^2$ , где  $Q_1$  и  $Q_2$  эрмитовы. Для базисных состояний (12), очевидно, будем иметь

$$\begin{aligned} H |n_a, 0\rangle &= n_a |n_a, 0\rangle, \\ H |n_a, 1\rangle &= (n_a + 1) |n_a, 1\rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Таким образом, все возбужденные состояния *двукратно* вырождены. Это вырождение можно понять, и не прибегая к конкретному построению базиса, что позволяет обобщить утверждение на гамильтонианы более общего вида. Именно, выберем общий собственный вектор коммутирующих эрмитовых операторов  $Q_1$  и  $H$

$$Q_1 |\psi_1\rangle = q_1 |\psi_1\rangle; \quad H |\psi_1\rangle = q_1^2 |\psi_1\rangle \quad (28)$$

и построим новый вектор  $|\psi_2\rangle = Q_2 |\psi_1\rangle$ . Покажем, что он также является собственным вектором оператора  $Q_1$ , с собственным значением  $-q_1$ :

$$Q_1 |\psi_2\rangle = Q_1 Q_2 |\psi_1\rangle = -Q_2 Q_1 |\psi_1\rangle = -q_1 Q_2 |\psi_1\rangle = -q_1 |\psi_2\rangle. \quad (29)$$

Поскольку  $[H, Q_2] = 0$ , имеем

$$H |\psi_2\rangle = H Q_2 |\psi_1\rangle = Q_2 H |\psi_1\rangle = q_1^2 Q_2 |\psi_1\rangle = q_1^2 |\psi_2\rangle, \quad (30)$$

т. е. новый вектор является собственным вектором гамильтониана с тем же самым собственным значением энергии. Заметим, что  $|\psi_1\rangle$  и  $|\psi_2\rangle$  совпадают тогда и только тогда, когда  $q_1 = 0$ . Отсюда следует, что все положительные собственные значения гамильтониана двукратно вырождены.

Величина  $Q$ , называемая *суперзарядом*, генерирует преобразования суперсимметрии. Посмотрим, какой вид будут иметь конечные преобразования. В чисто бозонном случае соответствующие преобразования порождаются оператором  $L$ , конечные преобразования имеют вид:

$$\psi \rightarrow e^{i\varphi L} \psi, \quad (31)$$

где  $\varphi \in \mathbb{R}$  — параметр преобразования. Операторы при этом испытывают унитарное преобразование, например,

$$a_k \rightarrow e^{i\varphi L} a_k e^{-i\varphi L}, \quad (32)$$

что при бесконечно малом  $\varphi$  отвечает вариации

$$\delta a_2 = i[\varphi L, a_2] = \varphi a_1. \quad (33)$$

В случае преобразования суперсимметрии, генерируемого оператором  $Q$ , мы также должны иметь

$$\delta B = i[\epsilon Q, B], \quad (34)$$

где  $\epsilon$  — параметр преобразования. Если  $B$  — фермионный оператор (например,  $B = C^+$ ), то будем иметь

$$\delta c^+ = i[\epsilon a^+ c, c^+] = i a^+ [\epsilon c, c^+]. \quad (35)$$

Но эта величина не имеет ожидаемого вида (33), если  $\epsilon$  — обычное число, и потому бесконечно малые преобразования не могут быть экспоненцированы. В то же время, для преобразования бозонных переменных противоречия не возникает:

$$\delta a = i[\epsilon a^+ c, a] = i \epsilon c [a^+, a] = -i \epsilon c. \quad (36)$$

Выход состоит в том, что  $\epsilon$  следует считать величиной, коммутирующей со всеми бозонными переменными, но *антикоммутирующей* с фермионными. В этом случае

$$\delta c^+ = i(\epsilon a^+ c c^+ - c^+ \epsilon a^+ c) = i \epsilon a^+ (c c^+ + c^+ c) = i \epsilon a^+, \quad (37)$$

в то время как равенства (36) не изменятся. Итак, параметрами преобразований суперсимметрии должны быть элементы *алгебры Грассмана*, удовлетворяющие соотношениям антикоммутиации как между собой

$$\{\epsilon_1, \epsilon_2\} = 0, \quad (38)$$

так и со всеми фермионными операторами:

$$\{\epsilon, c\} = 0; \quad \{\epsilon, c^+\} = 0, \quad (39)$$

но коммутирующие с бозонными операторами:

$$[\epsilon, a] = 0, \quad [\epsilon, a^+] = 0. \quad (40)$$

Экспоненцирование супералгебры с помощью набора грассмановых параметров для нечётных элементов и числовых параметров для чётных элементов порождает *супергруппу*.

## § 38. Метод факторизации и квантовая механика Виттена

Суперсимметрия может иметь место и для более сложных нелинейных систем. Будем по-прежнему исходить из формы гамильтониана (37.21), однако не предполагая для операторов  $Q$  и  $Q^+$  формы (37.13). В силу нильпотентности оператора  $c$ , оператор  $Q$  должен снова быть линейной функцией  $c$ , но может зависеть от  $a$  и  $a^+$  нелинейным образом:

$$Q = A^+ c, \quad (1)$$

где  $A^+$  — некоторая функция от операторов  $a$  и  $a^+$ , и, соответственно,

$$Q^+ = c^+ A. \quad (2)$$

Введенный таким образом оператор суперзаряда и сопряженный к нему по — по-прежнему нильпотентны:

$$Q^2 = Q^{+2} = 0 \quad (3)$$

и коммутируют с  $H$ :

$$[H, Q] = [QQ^+ + Q^+Q, Q] = QQ^+Q + Q^+Q^2 - Q^2Q^+ - QQ^+Q = 0. \quad (4)$$

Поскольку «фермионное» пространство состояний двумерно (подчеркнем, что речь не обязательно идёт о ферми-частицах, суперсимметрия может иметь место и в других квантовомеханических системах), то

удобно ввести матричное представление, такое же, как для спина  $1/2$ , записывая состояния с  $n_c = 1, 0$  в виде

$$\psi_{n_c=1} = \begin{pmatrix} \psi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{n_c=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Тогда операторы  $c$  и  $c^+$  будут матрицами:

$$\begin{aligned} c &= \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ c^+ &= \frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6)$$

Гамильтониан приобретает вид диагональной матрицы

$$H = \begin{pmatrix} H_+ & 0 \\ 0 & H_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\{A, A^+\} + \frac{\sigma_z}{2}[A, A^+], \quad (7)$$

где

$$H_- = A^+A, \quad H_+ = AA^+, \quad (8)$$

откуда видно, что «фермионная» степень свободы появляется, когда оператор  $A$  не перестановочен с  $A^+$ . В этом случае операторы  $A$  и  $A^+$  имеют разные спектры; в частности, один из них может иметь ядро  $A\psi = 0$ , а другой — нет. Именно так было для гармонического осциллятора: оператор  $a$  имеет ядро  $a\psi_0 = 0$ ,  $\psi_0$  является основным состоянием, а оператор  $a^+$  не имеет ядра. В дальнейшем будем предполагать, что существует состояние  $\psi_0$ , такое что  $A\psi_0 = 0$ , при этом  $H_-\psi_0 = 0$  и вектор

$$\psi_{\text{vac}} = \begin{pmatrix} \psi_0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

будет собственным вектором гамильтониана, соответствующим нулевому собственному значению

$$H\psi_{\text{vac}} = 0. \quad (10)$$

Уравнение  $H_-\psi_0 = 0$  является однокомпонентным уравнением Шрёдингера, и мы будем предполагать, что оператор  $H_-$  имеет стандартный вид одномерного оператора Шрёдингера

$$H_- = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + V_-(x). \quad (11)$$

Покажем, что представления гамильтониана в факторизованном виде (8) можно построить, если известна функция  $\psi_0$ , отвечающая нулевому собственному значению

$$-\frac{1}{2}\psi_0'' + V_-\psi_0 = 0. \quad (12)$$

Выражая отсюда  $V_-$  и подставляя в (11), будем иметь

$$H_- = -\frac{1}{2}\left(\frac{d}{dx}\right)^2 + \frac{\psi_0''}{2\psi_0}. \quad (13)$$

Это выражение представимо в виде  $H_- = A^+A$ , где

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dx} - (\ln \psi_0)'\right), \quad A^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dx} + (\ln \psi_0)'\right). \quad (14)$$

Соответственно, суперсимметричный партнер  $H_+$  будет иметь вид

$$H_+ = AA^+ = -\frac{1}{2}\left(\frac{d}{dx}\right)^2 + V_+(x), \quad (15)$$

где

$$V_+ = V_- - (\ln \psi_0)'' = -V_- + [(\ln \psi_0)']^2. \quad (16)$$

Покажем, что оба оператора  $H_{\pm}$  имеют идентичные спектры, с точностью до отсутствия у  $H_{+}$  ядра. Пусть  $\psi_n^{-}$  — собственные векторы оператора  $H_{-}$ :

$$H_{-}\psi_n^{-} = E_n^{-}\psi_n^{-}. \quad (17)$$

Построим вектор  $A\psi_n^{-}$  и подействуем на него оператором  $H_{+}$ :

$$H_{+}(A\psi_n^{-}) = AA^{+}(A\psi_n^{-}) = AH_{-}\psi_n^{-} = E_n^{-}(A\psi_n^{-}) \quad (18)$$

(заметим, что соотношение  $H_{+}A = AH_{-}$  является операторным тождеством). Из (18) видно, что  $A\psi_n^{-}$  является собственным вектором  $H_{+}$ , если только  $E_n^{-} \neq 0$ , т.е.  $n \neq 0$ . Если условиться нумеровать собственные векторы  $H_{+}$  в уравнении  $H_{+}\psi_n^{+} = E_n^{+}\psi_n^{+}$  также от  $n = 0$ , то можем написать

$$\psi_n^{+} = \frac{1}{\sqrt{E_{n+1}^{-}}}A\psi_{n+1}^{-}. \quad (19)$$

Это является рекуррентной формулой, аналогичной соотношению  $\psi_n = (n+1)^{-1/2}a\psi_{n+1}$  для гармонического осциллятора. В этом последнем случае имеем

$$V_{\pm} = \frac{x^2}{2} \pm \frac{1}{2}, \quad (20)$$

и, соответственно,

$$E_n^{-} = n, \quad E_n^{+} = n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (21)$$

что находится в полном соответствии с анализом, проведенным выше.

Рассмотрим другую простую задачу с  $\delta$ -образным потенциалом. Как мы видели ранее, дискретный спектр состоит из единственного собственного значения. Построим лестничные операторы для этой задачи. Пусть

$$V_{-} = -\frac{\lambda}{2}\delta(x) + \frac{\lambda^2}{8}, \quad \lambda > 0. \quad (22)$$

Из условия склейки  $\psi'(+0) - \psi'(-0) = -\lambda\psi(0)$  находим

$$\psi_0^{-} = \sqrt{\frac{\lambda}{2}}e^{-\frac{\lambda|x|}{2}}, \quad (23)$$

отсюда получаем лестничные операторы (14):

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dx} + \frac{\lambda}{2}\text{sign } x\right), \quad A^{+} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d}{dx} - \frac{\lambda}{2}\text{sign } x\right). \quad (24)$$

Соответственно,  $H_{+} = AA^{+}$ , и соответствующий потенциал равен

$$V_{+} = \frac{\lambda}{2}\delta(x) + \frac{\lambda^2}{8}. \quad (25)$$

Этот потенциал имеет характер барьера, и связанные состояния вообще отсутствуют.

Ситуация более интересна в случае потенциала в виде суммы дельта-функций (одномерная модель молекулярных сил):

$$V = -\frac{\lambda}{2a}(\delta(x-a) + \delta(x+a)). \quad (26)$$

В этом случае гамильтониан имеет два состояния дискретного спектра, отличающиеся чётностью: основное (чётное) и возбужденное (нечётное). Чётное имеет вид

$$\psi_0 = \begin{cases} Ce^{kx}, & x < -a, \\ B \text{ch } kx, & |x| < a, \\ Ce^{-kx}, & x > a. \end{cases} \quad (27)$$



с условием склейки логарифмической производной

$$\lambda = ka(\operatorname{th} ka + 1). \quad (28)$$

Нечётное состояние есть

$$\psi_1 = \begin{cases} -Ce^{kx}, & x < -a, \\ B \operatorname{sh} kx, & |x| < a, \\ Ce^{-kx}, & x > a. \end{cases} \quad (29)$$

при условии

$$\lambda = ka(\operatorname{cth} ka + 1). \quad (30)$$

В суперсимметричной форме записи будем иметь пару потенциалов

$$V_- = V + \frac{k_0^2}{2}, \quad (31)$$

$$V_+ = -V - \frac{k_0^2}{2} + \tilde{V}, \quad (32)$$

где  $k_0$  — решение уравнения (28), и дополнительный  $\tilde{V}$  потенциал имеет вид

$$\tilde{V} = [(\ln \psi_0)']^2 = k_0^2 \begin{cases} 1, & x < -a, \\ 1 - \frac{1}{\operatorname{ch}^2 k_0 x}, & |x| < a, \\ 1, & x > a. \end{cases} \quad (33)$$

Потенциал (31) имеет основное состояние вида (27) с нулевой энергией и возбужденное состояние вида (29). Для потенциала (32) должно быть одно состояние, причём дельта-функция теперь соответствует отталкиванию. Однако появляется дополнительный потенциал  $\tilde{V}$ , который и приводит к связанному состоянию. Это состояние является чётным и имеет энергию нечётного состояния в поле  $V_-$ . Преобразование суперсимметрии связывает чётное и нечётное состояния, суперзарядом является чётность.

Изложенная схема на самом деле была известна значительно раньше открытия суперсимметрии.<sup>1</sup> Она была переоткрыта Виттеном в 1981 г. в связи с суперсимметрией как «суперсимметричная квантовая механика»<sup>2</sup>. Вернёмся к исходному представлению (7-8) и будем рассуждать иначе. Чтобы получить гамильтониан, квадратичный по оператору импульса, операторы  $A$  и  $A^+$  следует выбрать в виде

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}(ip + W(x)); \quad A^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(-ip + W(x)), \quad (34)$$

где  $W$  — произвольная функция («суперпотенциал»). В случае гармонического осциллятора  $W = x$  и мы возвращаемся к обычным операторам рождения и уничтожения. В общем случае из формулы (7) получаем матричный гамильтониан

$$H = \frac{1}{2} \left( p^2 + W^2(x) + \sigma_z \frac{dW}{dx}(x) \right). \quad (35)$$

Существенно, что один и тот же суперпотенциал  $W(x)$  определяет «бозонную» часть гамильтониана (пропорциональную единичной матрице) и «фермионную».

Как мы видели выше, важнейшим условием суперсимметрии является существование невырожденного основного состояния с нулевой энергией. В общем случае произвольного  $W$  это не так, и если нулевого уровня нет, то мы получаем ситуацию, известную как спонтанное нарушение суперсимметрии. Покажем, что наличие или отсутствие невырожденного уровня с энергией  $E = 0$  определяется глобальными свойствами функции  $W(x)$  и не зависит от её конкретного вида. Заметим, что в представлении (7) заранее не известно, какой из операторов  $A$  или  $A^+$  имеет ядро, выше мы предполагали, что  $A^+$  не имеет ядра. Это соглашение также можно отменить для общности. Итак, задача сводится к нахождению решения уравнений  $A\psi = 0$  или  $A^+\psi = 0$ , откуда автоматически будет следовать  $H_-\psi = 0$  или  $H_+\psi = 0$  соответственно. Верно и обратное: если  $H_-\psi = 0$ , то отсюда  $A\psi = 0$ , т. к.

$$\langle \psi | A^+ A | \psi \rangle = 0 = \|A\psi\|^2. \quad (36)$$

<sup>1</sup> , Rev. Mod. Phys., , 21- 68 (1951); . Матричная квантовая механика. — М., Мир, 1968.

<sup>2</sup>Nucl. Phys., , 513 (1981), , 253 (1982).

Воспользовавшись представлением (34), находим, что необходимо выполнение одного из уравнений

$$\left(\frac{d}{dx} \pm W\right) \psi_{\pm} = 0, \quad (37)$$

решение которых можно представить в виде

$$\psi_{\pm} = C \exp\left(\mp \int_0^x W(x') dx'\right). \quad (38)$$

Эти решения должны быть квадратично интегрируемы. Случай осциллирующих  $\psi_{\pm}$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  здесь рассматривать не будем. Тогда для квадратичной интегрируемости  $\psi_{+}$  нужно, чтобы при  $x \rightarrow \pm\infty$  интеграл от суперпотенциала стремился к плюс бесконечности

$$\int_0^x W(x') dx' \rightarrow +\infty, \quad (39)$$

а для случая  $\psi_{-}$  — к минус бесконечности

$$\int_0^x W(x') dx' \rightarrow -\infty. \quad (40)$$

Поскольку эти условия несовместны, только одна из функций  $\psi_{\pm}$  может принадлежать спектру. Значит, что если состояние с нулевой энергией существует, то оно невырождено, ему будет отвечать та функция из  $\psi_{\pm}$ , которая нормируема. В случае, когда ни одно из условий (39,40) не выполнено, основное состояние будет иметь положительную энергию.

Условия на  $W$  имеют особенно простой вид, если функция  $W(x)$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  является знакоопределённой. Например, если знаки  $W(x)$  при  $x \rightarrow \pm\infty$  одинаковы, то ни одно из условий (39,40) не может быть выполнено. Если знаки различны, причём  $W$  не стремится к нулю, то одно из условий обязательно выполняется независимо от частного вида  $W(x)$ . Этому условию в частности, удовлетворяет гармонический осциллятор, для которого  $W = x$ .

Связь со спонтанным нарушением суперсимметрии следующая. Гамильтониан инвариантен относительно преобразований суперсимметрии, что выражается равенством  $[H, Q] = 0$ . Симметрия называется спонтанно нарушенной, если основное состояние не является инвариантным относительно соответствующих преобразований. Генератором преобразований суперсимметрии является оператор  $Q_i$ ,  $i = 1, 2$ , поэтому для суперсимметричного основного состояния должно выполняться соотношение  $Q_i \psi = 0$ , и, следовательно, собственное значение энергии равно нулю. В противном случае суперсимметрия спонтанно нарушена.

Итак, гамильтониан суперсимметричной квантовой механики можно рассматривать как совокупность двух одномерных гамильтонианов

$$H_{\pm} = \frac{1}{2}(p^2 + W^2 \pm W'), \quad (41)$$

которые в силу сказанного имеют совпадающие спектры при любом выборе суперпотенциала  $W(x)$ , за исключением уровня нулевой энергии. Используя эти свойства, часто удается построить спектр явно, что и является целью метода факторизации.

Рассмотрим пример суперпотенциала

$$W = W(\lambda, x) = \lambda \operatorname{th} x.$$

При  $\lambda > 0$  нулевым уровнем обладает оператор

$$H_{-}(\lambda) = \frac{1}{2} \left[ \left( p^2 - \frac{\lambda(\lambda+1)}{\operatorname{ch}^2 x} \right) + \lambda^2 \right].$$

Его суперпартнером будет оператор

$$H_{+}(\lambda) = \frac{1}{2} \left[ \left( p^2 - \frac{\lambda(\lambda-1)}{\operatorname{ch}^2 x} \right) + \lambda^2 \right].$$

Обозначая  $\lambda_1 = \lambda - 1$ , приводим  $H_+$  к виду

$$H_+(\lambda) = H_-(\lambda_1) + \frac{1}{2}(\lambda^2 - \lambda_1^2).$$

Если  $\lambda_1 > 0$ , то низший уровень оператора  $H_-(\lambda_1)$  снова имеет нулевую энергию, и, следовательно, низшее собственное значение оператора  $H_+(\lambda)$  равно

$$E_0^+ = \frac{\lambda^2 - \lambda_1^2}{2}.$$

Поскольку оно должно совпадать с первым возбужденным уровнем гамильтониана  $H_-$ , будем иметь  $E_1^- = (\lambda^2 - \lambda_1^2)/2$ . Эту процедуру можно продолжать до тех пор, пока  $\lambda_n = \lambda_{n-1} - 1 \geq 0$ . В результате получаем спектр оператора  $H_-(\lambda)$  в следующем виде

$$E_n^- = \frac{1}{2} [(\lambda^2 - \lambda_1^2) + (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) + \dots + (\lambda_{n-1}^2 - \lambda_n^2)] = \frac{\lambda^2 - \lambda_n^2}{2}.$$

Наконец, добавив к оператору  $H_-(\lambda)$  аддитивную постоянную  $-\lambda^2/2$ , чтобы привести потенциал к виду

$$U = -\frac{\lambda(\lambda + 1)}{\text{ch}^2 x},$$

получаем соответствующий спектр

$$E_n = -\frac{\lambda_n^2}{2} = -\frac{(\lambda - n)^2}{2}.$$

Число уровней равно  $[\lambda] + 1$ . Этим методом можно вычислить собственные значения и для радиального оператора Шрёдингера, например в кулоновской задаче<sup>3</sup>

## § 39. Суперсимметрия в задаче об электроне в магнитном поле

Гамильтониан Паули для двухкомпонентной волновой функции электрона может быть приведен к точному квадрату (в этом разделе, для наглядности, масса электрона  $m$  и скорость света  $c$  не равны единице):

$$H = \frac{(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = \mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A}; \quad \mathbf{P} = -i\nabla. \quad (1)$$

Действительно, воспользовавшись соотношениями (23.34), находим

$$(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})^2 = \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{e}{c}\boldsymbol{\sigma} \cdot \text{rot } \mathbf{A}, \quad (2)$$

и мы возвращаемся к формуле (23.20). Подчеркнем, что новая форма записи (1) гамильтониана Паули возможна в силу того, что гиромагнитное отношение для спина равно  $e/(mc)$ , а для орбитального момента  $e/(2mc)$ ; последнее свойство заложено в форме кинетического члена в (2).

Вводя новое обозначение

$$Q = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} = -\boldsymbol{\sigma} \left( i\nabla + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right), \quad (3)$$

получим  $H = Q^2/2m$ , это совпадает с представлением (37.21) для суперсимметричной системы. «Суперзаряд»  $Q$ , очевидно, является интегралом движения,  $[H, Q] = 0$ . Физический смысл закона сохранения величины (3) состоит в сохранении угла между импульсом и спином в магнитном поле. В случае однородного поля ранее было показано, что скорость прецессии спина равна циклотронной частоте  $\omega_B = \frac{eB}{\mu c}$ , с такой же частотой вращается сам электрон вокруг силовых линий поля, так что угол между спином и импульсом действительно сохраняется.

Однако одного оператора  $Q$  для выявления суперсимметрии задачи недостаточно. Другой оператор удалось бы построить, если бы нашелся «квадратный корень» из единицы (т. е. оператор  $P$ , такой что  $P^2 = 1$ ), который антикоммутировал бы с  $Q$ ,  $\{P, Q\} = 0$ . В этом случае в качестве второго суперзаряда можно было бы взять  $iQP$ , при этом  $(iQP)^2 = Q^2$  и мы могли бы положить  $Q_1 = Q$ ,  $Q_2 = iQP$ . В общем

<sup>3</sup>Подробности см. в Х. Грин "Матричная квантовая механика"

случае произвольного магнитного поля этого сделать не удаётся, однако для цилиндрически симметричного магнитного поля  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z(x, y))$ , соответствующая двумерная задача действительно обладает суперсимметрией. В однородном магнитном поле, как мы видели в § 19, уровни поперечной энергии равны

$$E = \omega_B \left( n + \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\omega_B}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

где первое слагаемое обусловлено орбитальным моментом, а второе — спином. Это выражение можно переписать в виде

$$E = \omega_B \left[ \left( n_a + \frac{1}{2} \right) + \left( n_c - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (5)$$

где  $n_a = n$ ,  $n_c = 0, 1$ . Итак, «фермионная» часть спектра попросту обусловлена взаимодействием спина с магнитным полем. При преобразовании суперсимметрии электрон меняет направление спина и одновременно переходит на орбиту с соседним  $n$ , его энергия остается прежней. Здесь мы имеем сочетание дискретных спиновых преобразований и непрерывных преобразований, поскольку орбитальное движение описывается в терминах координат и импульсов.

Рассмотрим теперь неоднородное поле  $B_z(x, y)$ , выбирая вектор – потенциал так, чтобы  $A_z = 0$ ,  $A_x = A_x(x, y)$ ,  $A_y = A_y(x, y)$ , так что задача становится чисто двумерной (одновременно вычитаем из гамильтониана энергию продольного движения:  $H \rightarrow H - p_z^2/2m$ ). Представление для гамильтониана в виде квадрата оператора  $Q$  сохраняется, причем

$$Q = \sigma_x p_x + \sigma_y p_y. \quad (6)$$

Видно, что в качестве оператора  $P$  можно использовать  $\sigma_z$ . В результате для эрмитовых генераторов суперсимметрии находим

$$Q_1 = Q, \quad Q_2 = i(\sigma_y p_x - \sigma_x p_y). \quad (7)$$

Объединяя в комбинации вида (37.18), будем иметь

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{2}(Q_1 + iQ_2) = Q_1 \frac{1 - \sigma_z}{2} = p_- c^+, \\ Q^+ &= \frac{1}{2}(Q_1 - iQ_2) = Q_1 \frac{1 + \sigma_z}{2} = p_+ c, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $p_{\pm} = p_x \pm ip_y$ , а операторы  $c$  и  $c^+$  представляют собой матрицы (38.6). Полная аналогия с суперсимметричным гармоническим осциллятором имеет место для электрона в однородном магнитном поле. В общем случае коммутатор  $[p_-, p_+]$  равен

$$[p_-, p_+] = 2|e|B_z(x, y), \quad (9)$$

где учтено, что для электрона  $e = -|e|$ . Если  $B_z = \text{const} > 0$ , то можно ввести операторы, аналогичные операторам рождения и уничтожения

$$a = \frac{p_-}{\sqrt{2|e|B}}, \quad a^+ = \frac{p_+}{\sqrt{2|e|B}}, \quad (10)$$

подчиняющиеся стандартному соотношению коммутации  $[a, a^+] = 1$ . Напомним, что матрицы  $c$  и  $c^+$  также удовлетворяют нужному соотношению антикоммутации  $\{c, c^+\} = 1$ . В этом случае мы имели в точности спектр суперсимметричного осциллятора (5). Заметим, что при изменении знака  $B_z$  операторы  $a$  и  $a^+$  меняются местами.

В неоднородном поле мы имеем уже более общую ситуацию суперсимметричной квантовой механики. Гамильтониан Паули распадается на сумму

$$H = H_+ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + H_- \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \{Q, Q_+\}, \quad (11)$$

$$H_+ = p_+ p_-, \quad H_- = p_- p_+, \quad (12)$$

причём  $H_{\pm}$  действует на однокомпонентные функции, отвечающие проекциям спина вдоль и против оси  $z$ . Волновая функция основного состояния удовлетворяет одному из дифференциальных уравнений первого порядка

$$p_+ \psi = 0, \quad p_- \psi = 0$$

в зависимости от знака полного магнитного потока. В рассматриваемом *двумерном* случае имеется, однако, важное отличие от одномерного, рассмотренного в предыдущем разделе. Теперь основное состояние может быть вырождено, причём кратность вырождения также определяется глобальными характеристиками — в данном случае величиной полного магнитного потока

$$\Phi = \int B_z dx dy.$$

Кратность вырождения равна целой части отношения  $\Phi/\Phi_0$ , где  $\Phi_0 = 2\pi/|e|$  — квант магнитного потока<sup>4</sup>. В случае бесконечного потока кратность вырождения бесконечна, с чем мы столкнулись в § 19 для однородного поля (вырождение по положению центра орбиты).

Итак, в двумерном случае роль суперзаряда играет проекция спина. Суперсимметрия имеет место и в трёхмерной задаче, если вектор – потенциал обладает определённой чётностью  $\mathbf{A}(-\mathbf{r}) = \pm\mathbf{A}(\mathbf{r})$ . В этом случае роль суперзаряда играет чётность.

---

<sup>4</sup>( , Phys. Rev., , 2461 (1979)).