

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Инженерно-физический факультет высоких технологий
Кафедра физических методов в прикладных исследованиях

Б. М. Костишко, Ю. Ф. Наседкина, Р. В. Гурина

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Часть 2

**КЛАССИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ
КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ**

Ульяновск
2022

УДК 537
ББК 22.33я73
К72

*Печатается по решению Ученого совета
инженерно-физического факультета высоких технологий
Ульяновского государственного университета
(протокол № 9 от 19.04.2022)*

Рецензент –

*Журавлев В. М., д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической
и математической физики Ульяновского государственного университета*

Костишко Б. М.

К72 **Квантовая физика** : учебное пособие : в 2 ч. Ч. 2. Классические задачи квантовой теории / Б. М. Костишко, Ю. Ф. Наседкина, Р. В. Гурина. – Ульяновск : УлГУ, 2022. – 62 с.

Часть 2 учебного пособия, подготовленного в соответствии с рабочими программами курсов «Физика» и «Специальные разделы физики» факультета ФМИАТ, включает пять глав (с 4 по 8) и список литературы.

Пособие призвано помочь при самостоятельном изучении курса, для подготовки к семинарским занятиям, лабораторным работам и экзамену.

Предназначено для студентов специальностей «Компьютерная безопасность», «Информационная безопасность», «Прикладная математика», «Прикладная информатика», «Математическое обеспечение и администрирование информационных систем», «Авиастроение», «Системный анализ и управление» и других специальностей, изучающих дисциплину «Квантовая физика».

УДК 537
ББК 22.33я73

© Костишко Б. М., Наседкина Ю. Ф., Гурина Р. В., 2022
© Ульяновский государственный университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 4. МОМЕНТ ИМПУЛЬСА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ. СПИН.....	5
§ 4.1. Спин.....	10
4.1.1. Полный момент	12
§ 4.2. Опыт Штерна и Герлаха	12
§ 4.3. Неразличимость квантовых частиц.....	14
4.3.1. Принцип Паули	16
Глава 5. СТРУКТУРА АТОМОВ.....	19
§ 5.1. Атом водорода	20
§ 5.2. Атомы с двумя и более электронами	23
5.2.1. Самосогласованное поле	23
5.2.2. Оболочечная модель	24
§ 5.3. Периодическая таблица Д.И. Менделеева.....	26
5.3.1 Спектры щелочных металлов	30
Глава 6. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ.....	34
§ 6.1. Стационарная теория возмущения	34
6.1.1. Поправки первого порядка.....	35
6.1.2 Поправки второго порядка.....	36
§ 6.2. Временная теория возмущения.....	37
6.2.1. Гармоническое периодическое возмущение.....	39
6.2.2. Переходы в континуальную группу. Золотое правило Ферми	40
Глава 7. КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ.....	43
§ 7.1. Волновая функция в квазиклассическом случае	43
§ 7.2. Граничные условия в квазиклассическом случае.....	45
§ 7.3. Правило квантования Бора-Зоммерфельда	46

Глава 8. КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА	48
§ 8.1. Комбинаторика квантовых многочастичных систем	48
§ 8.2. Статистики Максвелла – Больцмана, Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна	51
8.2.1. Определение \mathbf{G}_S	52
§ 8.3. Конкретные примеры статистических законов распределения частиц	54
8.3.1. Распределение Максвелла – Больцмана	54
8.3.2. Фермионы. Распределение Ферми – Дирака	54
8.3.3. Бозоны, распределение Бозе – Эйнштейна	57
ЛИТЕРАТУРА	60

Глава 4.

МОМЕНТ ИМПУЛЬСА В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ. СПИН

Значимость именно момента импульса определяется тем, что эта величина сохраняется, если система изолирована или движется в центрально-симметричном поле.

Закон сохранения момента импульса имеет геометрическое происхождение и выражает физическую эквивалентность – **изотропность** – всех направлений в пространстве. Этот закон фундаментален и существует в квантовой физике. Однако квантовый момент импульса отличается от классического.

Вспомним, что момент импульса одной частицы равен векторному произведению величин \vec{r} и \vec{p} :

$$\vec{L} = [\vec{r}, \vec{p}], \quad (4.1)$$

где \vec{r} – радиус-вектор частицы, а \vec{p} – ее импульс. Все проекции оператора L мы записывали ранее (формулы (2.34) и (2.35) в части 1 учебного пособия).

При переходе к квантовому способу описания движения свойства \vec{L} изменяются из-за ограничений, накладываемых принципом неопределённости:

а) из трёх компонент L_x , L_y и L_z абсолютно точно можно задать любую, но только одну. Но при этом возникает принципиально неустранимый разброс в значениях двух других проекций;

б) абсолютное значение момента импульса $L = |\vec{L}|$ может быть задано сколь угодно точно совместно с любой, но только с одной из трёх его компонент L_x , L_y , L_z .

Найдем значения, который принимает компонента L_z . Заметим, что если частица движется свободно, то её импульс не изменяется. А состоя-

ние, в котором импульс \vec{p} направлен вдоль x и равен p , описывается волной де Бройля с координатной частью

$$\Psi_p(x) = \text{const} \cdot \exp(ipx/\hbar).$$

Это состояние ($p=\text{const}$) является решением дифференциального уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi_p(x)}{\partial x} = p\Psi_p(x).$$

Теперь введем понятие волновой функции состояния Ψ_{L_z} , в котором $L_z = \text{const}$ имеет строго определенное значение (это возможно). Собственное значение Ψ_{L_z} можно найти, решив волновое уравнение:

$$i\hat{L}_z \Psi_{L_z} = L_z \Psi_{L_z}. \quad (4.2)$$

Здесь оператор момента импульса записан в проекциях

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = \left(-xi\hbar \frac{\partial}{\partial y} + yi\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Перейдем теперь к **цилиндрической системе координат**:

$$\begin{cases} x = \rho \cos \varphi, \\ y = \rho \sin \varphi, \\ z = z. \end{cases}$$

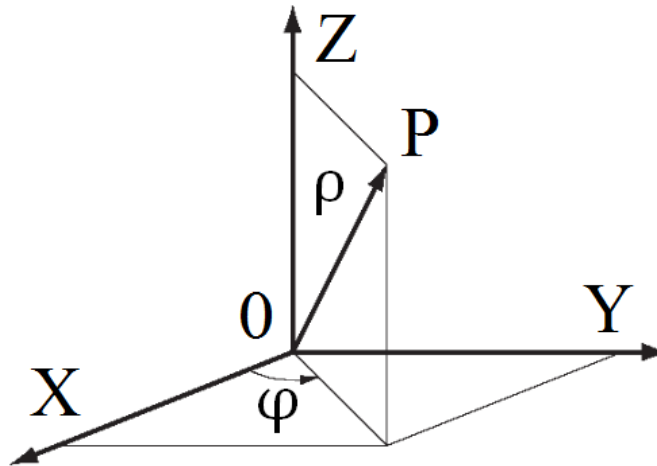


Рис. 4.1. Цилиндрическая система координат

Положение точки P в цилиндрической системе координат определяется тройкой чисел ρ , φ и z , где ρ – расстояние от точки P до оси OZ ($0 \leq \rho < \infty$); φ – угол, образованный проекцией радиус-вектора точки P на плоскость OXY с положительным направлением оси OX ($0 \leq \varphi < 2\pi$); z – проекция точки P на ось OZ ($-\infty < z < +\infty$), как показано на рисунке 4.1. Если же зафиксировать некоторую плоскость $z=z_0$ и рассматривать

движение электрона, зависящее от двух координат ρ и φ в пределах этой плоскости, то такая упрощённая система координат называется **полярной**. Понятно, что из соображений симметрии движение электрона в атоме удобно описывать в полярной системе.

Тогда (4.2) можно переписать в виде

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi_{L_z}}{\partial \varphi} = L_z \Psi_{L_z}. \quad (4.3)$$

Решая это уравнение с $L_z = \text{const}$, получим

$$\Psi_{L_z} = \text{const} \cdot \exp(im\varphi), \quad (4.4)$$

где $m = L_z/\hbar$.

Очевидно, что в полярной системе углы φ и $\varphi + n \cdot 2\pi$ физически эквивалентны. Поэтому

$$\Psi_{L_z}(\varphi + n \cdot 2\pi) = \Psi_{L_z}(\varphi).$$

А это условие будет выполняться, только если m – целое число. Следовательно, z – компонента момента импульса является величиной, кратной \hbar :

$$L_z = m\hbar. \quad (4.5)$$

Модуль любой компоненты момента импульса не может быть больше его абсолютного значения L . Поэтому существует такое целое $l > 0$, что $|m| \leq l$. Далее будем записывать не m , а m_l , для того чтобы указать на ограничение этого числа.

Видно, что при заданном l число m_l принимает $2l+1$ значений:

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l, \quad (4.6)$$

образующих спектр значений L_z

$$L_z = m_l \hbar.$$

Определим теперь зависимость абсолютного значения $L = |\vec{L}|$ от числа l . Рассмотрим ансамбль частиц с одинаковыми моментами L , но различными L_z .

Так как L^2 – скаляр, то $\langle L^2 \rangle = L^2$ – среднее квадратичное совпадает с самим квадратом. Из-за равновероятной ориентации средние значения квадратов всех проекций \vec{L} равны друг другу:

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \langle L_z^2 \rangle \Rightarrow L^2 = 3\langle L_z^2 \rangle.$$

Учитывая приведённый выше спектр L_z , запишем

$$L^2 = \frac{3\hbar^2}{2l+1} \sum_{m_l=-l}^l m_l^2 = \frac{6\hbar^2}{2l+1} \sum_{m_l=1}^l m_l^2.$$

А поскольку $\sum_{m_l=1}^l m_l^2 = \frac{l(l+1)(2l+1)}{6}$, то

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1).$$

Таким образом, модуль момента импульса частицы равен

$$L = \hbar^2 \sqrt{l(l+1)}, \quad (4.7)$$

где $l=0, 1, 2, \dots$

Сравнив (4.5) с (4.7), заметим, что значение L_z строго меньше абсолютного значения момента импульса. Физически это означает, что момент импульса не может быть совмещён с одной какой-либо одной осью координат, как этого и требует принцип неопределённости – иначе все три проекции будут абсолютно определёнными.

До сих пор в задаче рассматривался квантовый аналог классической величины \vec{L} . Поэтому квантовое число l называется **орбитальным квантовым числом**, характеризующим *эллиптичность* орбиты электрона. При указании орбитального момента в квантовой механике принято называть только это число l , поскольку оно задает как величину $|L|$, так и все допустимые значения одной из его компонент. Например, если $l=2$, то имеется в виду спектр $L_z = \{-2, -1, 0, 1, 2\}\hbar$ и абсолютное число момента $L = \sqrt{6}\hbar$. Геометрически можно получать изображение пяти состояний L ($l=2$). При $l=1$ спектр состоит из трех значений $L_z = \{-1, 0, 1\}\hbar$. Область пространства, в которой вероятность p обнаружить электрон высока ($p \equiv |\Psi_{L_z}|^2 \geq 0.95$), называют **орбиталью**. Основные типы орбиталей обозначают буквами s, p, d, f, \dots – от слов *sharp* (*главная*), *principal* (*резкая*), *diffuse* (*диффузная*), *fundamental* (*основная*)¹.

Вектор \vec{L} можно представить себе наглядно как проведенный из начала координат вектор, имеющий длину $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ и лежащий на некоторой конической проекции на ось z так, что его проекция на z всегда равна $m_l z$.

¹ Эти названия появились после исследования спектров щелочных металлов в XIX веке и имеют следующее происхождение. Главная серия названа так потому, что наблюдается и при поглощении. Резкая и диффузная серии состоят, соответственно, из резких и размытых линий. F-серия названа фундаментальной за своё сходство с сериями атома водорода.

Этот рисунок не надо понимать буквально. Он только позволяет понять соотношение $|L|$ и L_z (рис. 4.2).

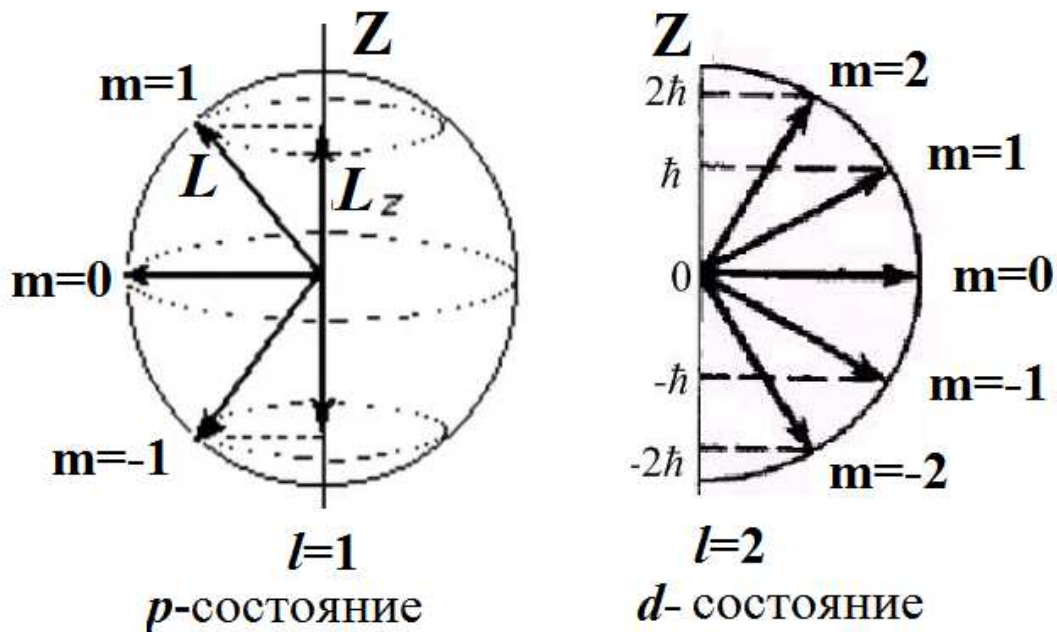


Рис. 4.2. Квантование момента импульса

Число m_l называется **магнитным квантовым числом**.

Вспомним, что при движении заряда по орбите возникает магнитный момент (мы обозначали m_l), который пропорционален моменту импульса частицы. Например, орбитальное движение электрона создает магнитный момент, равный

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_l} \vec{L}. \quad (4.8)$$

Согласно этой формуле

$$\mu_z = -\frac{eh}{2m_l} m_l = -\mu_B m_l, \quad (4.9)$$

где $\mu_B = \frac{eh}{2m_l}$ – магнетон Бора. Именно из-за связи величин μ_z и μ_B (4.9) число m_l названо магнитным квантовым числом.

Замечание 1

Из (4.9) видно, что магнетон является естественной единицей магнитных моментов атомов и молекул, обусловленных движением в них электронов.

§ 4.1. Спин

Согласно (4.6) соседние значения магнитного момента m_l по величине всегда отличаются на единицу и спектр значений m_l симметричен относительно нуля. Теми же свойствами обладает любой набор полуцелых чисел.

Посмотрим теперь, что будет, если коэффициентом пропорциональности между значениями L_z и \hbar будут полуцелые числа.

При полуцелом m_l волновая функция состояния с определённым L_z , зависящая от азимутального угла в полярной системе координат как $\sim \exp(im\varphi)$, имеет противоположные знаки при двух физически эквивалентных углах φ и $\varphi + 2\pi$.

Например, если $m_l = 1/2$, то $e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} e^{i\pi} = -e^{im\varphi}$. Это означает, что при полуцелых m_l волновая функция имеет знаковую неоднозначность – два решения. Это допустимо условием задачи, так как для нас имеет значение лишь квадрат модуля $|\Psi|^2$, а не её знак.

Но знаковая неоднозначность волновой функции очень важна, так как она означает, что у квантовой частицы есть степени свободы, не характеризующие *положение частицы* или её движение в пространстве.

Момент, связанный с этой дополнительной степенью свободы, называется **спином**, или **спиновым моментом** частицы. Впервые понятие «спин» было введено в физику в 1925 году Дж. Уленбеком и С. Гаудсмитом при объяснении *мультиплетной* структуры спектров щелочных металлов (мультиплет – сложная линия, состоящая из нескольких близко расположенных компонент).

Подчеркнем, что спин – существенно квантовая величина, связанная с квантовой механикой способом задания состояния системы через волновую функцию. Именно поэтому у спина нет классического аналога.

Частица со спином вовсе не «волчок», вращающийся вокруг своей оси. Спин – это внутреннее свойство квантовой частицы, характеризующее её равноправно с такими величинами, как например, масса и заряд частицы.

Как момент, спин \vec{S} задается одним неотрицательным числом σ :

$$S_z = m_\sigma \hbar, \quad (4.10)$$

$$\text{где } m_\sigma = -\sigma, \sigma + 1, \dots, \sigma - 1, \sigma. \quad (4.11)$$

Число m_σ принимает $2\sigma+1$ значений, а абсолютное значение спина равно

$$S = \hbar \sqrt{\sigma(\sigma + 1)}. \quad (4.12)$$

Число σ является аналогом орбитального числа l , но принимает не только целые, но и полуцелые значения:

$$\sigma = 0, 1/2, 1, 3/2 \dots$$

Числа m_σ из (4.10) называется **магнитным спиновым**, а σ – просто **спиновым** числом. Называя спин частицы, указывают только σ .

Так, например, спины электрона, протона и нейтрона одинаковы и равны $1/2$. У фотона спин единица. Бесспиновыми частицами ($\sigma=1$) являются пионы.

Замечание 1

Первоначально Уленбеком и Гаудсмитом предполагалось, что спин обусловлен вращением электрона вокруг своей оси. Согласно этим представлениям, электрон уподоблялся волчку или веретену. Кстати, именно отсюда происходит термин «спин»: по английски spin означает «верчение». Однако очень скоро пришлось отказаться от подобных модельных представлений, в частности, по следующей причине. Вращающийся заряженный шарик должен обладать магнитным моментом, причём отношение магнитного момента к механическому должно иметь значение

$$\frac{\mu}{M} = -\frac{e}{2m_e c}.$$

Действительно, экспериментально было установлено, что электрон, наряду с собственным механическим моментом, обладает также и собственным магнитным моментом μ . Однако ряд опытных фактов, в частности, эффект Зеемана, свидетельствует о том, что отношение собственных магнитного и механического моментов в два раза больше, чем для орбитальных моментов:

$$\frac{\mu}{M} = -\frac{e}{m_e c}.$$

Таким образом, представление об электроне как о вращающемся шарике оказалось несостоятельным. Спин – это внутреннее свойство, присущее электрону, подобно тому, как ему присущи заряд и масса.

Замечание 2

Важнейшим отличием спина от орбитального момента является сохранение абсолютного значения спина. Это связано с тем, что спин – внутреннее свойство частицы. У него может меняться только проекция S_z , т.е. спин может по-разному ориентироваться в пространстве.

Так, спин электрона имеет только две ориентации

$$s_z = -\hbar/2 \text{ и } s_z = \hbar/2.$$

Напротив, орбитальный момент изменяется по абсолютному значению и при $l=0$ обращается в ноль (это внешняя характеристика частицы).

Замечание 3

Состояние квантовой частицы со спином существует только при наличии магнитного поля. Именно при $B \neq 0$ входящая в уравнение Шредингера энергия взаимодействия частицы с полем зависит от спина частицы через ее магнитный момент. Во всех остальных случаях этой зависимости нет и квантовая механика спиновой и бесспиновой частиц ничем не отличается.

4.1.1. Полный момент

Из-за существования спина полный момент частицы является суммой спинового и орбитального момента:

$$\vec{I} = \sum_i \vec{L}_i + \sum_i \vec{s}_i. \quad (4.13)$$

Эта величина задается одним неотрицательным числом J :

$$I_z = -\hbar J, -\hbar(J-1), \dots, \hbar(J-1), \hbar J, \quad (4.14)$$

и абсолютным значением полного момента

$$I = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (4.15)$$

Если все частицы системы имеют целочисленный спин или если число частиц с полуцелым спином чётное, то J принимает только целочисленные значения.

§ 4.2. Опыт Штерна и Герлаха

Так как z -компонента момента импульса принимает только строго определённые значения, то квантовый магнитный момент не может быть ориентирован в пространстве произвольно по отношению к любому направлению. Этот факт получил название пространственного квантования магнитного момента.

Впервые он наблюдался в 1922 году в экспериментах О. Штерна и В. Герлаха. Они пропускали узкий пучок атомов серебра через сильно неоднородное магнитное поле, которое было ориентировано в одном направ-

лении. Обозначим магнитный момент атома серебра как $\vec{\mu}$. Систему координат выберем так, чтобы вектор магнитной индукции был направлен вдоль оси Z:

$$\vec{B} = \{0, 0, B\}$$

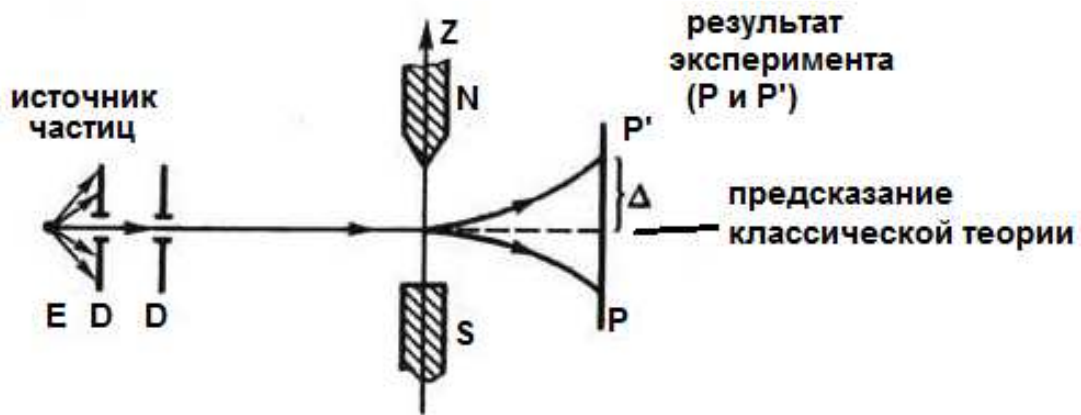


Рис. 4.3. Схема опыта Штерна и Герлаха

В этом поле атом с магнитным моментом μ обладает энергией

$$U = -(\vec{\mu}\vec{B}) = -\mu_z B.$$

В неоднородном поле на этот атом действует сила $\vec{F} = \{0, 0, F\}$,

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}.$$

В опытах Штерна и Герлаха распределение магнитных моментов атомов серебра было хаотическим, и предполагалось, что μ_z в соответствии с классическими законами будет принимать любые значения от $-\mu$ до μ (μ – абсолютные значения магнитного момента атома серебра). Экспериментаторы ожидали, что магнитное поле «размывает» атомный пучок и на экране будет протяжённая вертикальная линия, параллельная магнитному полю.

На практике было получено разделение пучка на два узких пучка. Следом каждого из них на экране была узкая линия. При этом обе линии располагались симметрично относительно следа пучка в отсутствие магнитного поля, как показано на рисунке 4.3.

Явление, обнаруженное Штерном и Герлахом, объясняется тем, что атом ${}_{47}\text{Ag}$ имеет один валентный электрон на 4f-оболочке. В невозбуждённом состоянии каждый атом Ag имеет момент импульса, равный только спину одного валентного электрона (орбитальные моменты всех электронов равны нулю, а спины всех электронов компенсируются, за исключением 4f-электрона). Поэтому можем записать: $\mu_z = -\frac{g_0}{m_e} S_z$.

И поскольку $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$, то, следовательно, на атомы серебра в магнитном поле действует две противоположные силы

$$F = \pm \mu_B \frac{\partial V}{\partial z},$$

где μ_B магнетон Бора.

То есть существует только две одинаковых по величине, но противоположных по направлению силы, которые и разделяют поток атомов серебра на два узких пучка. И всё из-за спина.

§ 4.3. Неразличимость квантовых частиц

До сих пор мы рассматривали системы, состоящие из одной частицы. При переходе к *системам* квантовых частиц возникают новые свойства системы. При этом есть два способа, которыми можно различить частицы. Первый метод основывается на различиях внутренних физических свойств частиц, таких как масса, заряд и спин. Если же система состоит из микроскопических частиц одного типа с эквивалентными свойствами, то остаётся второй метод, который должен отследить траекторию каждой частицы. Если бы можно было измерить положение каждой частицы с бесконечной точностью (даже в момент столкновений), то не было бы никакой двусмысленности, о какой частице идёт речь. Но, согласно принципу неопределённости, положение частицы между измерениями нельзя определить строго. Вместо этого ими управляют волновые функции, квадрат модуля которых равен вероятности обнаружения частицы в каждом положении. С течением времени волновые функции имеют тенденцию распространяться и интерферировать, смешиваться и взаимно влиять друг на друга. Становится невозможно определить в каждом последующем измерении, какое из положений частицы отвечает измеренному ранее. Частицы системы, как тогда говорят, «неразличимы» или «тождественны».

Охарактеризуем общую постановку задачи.

В каждый момент времени t состояние системы N квантовых частиц ($N > 1$) задается комплексной волновой функцией вида

$$\Psi(\vec{r}_1, s_{1z}, \dots, \vec{r}_N, s_{Nz}, t). \quad (4.16)$$

Здесь \vec{r}_i – радиус-вектор i -й частицы, а s_{iz} – z -компонент спина i -ой частицы (определима только одна компонента, а остальные – нет).

Физический смысл многочастичной волновой функции такой же как и одночастичной:

$$\omega(\vec{r}, s_{1z}, \dots, \vec{r}_N, s_{Nz}, t) = |\Psi(\vec{r}, s_{1z}, \dots, \vec{r}_N, s_{Nz}, t)|^2,$$

ω – плотность распределения координат и z – компонент спинов частиц в момент времени t .

Поэтому в момент времени t вероятность того что возникает конфигурация системы, в которой одна частица (первая) находится в объеме $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, вблизи \vec{z}_1 и имеет компоненту спина s_{1z} , а вторая в dV_2 вблизи \vec{r}_2 с s_{2z} и т.д. даётся выражением

$$P = |\Psi(\vec{r}_2 s_{1z} \dots \vec{r}_n s_{Nz}, t)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (4.17)$$

Условие нормировки для такой многочастичной волновой функции со спинами имеет вид

$$\sum_{s_{1z} \dots s_{Nz}} \int |\Psi(\vec{r}_2 s_{1z} \dots \vec{r}_n s_{Nz}, t)|^2 dV_1 \dots dV_N = 1. \quad (4.18)$$

В (4.18) суммирование производится по всем ориентациям спинов частиц. Если частицы бесспиновые, то суммирование отсутствует.

Замечание 1

Важная особенность такого подхода заключается в том, что вся система из *нескольких* частиц описывается *одной* волновой функцией. Иными словами, в квантовой теории каждая отдельная частица многочастичной системы не находится в определённом квантовом состоянии, и не может быть описана «своей» волновой функцией, зависящей от координат и спина s_z только этой частицы.

Таким образом, квантовая система многих частиц кардинально отличается от классической системы.

В дальнейшем для сокращения записи будем считать (заменять)

$$r_i, s_{iz} = \xi_i.$$

Многочастичная волновая функция должна удовлетворять уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\xi_1 \dots \xi_N, t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j \Psi + \sum_{j=1}^N U_j(\xi_j) \Psi + \sum_{j \neq k}^N U_{jk}(\xi_j \xi_k) \Psi, \quad (4.19)$$

где m_j – масса j – частицы; $U_j(\xi_j)$ – энергия ее взаимодействия с внешним полем; $U_{jk}(\xi_j \xi_k)$ – энергия взаимодействия j -й и k -й частиц.

Как и раньше, развитие системы можно найти, подставив в (4.19) $\Psi(\xi_1 \dots \xi_N, 0)$.

Замечание 2

Система квантовых частиц обладает специфическими особенностями, которые заключаются в принципиальной неразличимости или *тождественности* одинаковых частиц.

У этого свойства нет аналога в классической физике, поскольку там всегда можно проследить траекторию любой частицы и не спутать ее с другими. Но в квантовой механике частицы теряют свою идентичность, так как двигаются не по траекториям, а значит, проследить за ними принципиально невозможно.

Действительно, если мы зафиксировали в $t=0$ положение двух одинаковых частиц, то уже в $t=dt$ из-за принципа неопределенности

$$\Delta x_1(dt) = \Delta x_1 + \frac{\hbar dt}{m\Delta x_1},$$

$$\Delta x_2(dt) = \Delta x_2 + \frac{\hbar dt}{m\Delta x_2}.$$

Их положения могут перекрыться (особенно если начальное положение определено с большой точностью), и, следовательно, понять, где какая частица, станет невозможно.

Отсюда следует, что перестановка любых двух одинаковых частиц не влияет ни на одну из физических величин и, следовательно, не изменится ни одна из квантово-механических вероятностей.

Рассмотрим, к каким последствиям это приводит.

Сформулируем положение, которой легко получить, проведя пару раз замену $\xi_i \rightarrow \xi_j \rightarrow \xi_i$.

Только симметричные или антисимметричные решения многочастичных уравнений Шредингера описывают состояние систем одинаковых частиц, существующих в природе.

4.3.1. Принцип Паули

Сначала опытным путем была установлена, а затем в 1940 году В. Паули теоретически обосновал зависимость типа симметрии волновой функции системы одинаковых частиц от их спина. Системы одинаковых частиц с целыми спинами описываются только симметричными волновыми функциями.

Антисимметричные волновые функции характеризуют состояния только систем частиц с полуцелыми спинами.

Волновые функции при перестановке пары частиц изменяются на $\exp(i\alpha)$. Если $e^{i\alpha} = 1$ – это схемы волновой функции, а если $e^{i\alpha} = -1$ – это антисимметричные волновые функции.

Из-за этого зависимость многочастичных волновых функций от спинов частиц существенна даже в тех случаях, когда силовое взаимодействие между ними пренебрежимо мало.

Поэтому спины частиц являются важнейшими характеристиками макроскопических частиц – от них зависят статистические свойства многочастичных систем.

Впервые статистические свойства многочастичных систем с целочисленным спином (такие частицы называются *бозонами*) были исследованы М. Бозе и А. Эйнштейном в 1924 году. Бозонами являются фотоны – кванты электромагнитного излучения, фононы – кванты колебаний кристаллической решётки кристаллов, пионы – субатомные частицы с наименьшей массой.

Э. Ферми и П. Дирак 1926 году провели аналогичные изыскания для систем частиц с полуцелым спином – *фермионов* (электронов, протонов, нейтронов).

Если частицы системы не взаимодействуют между собой, то антисимметрия волновых функций одинаковых фермионов означает, что **два и более одинаковых фермиона не могут находиться в одинаковых состояниях**. В этом заключается элементарная формулировка **принципа запрета Паули**.

Докажем элементарный принцип Паули. Для этого рассмотрим два невзаимодействующих фермиона. Каждую частицу можно описать своим уравнением Шрёдингера и, соответственно, своей волновой функцией.

Пусть один фермион находится в состоянии с $\Psi_\alpha(\xi_1, t)$, а другой в состоянии с $\Psi_\beta(\xi_2, t)$. Состояние всей системы в целом можно описать волновой функцией $\Psi(\xi_1, \xi_2, t)$, равной произведению Ψ_α и Ψ_β , которое из-за того, что частицы – фермионы, может быть антисимметризовано по аргументам ξ_1 и ξ_2 :

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_\alpha(\xi_1, t) \Psi_\beta(\xi_2, t) - \Psi_\alpha(\xi_2, t) \Psi_\beta(\xi_1, t) \}, \quad (4.20)$$

где множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ введен для нормировки.

Если $\alpha = \beta$, то состояния невзаимодействующих фермионов одинаковы. Но в этом случае $\Psi(\xi_1, \xi_2, t) = 0$, а это означает, что невзаимодействующие фермионы не могут находиться в одном состоянии.

При наличии взаимодействия фермионов принципом Паули называют требования антисимметрии волновых функций относительно перестановки одинаковых фермионов.

Глава 5.

СТРУКТУРА АТОМОВ

Задачей этой главы является построение и исследование картины квантового внутриатомного движения. Но для начала введём некоторые упрощающие положения, применимые к атомам:

- атомное ядро в тысячи раз тяжелее электронов на электронной оболочке. Поэтому движение ядра совпадает с поступательным движением атома;

- внутриатомным является только движение электронов вокруг ядра;

- мы будем в качестве начала системы отсчёта выбирать ядро атома.

В этой системе ядро – неподвижный источник силового поля, в котором движутся атомные электроны;

- электрон – это микроскопическая «лёгкая» частица, «уследить» за движением которой невозможно. Другими словами, нельзя описать движение электрона посредством зависимости его радиуса-вектора от времени. В квантовой механике движение электрона описывается с помощью волновой функции, которая определяет *вероятность* обнаружить частицу в том или ином месте пространства;

- скорости электронов в атоме нерелятивистские, $v \sim 10^{-2} \text{ м/с}$;

- из последнего предположения следует, что главным взаимодействием в системе является кулоновское взаимодействие. Оно на несколько порядков превышает взаимодействие магнитных моментов атомных частиц друг с другом и магнитным полем токов, образованных движением электронов вокруг ядра.

Для исследования квантового движения в атоме надо решить уравнение Шрёдингера для электронов с учетом следующих потенциалов:

$$U_j = -\frac{Ze^2}{r_j}, \quad U_{j,k} = -\frac{e^2}{r_{j,k}}. \quad (5.1)$$

Здесь Z – порядковый номер атома в периодической таблице, равный заряду ядра, r_j – расстояние от ядра до j -го электрона, а $r_{j,k}$ – расстояние между j -м и k -м электронами.

Поскольку атом имеет конечные размеры, то понятно, что волновая функция электрона должна быстро убывать на расстояниях, много больших размера атома ($r \gg l_{\text{атома}}$).

Записанное ранее уравнение Шрёдингера в форме (3.1) и (3.2) не содержит спинов. Поэтому по отдельности действуют законы сохранения орбитального момента атома и его спинового момента. Соответственно, волновая функция распадается на произведение, соответственно, координатной и спиновой волновых функций, из которых уравнением Шрёдингера определяется только первая.

§ 5.1. Атом водорода

Рассмотрим атом водорода как простейшую систему с одним протоном и одним электроном. Электрон движется в кулоновском поле ядра и обладает потенциальной энергией

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}.$$

Тогда координатная волновая функция $\Psi(\vec{r})$ стационарного состояния электрона в атоме водорода с энергией ε будет решением уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{r} \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \cdot \Psi(\vec{r}). \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2) называется уравнением Шрёдингера для стационарных состояний, или просто **стационарным уравнением Шрёдингера**. Напомним, что по форме это уравнение собственных функций оператора \hat{H} полной энергии и энергия частицы, состояние которой описывается волновой функцией $\Psi(\vec{r})$, будет в точности равна соответствующему собственному значению E гамильтониана \hat{H} . Это дифференциальное уравнение в частных производных. Для того чтобы среди множества различных решений уравнения (5.2) найти единственное $\Psi(\vec{r})$, необходимо выделить его при помощи какого-либо дополнительного начального условия. Решение уравнения (5.2), которое будет убывать при возрастании r , существует только при

$$\varepsilon = \varepsilon_n = -J_H/n^2, n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.3)$$

Величина J_H равна

$$J_H = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ эВ}. \quad (5.4)$$

Набор дискретных значений ε_n образует энергетический спектр атома водорода. Число n называется **главным квантовым числом**.

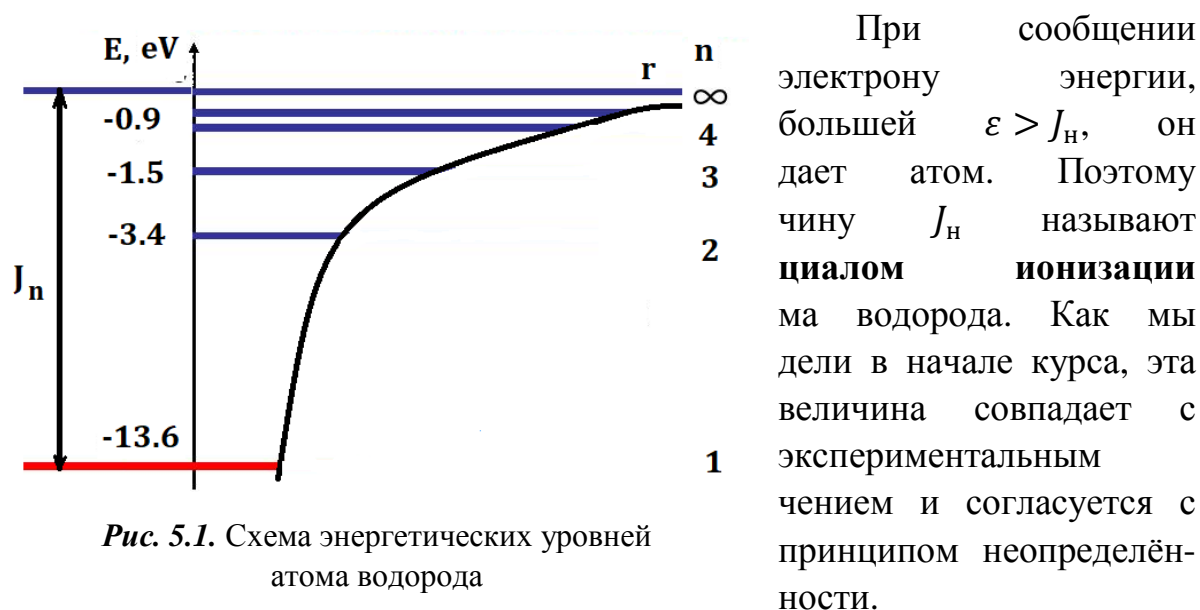


Рис. 5.1. Схема энергетических уровней атома водорода

Координатная волновая функция электрона характеризуется тремя квантовыми числами:

- главным квантовым числом n , $n=1, 2, 3..$;
- орбитальным квантовым числом l , $l=0, 1, \dots, n-1$; всего n значений;
- магнитным квантовым числом m_l , $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l - (2l + 1)$ значений.

Числа l и m_l появляются, поскольку выполняется закон сохранения момента импульса в центрально-симметричном кулоновском поле ядра. Поэтому стационарные состояния электрона отличаются друг от друга значением момента импульса электрона и его ориентацией, т.е. значениями l и m_l .

Квантовые числа мы будем указывать в качестве индексов волновой функции

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{n,l,m_l}(\vec{r}).$$

Таким образом, волновые функции, являющиеся решением уравнения (5.2), образуют счётное множество. Каждой из них присваивается трехзначный номер Ψ_{n,l,m_l} . В основном состоянии $n=1$, $l = m_l = 0$, следовательно,

$$\Psi_{1,0,0}(\vec{r}) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \quad (5.5)$$

Где $r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,53\text{\AA} = 0,53 \cdot 10^{-10}\text{м}$ – боровский радиус. Состояние $\Psi_{1,0,0}(\vec{r})$ сферически симметрично, и плотность нахождения электрона на расстоянии r от ядра будет равна

$$\omega(\vec{r}) \sim r^2 \cdot \exp(-r/r_0). \quad (5.6)$$

Плотность распределения $\omega(\vec{r})$ имеет максимум

$$\frac{d\omega}{dr} \sim 2r \cdot e^{-\frac{2r}{r_0}} \left[1 - \frac{r}{r_0}\right] = 0$$

при $r = r_0$. То есть максимум вероятности нахождения электрона приходится как раз на боровскую орбиту.

Квантовые числа ещё не полностью определяют состояние электрона – есть ещё спиновый момент электрона. Спиновая степень свободы частицы характеризуется магнитным спиновым числом

$$m_\sigma = +\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}.$$

Теперь четыре степени свободы электрона (три пространственных измерения плюс спин) описываются четырьмя квантовыми числами.

Замечание 1. Физический смысл квантовых чисел l и m_l объясняется в главе 4 (см. формулы 4.3- 4.7).

Замечание 2. Сходными с водородом свойствами обладают водородоподобные ионы. Любой из них состоит из ядра с зарядом Ze и одного электрона. Соответственно, энергетический спектр водородоподобного иона получается из (5.3) умножением на Z^2 :

$$\varepsilon_n = -Z^2 J_n / n^2, \quad (5.7)$$

а размер иона оказывается в Z раз меньше боровского радиуса

$$r_0(Z) = \frac{r_0}{Z} = \frac{\hbar^2}{Zme^2}. \quad (5.8)$$

Это происходит потому, что электрон теперь притягивается к ядру в Z раз сильнее.

Замечание 3. Очевидно, и для атома водорода, и для водородоподобных ионов энергия состояния n, l, m_l, m_σ зависит только от главного квантового числа n .

§ 5.2. Атомы с двумя и более электронами

5.2.1. Самосогласованное поле

Уравнение Шрёдингера для атомов с двумя и более электронами не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим приобретают значение приближённые методы вычисления энергии и волновых функций стационарных состояний атомов. Наиболее существенным из них является метод самосогласованного поля (ССП). Идея СПП состоит в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в поле, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами.

Если заряды движутся в центрально симметричном поле и распределение зарядов сферически симметрично, то на расстоянии R от ядра на результирующее поле влияют только те заряды, которые находятся внутри сферы радиуса R . Согласно теореме Гаусса все остальные (внешние) заряды будут создавать нулевой поток электрического поля через поверхность радиуса R .

При $r \ll r_0$, т.е. для ближайшего к ядру электрона

$$U \approx -\frac{Ze^2}{r}.$$

А если рассматривать область пространства $r > r_0$, то на электрон будет действовать не только ядро, но и два ближних к нему электрона (два, потому что из-за запрета Паули в одном состоянии с числами n, l, m_l могут находиться два электрона с $m_\sigma = \pm 1/2$).

Тогда

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{2e^2}{r} = -\frac{(Z-2)e^2}{r}, \quad r > r_0.$$

И так далее, чем дальше мы удаляемся от ядра, тем сильнее оно экранируется внутренними электронами. Поэтому на самый дальний электрон будет действовать поле

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{(Z-1)e^2}{r} = -\frac{e^2}{r}, \quad r \gg r_0.$$

Таким образом, потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле зависит от его удаления от ядра (см. рис. 5.2).

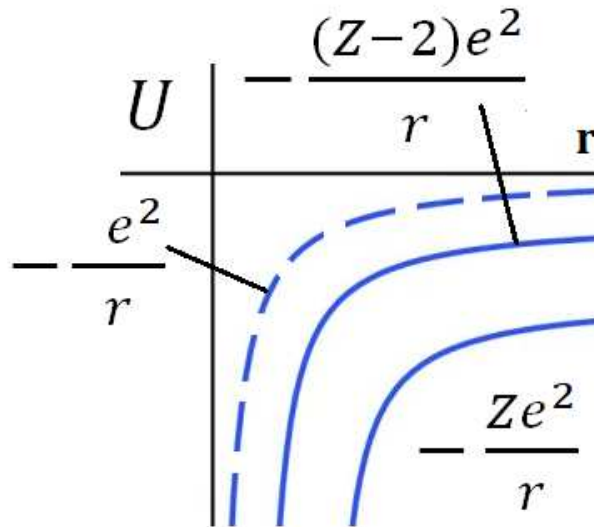


Рис. 5.2. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром

5.2.2. Оболочечная модель

В ССП-приближении одночастичные электронные состояния в каждом атоме определяются той же самой четвёркой квантовых чисел. Однако теперь $U(r) \neq \frac{\alpha}{r}$, и поэтому при численном решении уравнения Шрёдингера получим, что энергия электрона существенно зависит от n и слабее — от l . Поэтому вводят понятие спектра оболочечного типа $\epsilon n l$.

Дадим определение: **оболочкой** называется группа состояний, близких друг другу по энергии. Так как энергия электрона задается парой чисел, а его состояние — четырьмя числами, то в каждом атоме отсутствует однозначное соответствие энергии и состояния электрона.

Например, электроны обладают одинаковой энергией в состояниях

$$n=1, l=0, m_l=0, m_\sigma = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad n=1, l=0, m_l=0, m_\sigma = -\frac{1}{2}.$$

Соответственно, говорят, что в атоме энергетический уровень **вырожден** по квантовому числу m_σ . А если $l \neq 0$, то и по числу m_l .

Замечание

Поскольку в атоме водорода $E_n \neq f(l)$, то поэтому есть дополнительное вырождение по орбитальному квантовому числу l .

По мере развития атомной физики сложилась целая система обозначений для групп одночастичных состояний.

Состояния с одним и тем же главным квантовым числом n обозначаются начиная с буквы К:

$$\begin{array}{cccc} n=1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{К} & \text{L} & \text{M} & \text{N} \dots \text{-оболочки} \end{array}$$

Это рентгенографическое обозначение, указывающее на основные линии в спектре испускания.

Число состояний на n -й оболочке определяется состояниями

$$\left\{ \begin{array}{l} l=0,1\dots n-1, \\ m_l=-l \dots l, \\ m_\sigma = \pm \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

и равно

$$\beta(n)=2n^2. \quad (5.9)$$

Таким образом, К-оболочка содержит 2 электрона, L – 8 электронов, M – 18 и так далее.

Для обозначения состояния с различными орбитальными моментами используют латинские буквы

$$\begin{array}{l} l = 0 \text{ – s – «sharp»}, \\ l = 1 \text{ p – «principal»}, \\ l = 2 \text{ d – «diffuse»}, \\ l = 3 \text{ f – «fundamental»}. \end{array}$$

Раньше так называли серии линий излучения щелочных металлов.

Так как энергия в неоднородном атоме зависит от n и l , то принято обозначать состояние атома парой чисел

$$1s - n = 1, l = 0, \{ \text{подразумевается } m_l=0, m_\sigma = \pm \frac{1}{2} \} \quad 2 \text{ электрона}$$

$$2s - n = 2, l = 0, \{ m_l=0, m_\sigma = \pm \frac{1}{2} \} - 2 \text{ электрона}$$

$$2p - n = 2, l = 1, \{ m_l=-1,0,1 \quad m_\sigma = \pm \frac{1}{2} \} - 6 \text{ электронов.}$$

Итак, структура атомов такова:

$$n = 1, \Rightarrow \text{К-слой содержит } 1s\text{-оболочку} - 2 \text{ электрона,}$$

$$n = 2, \Rightarrow \text{L-слой содержит } 2s+2p\text{-оболочку} - 8 \text{ электронов}$$

$$n = 3, \Rightarrow \text{M-слой содержит } 3s+3p+3d\text{-оболочку} - 18 \text{ электронов.}$$

Здесь 3d-оболочка с квантовыми числами $n=3, l=2, m_l=-2,-1,0,1,2$
 $m_\sigma = \pm \frac{1}{2}$ содержит 10 электронов.

§ 5.3. Периодическая таблица Д.И. Менделеева

Периодический закон, открытый Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 г., гласит, что химические свойства элементов проявляют периодическую зависимость от заряда из атомных ядер. Мы можем до некоторой степени понять периодический закон, обобщив физику атома водорода на другие элементы².

В нормальном состоянии атомы нейтральны, так что электронов в них столько же, сколько и протонов. Водород имеет один протон и один электрон, гелий по два того и другого, литий по три и т.д. Когда число электронов в атоме больше одного, они начинают взаимодействовать друг с другом, и задача вычисления их волновых функций и энергетических уровней становится неразрешимой. Поэтому для начала мы будем считать, что электроны не взаимодействуют друг с другом.

Есть два фундаментальных принципа, которые мы должны принять во внимание. Первый – это принцип минимума энергии. Электроны, как правило, занимают состояние (или одно из состояний) с минимальной возможной энергией – основное состояние *ground state*. Этот принцип следует из статистики Больцмана: если атом находится в тепловом равновесии со средой, вероятность его нахождения в состоянии с энергией E пропорциональна величине $\exp(-E/kT)$, где k – постоянная Больцмана, а T – температура среды. Когда скоро $kT \ll E_1 - E_0$, где $E_1 - E_0$ – разность энергий между первым возбужденным состоянием и основным состоянием, то вероятность найти атом в возбужденном состоянии низкая.

Если бы многоэлектронные атомы управлялись исключительно принципом минимальной энергии, то все электроны находились бы на энергетическом уровне с $n = 1$. Однако этого не допускает принцип запрета Паули. Как мы выяснили в § 5.2, энергетический уровень с $n = 1$ вмещает всего два электрона. Если атом имеет больше двух электронов, то оставшиеся будут вытеснены на оболочку $n = 2$, которая вмещает 8 электронов, оболочку $n = 3$, которая вмещает 18 электронов и т.д. Чем выше атомный номер, тем больше оболочек в атоме заполнено.

Иными словами, основное состояние атома образуется последовательным заполнением электронных оболочек, начиная с низшей, как пока-

² Первоначальная формулировка Менделеева гласила, что периодическая зависимость наблюдается от атомного веса элемента, поскольку в то время атомное ядро еще не было открыто.

зано в таблице 5.1. Если оболочка полностью заполнена, она называется **замкнутой оболочкой**.

Таблица 5.1. Основная электронная конфигурация для химических элементов вплоть до $Z = 30$ (для каждого элемента приводится список населенностей энергетических уровней, определяемых квантовыми числами n и l)

Элемент	n	1	2	3	4
	l Z	0	$0\ 1$	$0\ 1\ 2$	$0\ 1\ 2\ 3$
Водород	1	1			
Гелий	2	2			
Литий	3	2	1		
Бериллий	4	2	2		
Бор	5	2	2 1		
Углерод	6	2	2 2		
Азот	7	2	2 3		
Кислород	8	2	2 4		
Фтор	9	2	2 5		
Неон	10	2	2 6		
Натрий	11	2	2 6	1	
Магний	12	2	2 6	2	
Алюминий	13	2	2 6	2 1	
Кремний	14	2	2 6	2 2	
Фосфор	15	2	2 6	2 3	
Сера	16	2	2 6	2 4	
Хлор	17	2	2 6	2 5	
Аргон	18	2	2 6	2 6	
Калий	19	2	2 6	2 6	1
Кальций	20	2	2 6	2 6	2
Скандий	21	2	2 6	2 6 1	2
Титан	22	2	2 6	2 6 2	2
Ванадий	23	2	2 6	2 6 3	2
Хром	24	2	2 6	2 6 5	1
Марганец	25	2	2 6	2 6 5	2
Железо	26	2	2 6	2 6 6	2
Кобальт	27	2	2 6	2 6 7	2
Никель	28	2	2 6	2 6 8	2
Медь	29	2	2 6	2 6 10	1
Цинк	30	2	2 6	2 6 10	2

Начнем с конфигурации атома водорода:

${}_1H: 1s^1$ – один электрон;

${}_2He: 1s^2$ – оболочка замкнута, гелий – инертный газ;

${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ – углерод;

${}_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$ – неон, инертный газ.

Приведем ещё примеры.

${}_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ – полупроводник;

${}_{18}\text{Ar} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ – аргон, инертный газ;

${}_{32}\text{Ge} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ – валентные электроны расположены так же, как у кремния (Si).

А теперь введем в картину взаимодействия между электронами. Квантовую задачу многих тел можно упростить, заметив, что электроны на разных оболочках, как правило, слабо взаимодействуют между собой. Так происходит потому, что электроны более низких оболочек располагаются намного ближе к ядру. Пространственные перекрытия волновых функций, связанных с разными оболочками, относительно невелики, так что электроны проводят мало времени в непосредственной близости друг к другу. «С точки зрения» электронов внешних оболочек, частицы внутренних оболочек играют роль плотной отрицательно заряженной сферы (отсюда и термин «оболочка») вокруг ядра, экранируя его притягивающий потенциал своим отрицательным зарядом.

Химические свойства элемента определяются прежде всего электронами самой внешней занятой оболочки – **валентной**. Эти электроны обладают наибольшими энергиями и поэтому скорее вступают в химические реакции. Принципиальным фактором является число электронов на внешней оболочке. Если она заполнена (принцип Паули не позволяет дополнительным электронам проникать в неё), то атом неохотно реагирует с другими атомами (это свойственно **инертным газам**). Атомы благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn из-за замкнутых валентных оболочек очень инертны, т.е. они практически не вступают в химические связи с другими атомами. Как можно видеть в таблице 5.1, так обстоит дело с гелием ($Z = 2$) и неоном ($Z = 2 + 8 = 10$). Обратите внимание, что следующий инертный газ аргон имеет атомный номер $Z = 18$, а не $Z = 2 + 8 + 18 = 28$, так что он не следует данному правилу. Немного позже объясним эту особенность.

Щелочные металлы. Если валентная оболочка содержит только один электрон (у лития $Z = 3$, натрия $Z = 11$, калия $Z = 19$), то он слабо взаимодействует с электронами внутренних оболочек и ведёт себя так, как будто он единственный электрон в атоме. Такие элементы называются щелочными металлами. При вступлении в химические реакции эти атомы

чаще всего отдают свой единственный валентный электрон и превращаются в положительные ионы. Происходит это потому, что энергия связанного состояния валентного электрона близка к нулю.

У **галогенов** (фтора с $Z = 10 - 1 = 9$, хлора с $Z = 18 - 1 = 17$, и т.д), наоборот, в валентной оболочке не хватает только одного электрона, а значит, подобным атомам «выгоднее» «перетащить» к себе какой-нибудь электрон и заполнить таким образом свою внешнюю оболочку, придя в низкоэнергетическое собственное состояние. Именно поэтому щелочные металл и галогены склонны мощно реагировать друг с другом, образуя стабильные соединения, такие как поваренная соль $NaCl$.

У группы элементов, которая начинается с калия ($Z = 19$), оболочка $n = 4$ начинает заполняться еще до того, как заполнилась оболочка $n = 3, l = 2$. Причина в следующем. Мы уже выяснили, что в атоме водорода состояния с одним и тем же главным квантовым числом n , но с разными орбитальными квантовыми числами l обладают одинаковой энергией. Оказывается, это уникальное свойство атомов и ионов, имеющих один электрон. Электроны с большими значениями момента импульса l располагаются в среднем дальше от ядра. Следовательно, в многоэлектронном атоме электрон в состоянии с большим l заслонен от поля ядра другими электронами, а потому обладает большей энергией, чем его собрат с тем же n , но меньшим l . Это свойство особенно ярко проявляется при высоких значениях n и l . В частности, состояния с $n = 3, l = 2$ обладают большей энергией, чем состояния с $n = 4, l = 0$. Поэтому после **аргона**, у которого состояния с $n = 3, l = 0$ и 1 заполнены, начинает заполняться четвёртая оболочка, хотя в третьей есть ещё вакантные места. Именно по этой причине аргон ведёт себя как инертный газ.

Разумеется, третья оболочка тоже должна будет когда-то заполниться. Такое происходит при значениях Z от 21 до 30 (от скандия до цинка). Поскольку у всех этих элементов, кроме хрома и меди, на внешней оболочке находится два электрона, все они имеют относительно схожие химические свойства.

Таким образом, периодическая таблица показывает, что сходные свойства атомов обусловлены совпадающей конфигурацией валентных оболочек. Например, элементы кремний и германий (Si и Ge) проявляют полупроводниковые свойства.

5.3.1 Спектры щелочных металлов

Спектры испускания атомов щелочных металлов, подобно спектру водорода, состоят из нескольких серий линий. Наиболее интенсивные из них получили названия: главная – “sharp”, резкая – “principal”, диффузная – “diffuse” и основная – “fundamental” (или серия Бергмана).

Эти названия имеют следующее происхождение. Главная серия называется так, потому что она наблюдается и при поглощении. Следовательно, она отвечает переходам атома в основное состояние. Резкая и диффузная серии состоят, соответственно, из резких и размытых линий. Серия Бергмана была названа основной за своё сходство с сериями атома водорода.

Ещё в конце прошлого столетия Ридберг установил эмпирические формулы, позволяющие вычислить частоты серий щелочных металлов. Эти формулы для всех серий сходны и имеют вид

$$\omega = \omega_{\infty} = -\frac{R}{(n+\alpha)^2}. \quad (5.10)$$

Здесь ω_{∞} – частота, отвечающая границе серии, α – некоторое дробное число, R – постоянная Ридберга, равная

$$R = mk^2q^4 / (4\pi h^3c) = 1.097 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}.$$

Таким образом, частоты линий могут быть представлены как разности двух термов: постоянного ω_{∞} и переменного, имеющего более сложный вид, чем бальмеровский терм R/n^2 . Константы ω_{∞} и α для различных серий имеют различное значение. Так, например, спектральные серии натрия можно представить следующими формулами.

Резкая серия:

$\omega = S_{\infty} - -\frac{R}{(n+s)^2}$ $n = 4, 5, \dots$ (буква s является начальной буквой наименования серии: sharp – резкий).

Главная серия:

$\omega = P_{\infty} - -\frac{R}{(n+p)^2}$ $n=3, 4, \dots$ (principal – главный).

Основная серия (серия Бергмана):

$\omega = F_{\infty} - -\frac{R}{(n+f)^2}$ $n=4, 5, \dots$ (fundamental – основной).

При указанных значениях числа n константы в переменных термах имеют для натрия значения:

$$s = -1,35,$$

$$p = -0,87,$$

$$d = -0.01,$$

$$f = 0.$$

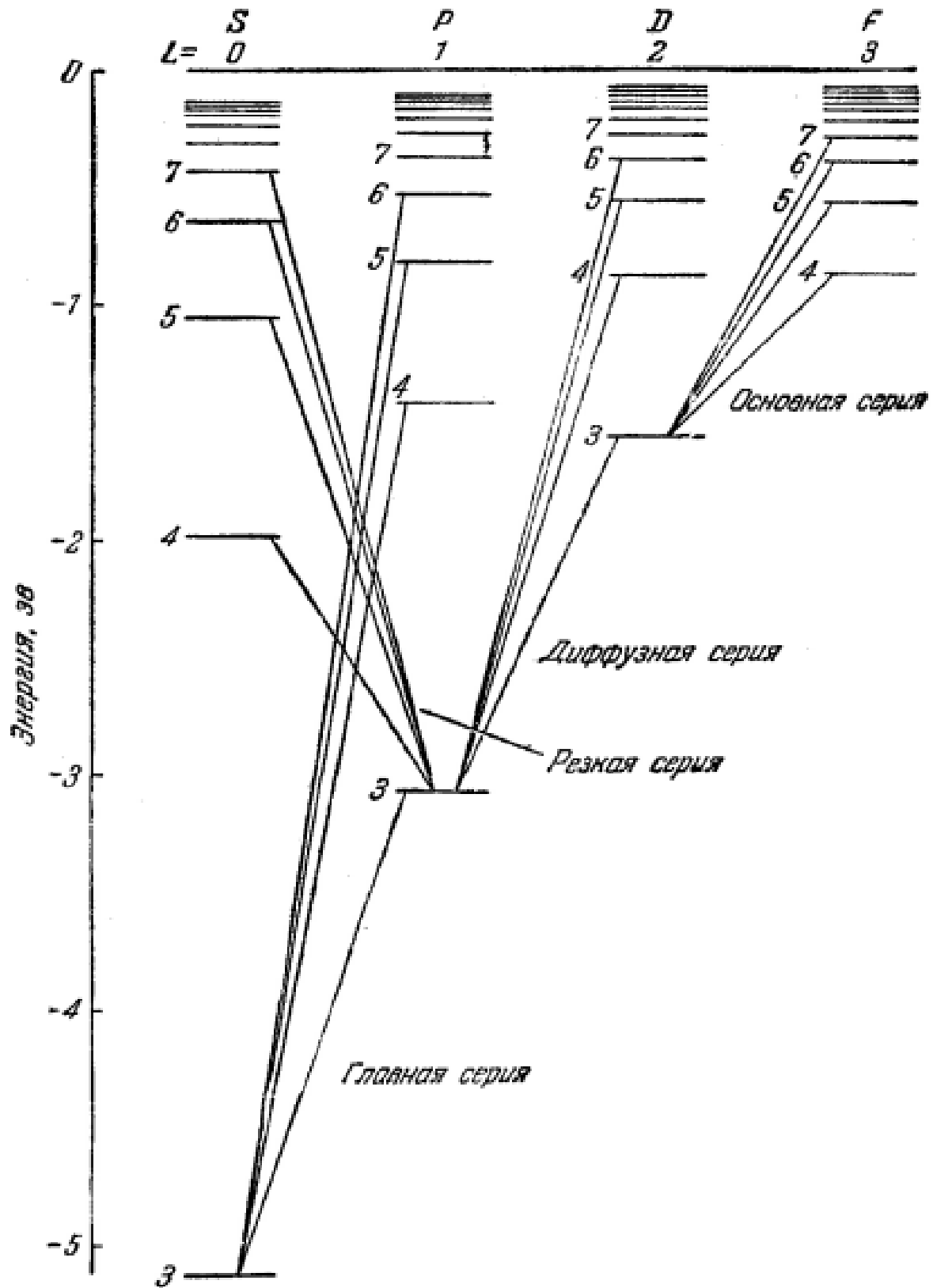


Рис. 5.3. Схема оптических переходов в спектре атома натрия

Вследствие равенства константы f нулю переменный терм в формуле для основной серии совпадет с бальмеровским, а сама серия, как уже отмечалось, является водородоподобной.

Для сокращения условились записывать переменные термы, указывая число n с добавлением букв S, P, D, F соответственно, для каждой серии. Тогда переменный терм резкой серии вместо $R/(n + s)^2$ будет иметь вид nS .

Переменный терм главной серии запишется как nP , диффузной – nD и, наконец, основной – nF .

Переписывая формулы для серий натрия с использованием сокращённых обозначений, учтём также то обстоятельство, что как было установлено экспериментально, постоянный терм главной серии P_∞ оказался совпадающим с переменным термом резкой серии для $n = 3$ ($P_\infty = 3S$). Постоянные термы S_∞ и D_∞ оказались одинаковым и равными переменному терму главной серии для $n = 3$ ($S_\infty = D_\infty = 3P$). Постоянный терм основной серии F_∞ оказался равным переменному терму диффузной серии для $n = 3$ ($F_\infty = 3D$). Таки образом, спектральные серии натрия могут быть представлены в следующем виде:

$$\text{Резкая серия: } \omega = 3P - nS \quad n=4, 5, \dots$$

$$\text{Главная серия: } \omega = 3S - nP \quad n=3, 4, \dots$$

$$\text{Диффузная серия: } \omega = 3P - nD \quad n=3, 4, \dots$$

$$\text{Основная серия: } \omega = 3D - nF \quad n=4, 5, \dots$$

Мы пришли к весьма существенному результату. Выяснилось, что линии всех четырех спектральных серий можно получить путём комбинации четырёх типов (рядов) термов: nS , nP , nD и nF .

Терм с точностью до постоянного множителя совпадает с энергией соответствующего состояния атома. Следовательно, каждому ряду спектральных термов должен соответствовать свой ряд энергетических уровней. Эмпирическая схема уровней атома натрия изображена на рисунке 5.3. Схемы уровней других щелочных металлов имеют такой же характер, как у натрия.

Схема уровней натрия (рис. 5.3) отличается от схемы уровней водородного атома (рис. 5.1) тем, что аналогичные уровни в различных рядах лежат на неодинаковой высоте. Несмотря на это отличие, обе схемы обнаруживают большое сходство. Это сходство даёт основание предположить, что спектры щелочных металлов испускаются при переходах самого

внешнего (так называемого **валентного** или **оптического**) электрона с одного уровня на другой.

Поскольку уровни различных рядов в этом случае не лежат на одинаковой высоте, следует принять, что энергия оптического электрона в атоме щелочного металла зависит от величины момента импульса электрона (чего мы не наблюдали для водорода).

В более сложных, чем водород, атомах, имеющих несколько электронов, можно считать, что каждый из электронов движется в усреднённом поле ядра и остальных электронов. Это поле уже не будет кулоновским, но обладает центральной симметрией (зависит только от расстояния от ядра r). В самом деле, в зависимости от степени проникновения электрона вглубь атома заряд ядра будет для данного электрона в большей или меньшей степени экранироваться другими электронами, так что эффективный заряд, воздействующий на рассматриваемый электрон, не будет постоянным. Вместе с тем, поскольку электроны движутся в атоме с огромными скоростями, усреднённое по времени поле можно считать центрально-симметричным.

Глава 6.

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ

Ранее мы рассмотрели несколько примеров конкретных задач на отыскание собственных значений и собственных функций квантовомеханических операторов физических величин.

В частности, при отыскании собственных значений энергии и решении *стационарного* уравнения Шредингера³

$$\hat{H}_0 \Psi_m = E_m \Psi_m.$$

Стационарное равновесное состояние системы отвечает наиболее вероятным спектральным распределениям. Теперь же мы установим, какое влияние оказывают **малые возмущения**, добавляемые к нулевому гамильтониану \hat{H}_0 , на его собственные значения E_m и собственные функции Ψ_m . Такая задача часто возникает на практике, например, при воздействии электрических или магнитных полей на атомы, при столкновении атомов.

§ 6.1. Стационарная теория возмущения

Пусть нам задан некоторый оператор Гамильтона \hat{H}_0 и известны его собственные значения E_m и собственные функции Ψ_m . Выясним, какими будут новые собственные функции и собственные значения, когда появится поправка \hat{H}' , связанная с внешним возмущением:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'. \quad (6.1)$$

Если выполняется условие $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$, состояние называется **квазистационарным**⁴, в этом случае можно применять теорию возмущений.

³ См. часть I настоящей учебной пособия (с. 52, 60 и примеры главы 3).

⁴ «Почти стационарным».

6.1.1. Поправки первого порядка

Представим оператор \hat{H} в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}', \quad (6.2)$$

где $0 \ll \lambda \ll 1$ – некоторый параметр. Он как бы «включает» \hat{H}' , если $\lambda \neq 0$ и «не включает» его, если $\lambda = 0$. Обозначим собственные значения «возмущённого» уравнения как W и будем искать их в виде собственных функций φ уравнения

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')\varphi = W\varphi. \quad (6.2)$$

Представим собственные значения и собственные функции разложенными в ряд по целым положительным степеням параметра λ :

$$\begin{aligned} \varphi &= W_0 + \lambda \varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \dots, \\ E &= W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \end{aligned} \quad (6.3)$$

Подставляя разложение (6.3) в уравнение (6.2) и приравнявая коэффициенты при $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2$ в обеих частях, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \hat{H}_0 \varphi_0 = W_0 \varphi_0, \\ \hat{H}_0 \varphi_1 + \hat{H}' \varphi_0 = W_0 \varphi_1 + W_1 \varphi_0, \\ \hat{H}_0 \varphi_2 + \hat{H}' \varphi_1 = W_0 \varphi_2 + W_1 \varphi_1 + W_2 \varphi_0. \end{cases} \quad (6.4)$$

Первое уравнение в (6.4) идентично уже решённому нами без учета возмущения H' и для него в нулевом приближении имеем

$$\varphi_0 = \Psi_m, \quad W_0 = E_m. \quad (6.5)$$

Займемся вторым уравнением в системе (6.4). Разложим φ_1 в ряд по функциям Ψ_n

$$\varphi_1 = \sum_n a'_n \Psi_n \quad (6.6)$$

и подставим его в (6.4). Получим равенство

$$\sum_n a'_n E_n \Psi_n + H' \Psi_m = E_m \sum_n a'_n \Psi_n + W_1 \Psi_m,$$

умножая которое на Ψ_k^n и интегрируя, а также используя условия ортонормирования

$$\langle \Psi_n | \Psi_k \rangle = \delta_{nk}, \quad (*)$$

получаем

$$E_k a'_n + \hat{H}'_{km} = E_m a'_k + W_1 \delta_{km}, \quad (6.7)$$

из которого при $k \neq m$ следует, что

$$a'_k = \frac{H'_{km}}{E_m - E_k}, \quad (6.8)$$

а при $k=m$

$$W_1 = H'_{mm}. \quad (6.9)$$

Здесь H'_{km} – матричный элемент перехода $m \rightarrow k$: $H'_{km} = \int \Psi_k^* H' \Psi_m dx$.

Таким образом, уравнение (6.9) позволяет определить W_1 , поправку первого порядка к энергии E_m . Это важнейший результат квантовой механической теории возмущений.

Таким образом, собственные функции и собственные значения с учетом поправки **первого порядка** даются формулами

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \Psi_m + \sum_{k \neq m} \frac{H'_{km}}{E_m - E_k}, \\ W &= E_m + H'_{mm}. \end{aligned} \quad (6.9a)$$

6.1.2. Поправки второго порядка

Теперь найдем выражения для поправок второго порядка W_2 и φ_2 . Представим φ_2 в виде ряда

$$\varphi_2 = \sum_n a_n^2 \Psi_n$$

и подставим этот ряд в третью формулу (6.4):

$$\sum_n a_n^2 E_n \Psi_n + \hat{H}' \sum_n a_n^2 \Psi_n = \sum_n a_n^2 E_m \Psi_n + W_1 \varphi_1 + W_2 \Psi_m.$$

Подставляя сюда разложения для φ_1 (6.6), умножая его на Ψ_k и интегрируя, а также используя условие ортонормирования (*), приходим к уравнению

$$a_n^2 E_k + \sum_n a_n^2 H'_{kn} = a_n^2 E_m + W_1 a_n^2 + W_2 \delta_{mk}. \quad (6.10)$$

Полагая в этом уравнении $k=m$, получаем формулу

$$W_2 = \sum_n a_n^2 H'_{mn} - W_1 a_m^2 = \sum_{n \neq m} a_n^2 H'_{mn} + a_m^2 H'_{mm} - W_1 a_m^2.$$

Подставляя сюда явные выражения для a_n^2 (6.8) и W_1 (6.9), приходим к важной формуле:

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{(H'_{mn})^2}{E_m - E_n} \quad (6.11)$$

для поправки второго порядка к энергии. Кроме этого, можно найти

$$a_k^2 = \sum_{n, m} \left[\frac{H'_{kn} H'_{mn}}{(E_m - E_n)(E_m - E_k)} - \frac{H'_{mm} H'_{km}}{(E_m - E_k)^2} \right], \quad k \neq m. \quad (6.12)$$

Если учесть условия нормировки, то можно определить ещё a_n^2 в виде

$$a_n^2 = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{(H'_{mn})^2}{(E_m - E_k)^2}. \quad (6.13)$$

Таким образом, мы получили выражение для собственных функций и собственных значений с учётом поправок первого и второго порядка:

$$\begin{aligned} \varphi_1 = & \Psi_m + \sum_{k \neq m} \frac{H'_{km}}{E_m - E_k} \Psi_k + \\ & + \sum_{k \neq m} \left\{ \Sigma_{n,m} \left[\frac{H'_{kn} H'_{mn}}{(E_m - E_n)(E_m - E_k)} - \frac{H'_{mm} H'_{km}}{(E_m - E_k)^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{(H'_{km})^2}{(E_m - E_k)^2} \Psi_m.$$

$$W = E_n + H'_{mm} + \Sigma_{n \neq m} \frac{(H'_{mn})^2}{E_m - E_n}. \quad (6.15)$$

Замечание

Согласно формуле (6.11) поправка второго порядка всегда стремится увеличить энергетические разности $(E_m - E_n)$. В квантовой механике это звучит как «энергетические уровни стремятся оттолкнуться друг от друга».

§ 6.2. Временная теория возмущения

Временная теория возмущения используется в качестве основного орудия при изучении вызываемых возмущениями квантовых переходов, т.е. переходов системы одного энергетического уровня на другой.

Мы уже отмечали, что для системы с не зависящим явно от времени гамильтонианом общее решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \Psi(\hat{z}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\hat{z}, t)}{\partial t} \quad (6.16)$$

можно представить в виде

$$\Psi(\hat{z}, t) = \Sigma_n a_n u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (6.17)$$

Здесь a_n – произвольные коэффициенты, u_n – функции, удовлетворяющие уравнению Шрёдингера $\hat{H}_0 u_n = E_n u_n$, т.е. собственные функции гамильтониана.

Предположим, что наша система в некоторый момент обладала энергией E_m , следовательно, $a_m = 1, a_n = 0$ при $n \neq m$. Тогда система будет обладать той же энергией и во все последующие моменты времени t .

Теперь предположим, что систему каким-то образом возмутили, и её гамильтониан изменился:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t). \quad (6.18)$$

Тогда зависящую от времени волновую функцию $\Psi(t)$ нужно находить теперь как решение следующего полного уравнения Шрёдингера:

$$[H_0 + \hat{H}'(t)]\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (6.19)$$

Можно разложить $\Psi(\vec{r}, t)$ в каждый момент времени:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (6.20)$$

Иными словами, теперь коэффициенты $a_n = f(t)$ являются функциями времени.

Предположим, что система в момент $t=0$ обладала энергией E_m . Из этого следует, что $a_m(0) = 1, a_n(0) = 0$ для $m \neq n$. Но теперь система развивается во времени, и a_n в любой последующий момент времени может быть отлична от нуля. Это означает, что в момент t можно с вероятностью $(a_k(t))^2$ обнаружить систему с энергией E_k . Следовательно, чтобы описать эволюцию системы во времени, надо решить уравнение Шрёдингера, и найти $a_n(t)$. Для этого подставим разложение (6.20) в (6.19)

$$\begin{aligned} \sum_n u_n \left[a_n \left(\frac{-iE_n}{\hbar} \right) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} + \dot{a}_n e^{-iE_n t/\hbar} \right] = \\ = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n (\hat{H}_0 + \hat{H}') u_n e^{-iE_n t/\hbar}. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Умножая его на u_k^* и интегрируя, а также используя условие ортонормировки (*), найдём

$$\dot{a}_k = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n H'_{kn}(t) e^{i\omega_{kn} t}. \quad (6.22)$$

Где ω_{kn} – циклическая частота перехода $n \rightarrow k$, равная

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}.$$

До сих пор все было сделано точно, без приближений.

Теперь так же, как и в предыдущем параграфе, введем «включающий» и «выключающий» возмущение \hat{H}' параметр λ :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'(t). \quad (6.23)$$

Представим $a_n(t)$ в виде разложения

$$a_n = a_n^0 + \lambda a_n^1 + \lambda a_n^2 + \dots$$

Подставим в (6.22) и сгруппируем по степени λ , получим уравнения:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{a}_k^0 = 0 \\ \dot{a}_k^1 = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^0 H'_{kn}(t) e^{i\omega_{kn}t} \\ \dots \\ \dot{a}_k^S = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{S-1} H'_{kn}(t) e^{i\omega_{kn}t} \end{array} \right. \quad (6.24)$$

Решением нулевой системы уравнений – первой строки (6.24) служат функции $\dot{a}_k^0 = const$, конкретные значения которых можно выбрать из начальных условий задачи.

$$a_m^0 = 1 \quad a_n^0 = 0, n \neq m, \text{ если } E_m(0).$$

Тогда систему первого приближения (вторая строка 6.24) можно записать в следующем виде.

$$\dot{a}_k^1 = -\frac{i}{\hbar} H'_{km} e^{i\omega_{km}t}. \quad (6.25)$$

При этом величина $(a'_k(t))^2$ даёт в первом приближении вероятность того, что система находится в состоянии k в момент t при условии, что в момент $t=0$ эта же система находилась в состоянии m .

6.2.1. Гармоническое периодическое возмущение

Рассмотрим конкретный пример возмущающего гамильтониана:

$$\hat{H}'(t) = \hat{H}' e^{-i\omega t} + \hat{H}'^+ e^{i\omega t}. \quad (6.26)$$

Два слагаемых в (6.26) необходимо брать, чтобы обеспечить эрмитовость возмущающего гамильтониана.

Подставляя (6.26) в (6.25) и интегрируя по t от нуля до t при $k \neq m$, получаем:

$$\begin{aligned} a'_k(t) &= \int_0^t -\frac{i}{\hbar} H'_{km}(t') e^{i\omega_{km}t'} dt' \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[H'_{km} \frac{e^{i(\omega_{km}-\omega)t} - 1}{\omega_{km} - \omega} + H'_{mk} \cdot \frac{e^{i(\omega_{km}+\omega)t} - 1}{\omega_{km} + \omega} \right]. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Нижний предел $t=0$ для того, чтобы автоматически учесть условие $a_k'(0) = 0$ при $k \neq m$.

Рассмотрим случай, когда $\omega \approx \omega_{km}$. Тогда, согласно (6.27), для вероятности перехода $m \rightarrow k$ за время от $t=0$ до t получаем приближённую формулу

$$(a'_k)^2 \cong \frac{4|H'_{km}|^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{km} \pm \omega)t \right]}{\hbar^2 \omega_{km} \pm \omega}. \quad (6.28)$$

В этой формуле следует брать минус, если $\omega_{km} \approx \omega$, и плюс, если $\omega_{km} \approx -\omega$.

Замечание

Первое слагаемое в (6.27) значительно больше второго, когда $\hbar\omega = E_k - E_m$ и, следовательно, $E_k > E_m$, а второе слагаемое доминирует, когда $E_k < E_m$.

Следовательно, гармоническое возмущение может вызывать квантовые переходы как и вниз, так и вверх по уровням энергии из E_m в E_k , как показано на рис. 6.1.

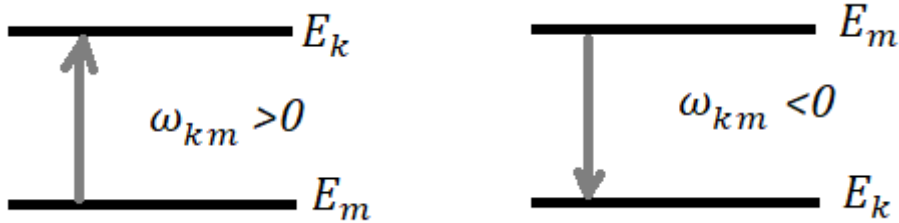


Рис. 6.1. Схема квантовых переходов

6.2.2. Переходы в континуальную группу. Золотое правило Ферми

Выведем формулу для вероятности перехода из дискретного состояния в континуальную группу состояний, близких по энергии к состоянию k . Предположим, что $E_k > E_m$. Обозначим плотность таких состояний $\rho(\omega_{km})$ – это число состояний, приходящихся на единичный частотный интервал.

Поскольку теперь $\omega_{km} \approx \omega$, то в выражении (6.28) выберем минус. Тогда

$$(a'_k)^2 = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} |H'_{km}|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{km} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{km} - \omega)t \right]^2} \rho(\omega_{km}) d\omega_{km}. \quad (6.29)$$

Если $|H'_{km}|^2$ слабо зависит от конечного состояния k , то её можно вынести из-под интеграла. В этом случае под интегралом остаётся произведение функций $g(\omega_{km}, t) = \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{km}-\omega)t\right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{km}-\omega)t\right]^2}$ и $\rho(\omega_{km})$. Поведение функций $\rho(\omega_{km})$ и $g(\omega_{km}, t)$ в зависимости от частоты можно проследить по рисунку 6.2.

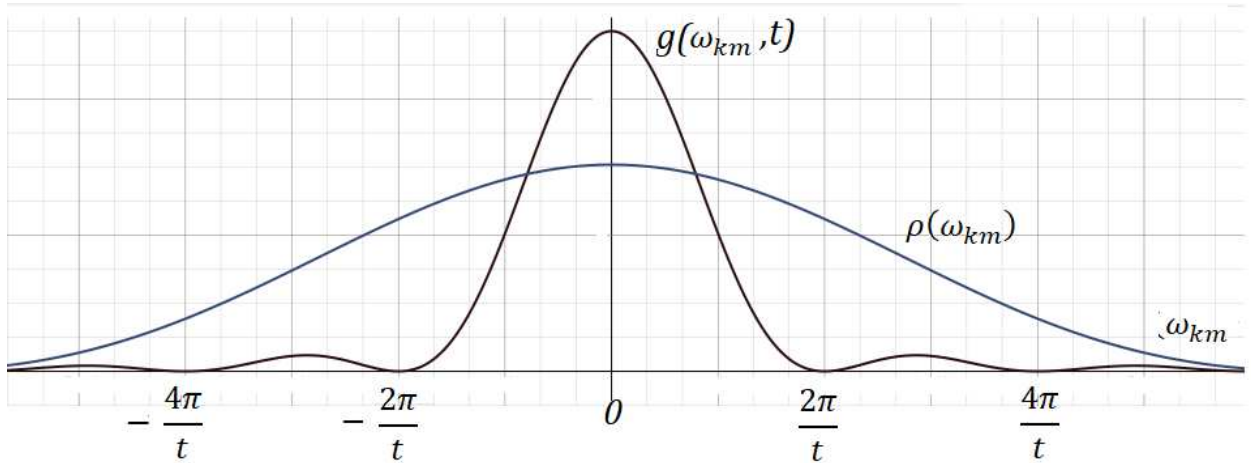


Рис. 6.2. Временная зависимость функций $\rho(\omega_{km})$ и $g(\omega_{km}, t)$

Интервал, в котором в основном сосредоточена функция $g(\omega_{km}, t)$, равен $t \in \left(\frac{2\pi}{t}, \frac{2\pi}{t}\right)$. И понятно, что его можно сделать сколько угодно малым, увеличивая время наблюдения t .

Утверждение. Площадь под графиком функции $g(\omega_{km}, t)$ равна $\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_{km}, t) d\omega_{km} = 2\pi t$.

Рассмотрим ситуацию, представленную на рисунке 6.2, когда ширина распределения $g(\omega_{km}, t)$ значительно меньше ширины $\rho(\omega_{km})$. Тогда величину $(a'_k)^2$ можно вычислить приближённо: вынесем $\rho(\omega_{km})$ из-под интеграла, взяв его значение в точке $\omega = \omega_{km}$.

$$(a'_k(t))^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{km}|^2 \rho(\omega)|_{\omega=\omega_{km}} t. \quad (6.30)$$

Тогда вероятность квантового перехода $m \rightarrow k$ в единицу времени дается формулой

$$W|_{m \rightarrow k} = \frac{d}{dt} (a'_k(t))^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{km}|^2 \rho(E)|_{E_k=E_m \pm \hbar\omega}. \quad (6.31)$$

Здесь $\rho(E)$ – плотность распределения конечных состояний по энергии E , $\hbar \cdot \rho(E) = \rho(E)$, знак «минус» берётся в случае $E_k < E_m$.

Отметим, что формула (6.31) справедлива и в случае переходов между дискретными состояниями $|m\rangle \rightarrow |k\rangle$, где $|k\rangle$ принадлежит континууму состояний.

$$W|_{m \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{km}|^2 \delta(E_k - E_m \pm \hbar\omega). \quad (6.32)$$

Когда выполняется условие $E_k - E_m = \pm \hbar\omega$, мы получаем ненулевую вероятность перехода – **резонанс**.

Формулу (6.31) называют **золотым правилом Ферми**.

Замечание 1

Используя золотое правило Ферми, следует помнить, что оно описывает переход между одним состоянием m и континуумом состояний k , принадлежащих единичному интервалу энергий вблизи энергии E_k .

Если же мы имеем переходы между дискретными состояниями, следует использовать формулу (6.28).

Замечание 2

Золотое правило Ферми применимо, если:

1. Ширина распределения функции g значительно больше ширины распределения функции ρ :

$$\frac{2\pi}{t} \ll 2\pi\Delta\nu.$$

2. $|a'_k(t)|^2 \ll 1$ – только в этом случае можно пользоваться (ограничиться) первыми порядками теории возмущений. Это условие можно представить в виде

$$\frac{H'_{km}}{\hbar} \ll \frac{1}{t}.$$

Или, объединяя оба условия, напишем

$$\frac{|H'_{km}|}{\hbar} \ll \frac{1}{t} \ll \Delta\nu. \quad (6.33)$$

Таким образом, формула теории возмущений первого порядка даёт хорошее приближение при достаточно малом t , тогда вероятность перехода ещё очень мала.

Глава 7.

КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

§ 7.1. Волновая функция в квазиклассическом случае

Если дебройлевская длина волн частиц мала по сравнению с характеристическими размерами системы L , то свойства системы близки к классическим.

Это следует из аналогии с тем, как волновая оптика переходит в геометрическую при $\lambda \rightarrow 0$. Произведем теперь более подробное исследование свойств квазиклассических систем.

Для этого в уравнении Шрёдингера

$$\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \psi + (E - U) \psi = 0$$

сделаем формальную подстановку

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \sigma}. \quad (7.1)$$

Здесь σ – некоторая функция координаты. Получим уравнение для этой функции:

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} (\nabla_{\alpha} \sigma)^2 - \sum_{\alpha} \frac{\hbar}{2m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \sigma = E - U. \quad (7.2)$$

Поскольку система представляется почти классической, будем искать σ в виде ряда

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i} \sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \dots \quad (7.3)$$

расположенного по степеням \hbar .

Рассмотрим для простоты одномерное движение одной частицы. Тогда (7.2) сводится к уравнению

$$\frac{1}{2m} (\sigma_x')^2 - \frac{i\hbar}{2m} \sigma_{xx}'' = E - U(x), \quad (7.4)$$

штрих означает производную по координате x .

В первом приближении $\sigma = \sigma_0$ и, следовательно,

$$\frac{1}{2m} \sigma_0'^2 = E - U(x).$$

В первом приближении мы опускаем члены с \hbar и получаем

$$\sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m[E - U(x)]} dx = \pm \int p dx, \quad (7.5)$$

т.е. переходим к классической частице. Следствием соотношения (7.5) являются два замечания.

Замечание 1

$\int p dx$ – есть не зависящая от времени часть действия.

$S = -Et \pm \int p dx$. В σ_0 опущен член $-Et$, т.к. мы рассматриваем не зависящую от времени волновую функцию ψ .

Замечание 2

Сделанное пренебрежение в (7.2) справедливо только в том случае, если второй член в левой части пренебрежимо мал по сравнению с первым членом, т.е.

$$\hbar \left| \frac{\sigma''}{\sigma'^2} \right| \ll 1 \text{ или } \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{\sigma'} \right) \right| \ll 1.$$

В первом приближении имеем (7.5) $\sigma' = p$, и тогда полученное условие имеет вид:

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 2\pi, \quad (7.6)$$

где $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$ – дебройлевская длина волны частицы.

Можно сформулировать **условие квазиклассичности**:

Длина волны частицы должна мало меняться на протяжении порядка ее самой.

Условие (7.6) можно переписать в ином виде:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx} \sqrt{2m(E - U)} = -\frac{m}{p} \frac{dU}{dx} = \frac{mF}{p}.$$

Здесь $F = -\frac{dU}{dx}$ классическая сила, действующая на частицу во внешнем поле.

Тогда (7.6) имеет вид

$$\frac{\pi\hbar|F|}{p^3} \ll 1. \quad (7.7)$$

Отсюда видно, что квазиклассическое приближение неприменимо при слишком малом импульсе частицы. В частности, оно заведомо неприменимо в точках поворота, определяющихся условием $p(x) = 0$, $E = U(x)$. А при $p \rightarrow 0$ дебройлевская длина волны стремится к бесконечности $\lambda \rightarrow \infty$ и не может считаться бесконечно малой в системе L .

Перейдем к вычислению следующего члена в разложении (7.3). Члены порядка \hbar дают общий вид решения волнового уравнения

$$\psi = \frac{c_1}{\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int |p| dx\right) + \frac{c_2}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int |p| dx\right) \quad (7.8)$$

Как правило, точность квазиклассического приближения не позволяет сохранять в (7.8) обе экспоненты. Одна обычно много больше другой. В принципе можно получить волновую функцию с учетом более высоких порядков малости, но мы этого делать не будем.

§ 7.2. Граничные условия в квазиклассическом случае

Пусть $x = a$ – точка поворота, и пусть $U > E$ при любом $x > a$, как показано на рис. 7.1. При этом область справа от a с точки зрения классической теории недоступна.

Волновая функция должна затухать при движении вглубь этой области. В достаточном удалении от a (при $x \gg a$):

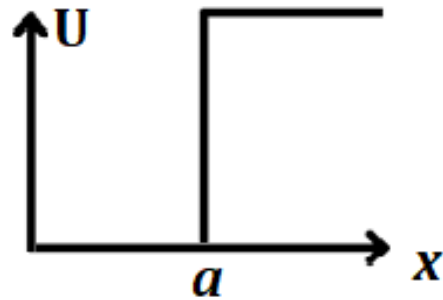


Рис. 7.1. Постановка задачи

$$\psi = \frac{c}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p dx \right| \right). \quad (7.9)$$

Она соответствует первому члену в (7.8).

А при $x < a$ волновая функция должна изображаться комбинацией двух квазиклассических уравнений Шредингера:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p dx\right), x < a. \quad (7.10)$$

Определение коэффициентов C_1 и C_2 дает выражения

$$C_1 = \frac{1}{2} C e^{\frac{i\pi}{4}}, \quad C_2 = \frac{1}{2} C e^{-\frac{i\pi}{4}}. \quad (7.11)$$

Т.е. мы перешли от двух констант к одной.

Если классически доступная область ограничена ($x=a$) бесконечно высокой потенциальной стенкой (рис.7.2), то граничные условия в точке поворота a : $\psi = 0$.

Тогда квазиклассическое условие применимо вплоть до самой стенки, и волновая функция запишется как

$$\begin{cases} \psi = \frac{c}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p dx\right) & x < a \\ \psi = 0 & x > a \end{cases} \quad (7.12)$$

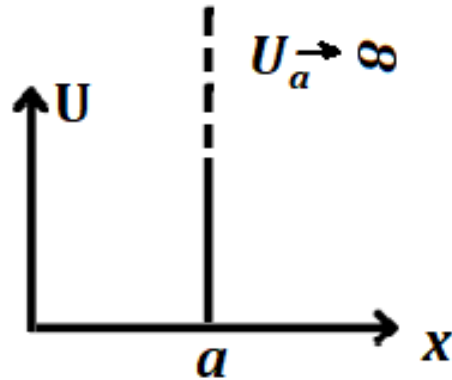


Рис. 7.2. Бесконечно высокая потенциальная стенка

§ 7.3. Правило квантования Бора-Зоммерфельда

Очевидно, что состояния, относящиеся к дискретному спектру при больших n , являются квазиклассическими. Действительно, главное квантовое число n определяет количество узлов (см. осцилляционную теорему⁵) собственной функции.

Но расстояние между соседними узлами совпадает по порядку величины с длиной волны де Бройля. При больших n это расстояние мало и λ мала по сравнению с L , где L – размер системы.

⁵ См. Часть 1. Основы квантовой механики. §3.7.2. Первый уровень от «дна» потенциальной ямы отвечает волновой функции, не обращающейся в ноль ни при каких значениях x . Следующий уровень будет отвечать тому, что существует ровно одна точка, где волновая функция обращается в ноль (ровно один ноль волновой функции). Если яма достаточно глубокая, то может существовать следующий уровень, которому будет соответствовать волновая функция с двумя нулями. Это утверждение носит название **осцилляционной теоремы**. При изучении уровней осциллятора было показано, что распределение уровней соответствует осцилляционной теореме: у первого уровня нулей не окажется, а у n -го их будет $n-1$.

Выведем условие, определяющее квантовые уровни энергии в квазиклассическом случае. Для этого рассмотрим финитное одномерное движение в потенциальной яме.

Классически доступная область – интервал $b \leq x \leq a$, имеющий две точки поворота, как показано на рис. 7.3.

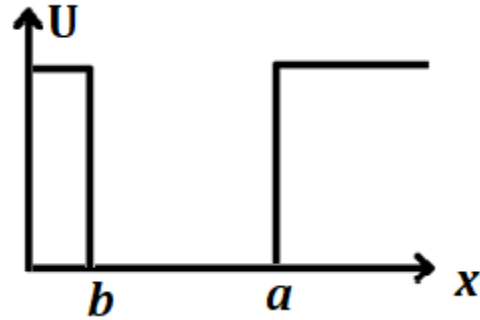


Рис. 7.3. Потенциальная яма конечной глубины

Тогда, согласно (7.10) и (7.11), граничное условие в точке $x=b$ приводит во внутренней области к волновой функции:

$$\psi = \frac{c}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx - \frac{\pi}{4} \right). \quad (7.13a)$$

Применив то же правило для внутренней области, относительно точки $x=a$, получим:

$$\psi = \frac{c'}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p dx - \frac{\pi}{4} \right). \quad (7.13b)$$

Для того, чтобы эти два выражения совпадали по всей области $b \leq x \leq a$, сумма их фаз (которая есть величина постоянная) должна быть кратной целому числу π :

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p dx - \frac{\pi}{2} = n\pi,$$

причём $c = (-1)^n c'$.

Отсюда:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p dx = n + \frac{1}{2}, \quad (7.14)$$

где $\oint p dx = 2 \int_b^a p dx$ взят по полному периоду классического движения.

Это условие, определенное в квазиклассическом случае стационарного состояния частицы, называется правилом квантования Бора – Зоммерфельда (старая квантовая теория). Величина $I = \frac{1}{2\pi} \oint p dx$ называется **адиабатическим инвариантом**.

Так что условие квантования (7.14) можно записать в виде:

$$I(E) = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (7.15)$$

ГЛАВА 8.

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА

Необходимость использования статистических методов при описании квантовомеханических систем обусловлено теми же причинами, которые привели к созданию статистической физики.

Если мы имеем квантовую систему, состоящую из N частиц, то ее эволюцию можно проследить путем решения уравнения Шредингера. Однако для этого надо задать начальные условия, которые невозможно абсолютно точно определить из-за принципа неопределённости (см. 1 часть, §1.7).

И поэтому при больших N точное описание системы невозможно – нельзя вычислить *многочастичную* волновую функцию. Вместо этого удобно и полезно обратиться к статистическим свойствам больших ансамблей, составленных из тождественных малых систем, сделав следующее замечание:

Статистика ансамбля позволяет надёжно предсказывать среднее поведение отдельной малой системы.

§ 8.1. Комбинаторика квантовых многочастичных систем

Сделаем вводные замечания.

1) Мы будем рассматривать квантовомеханическую систему из N слабо взаимодействующих частиц, заключённых в объём V . Частицами могут быть дискретные частицы, а также гармонические осцилляторы и даже целые конгломераты этих частиц.

2) Будем считать, что плотность частиц в системе мала (они слабо взаимодействуют) и энергия системы равны сумме индивидуальных энергий частиц.

3) Микроскопические энергетические состояния системы N частиц будем характеризовать, приписывая каждой s -й частице определенное квантовое состояние Ψ_i^S :

$$\hat{H}, \Psi_i^S = E_i \Psi_i^S, \quad (8.1)$$

где \hat{H} – гамильтониан s -той частицы в ящике объёмом V , а Ψ_i^S – одночастичная волновая функция - собственная функция для s -той частицы в данном состоянии со статистическим законом энергии E_i .

4) Полная энергия системы вычисляется по формуле

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} n_i E_i. \quad (8.2)$$

Здесь n_i – число частиц с энергией E_i (∞ в знаке суммы - из-за того, что число состояний статистического закона энергии может быть равным бесконечности).

На практике обычно говорят не о фиксированном значении энергии системы E , а об интервале $E \pm \delta E$, где δE — аппаратная погрешность в измерении полной энергии системы.

5) Вообще говоря, имеется не одна возможность распределения N частиц системы по энергиям E_i , дающая одну и ту же полную энергию E . Каждое такое распределение описывается одной собственной функцией и называется **различимым** микроскопическим распределением.

6) Фундаментальный постулат (ФП) квантовой статистики:

При тепловом равновесии разные различимые микроскопические распределения частиц по состояниям, обладающие одной и той же полной энергией, имеют одинаковую вероятность.

7) Мы будем заниматься частицами трех сортов:

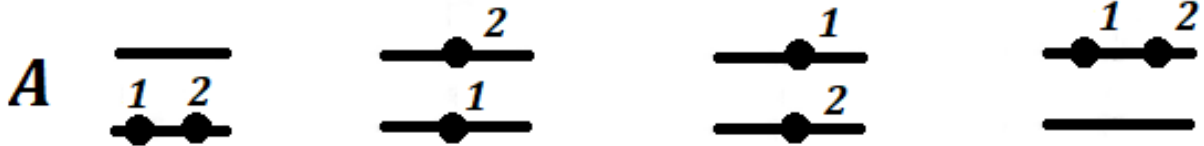
A – идентичные различимые частицы. Например, очень тяжелые частицы в очень большом ящике – почти классическая задача; ансамбль гармонических осцилляторов.

B – идентичные *неразличимые* частицы с полуцелым спином – фермионы (см. § 4.3, а также п. 4.3.1 – Принцип Паули).

C – идентичные неразличимые частицы с целым спином – бозоны (см. § 4.3).

Рассмотрим особенности микроскопических распределений для случаев **A**, **B** и **C**. Допустим, мы имеем дело с двумя частицами.

В случае А возможны 4 варианта распределения, показанные на схеме:



$$U(1,2) = U_1(1)U_1(2); U_1(1)U_2(2); U_1(2)U_2(1); U_2(1)U_2(2)$$

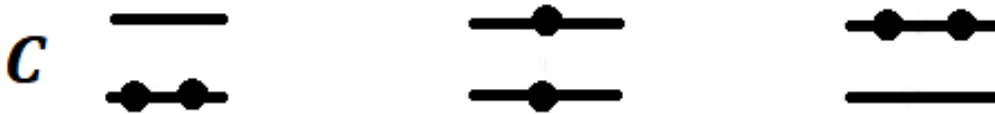
Каждому из них отвечает значение вероятности, являющееся произведением вероятностей нахождения частицы в данном состоянии.

В случае В мы имеем дело с антисимметричным распределением:



$$U(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [U_1(1)U_2(2) - U_1(2)U_2(1)].$$

Для варианта С возможны три комбинации:



$$U(1,2) = U_1(1)U_1(2); \frac{1}{\sqrt{2}} [U_1(1)U_2(2) + U_1(2)U_2(1)]; U_2(1)U_2(2)$$

Теперь займемся отысканием наиболее вероятных распределений частиц по их состояниям для систем частиц различных видов. Итак, система состоит из N частиц со следующим спектром разрешенных энергетических уровней для каждой частицы:

$$E_1, E_2, \dots, E_s$$

Эти уровни могут быть вырождены так, что с каждым энергетическим уровнем может быть связано более одного *одночастичного* квантового состояния.

Поэтому удобно воспользоваться следующим приемом: разобьем весь энергетический диапазон $E \in]-\infty; \infty[$ на интервалы. В интервал S , например, пусть входят все одночастичные квантовые состояния, энергии которых лежат внутри определенного интервала ΔE_s . Величину ΔE_s можно взять равной предельному разрешению приборов, как показано на рис. 8.1.

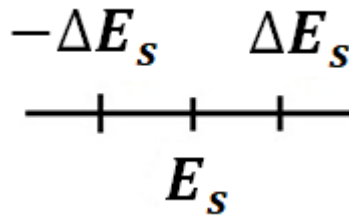


Рис. 8.1. Энергетический интервал

Число одночастичных квантовых состояний в «интервале» S ($-\Delta E_s \pm \Delta E_s$) обозначим g_s .

Итак, вероятность найти систему с n_1 частицами в «интервале 1», n_2 в «интервале 2» и так далее пропорционально числу микроскопически различных распределений, которые соответствуют одному и тому же макроскопическому состоянию $(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$, то есть $P(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$ или просто $P(n_s)$.

Наша задача, следовательно, рассчитать $P(n_s)$ для всех видов частиц.

$$\text{Для частиц А} \quad P(n_s) = N! \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s^{n_s}}{n_s!} \quad (8.3)$$

$$\text{Для частиц В} \quad P(n_s) = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{g_s!}{(g_s - n_s)! n_s!} \quad (8.4)$$

$$\text{Для частиц С} \quad P(n_s) = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{(n_s + g_s - 1)!}{n_s! (g_s - 1)!} \quad (8.5)$$

§ 8.2. Статистики Максвелла – Больцмана, Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна

Теперь, после отыскания $P(n_s)$ нужно найти наиболее вероятное макроскопическое состояние, то есть то, для которого вероятность $P(n_s)$ максимальна.

Потребуем выполнение дополнительных условий:

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s = N = \text{const} \quad (8.6)$$

Условие (8.6) означает постоянство числа частиц. Добавим также условие постоянства полной энергии системы:

$$\sum_{s=1}^{\infty} E_s n_s = E = \text{const.} \quad (8.7)$$

Математически оказывается, удобнее находить не максимум вероятности P , а величину логарифма $\ln P(n_s)$. Делается это с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Для этого строим функцию

$$F(n_1, n_2, \dots, \alpha, \beta) = G(n_1, n_2, \dots) - \alpha f(n_1, n_2, \dots) - \beta g(n_1, n_2, \dots)$$

Считая переменные $n_1, n_2, \dots, \alpha, \beta$ независимыми, приходим к уравнениям локального максимума функции нескольких переменных⁶:

$$\frac{\partial F}{\partial n_s} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial \beta} = 0.$$

$$\text{Случай А} \quad \frac{\partial F}{\partial n_s} = \ln g_s - \ln n_s - \alpha - \beta E_s = 0 \quad (8.7a)$$

$$\text{Случай В} \quad \frac{\partial F}{\partial n_s} = -\ln n_s - \ln (g_s - n_s) - \alpha - \beta E_s = 0 \quad (8.7б)$$

$$\text{Случай С} \quad \frac{\partial F}{\partial n_s} = \ln (g_s + n_s) - \ln n_s - \alpha - \beta E_s = 0 \quad (8.7в)$$

В результате получаем законы тепловых равновесных распределений:

А – Статистики Максвелла – Больцмана

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta E_s}} \quad (8.8)$$

В – Ферми – Дирака

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (8.9)$$

С – Бозе – Эйнштейна

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\alpha + \beta E_s} - 1} \quad (8.10)$$

Для использования последних (8.8)-(8.10) формул нам необходимо знать g_s , β и α . Для любых частиц $\beta = 1/kT$.

8.2.1. Определение G_S

Рассмотрим прямоугольный ящик, в котором движется частица массой m , стенки ящика непроницаемы. Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) U = EU,$$

где E – средние значения энергии частицы.

U должна обращаться в функцию на стенках ящика и, следовательно:

⁶ См., например, Зорич В.А. Математический анализ. Часть I. – Изд. 10-е, испр. – М.:МЦН. 2019.- стр. 427.

$$U_{lmn} \sim \sin\left(l\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(m\frac{\pi y}{b}\right) \sin\left(n\frac{\pi z}{c}\right) = \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (8.11)$$

$$k_x = \frac{l\pi}{a}, \quad k_y = \frac{m\pi}{b}, \quad k_z = \frac{n\pi}{c}$$

a, b, c – длины сторон ящика,

l, m, n – целые неотрицательные произвольные числа.

Таким образом, с каждым квантовым состоянием частицы можно связать вектор

$$\vec{k} = \vec{i}k_x + \vec{j}k_y + \vec{\zeta}k_z. \quad (8.12)$$

Для каждого состояния характерна энергия:

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)_{lmn} = \frac{\hbar^2 k_{lmn}^2}{2m}. \quad (8.12a)$$

Так как изменение каждого из чисел l, m, n приводит к новым собственным состояниям U_{lmn} , то с каждым таким состоянием можно связать малый объём в пространстве k_x, k_y, k_z :

$$d^3\vec{k} = \left(\frac{\pi}{a}\right) \left(\frac{\pi}{b}\right) \left(\frac{\pi}{c}\right) = \frac{\pi^3}{V}, \quad V - \text{объём ящика.}$$

Таким образом, число собственных состояний, для которых параметр $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ пробегает значения от 0 до k , равно:

$$N(k) = \frac{\left(\frac{1}{8}\right) (4\pi k^3/3)}{\pi^3/V} = \frac{k^3 V}{6\pi^2} \quad (8.13)$$

Здесь $\frac{4\pi k^3}{3}$ – объём шара в k -пространстве радиусом k .

Множитель $\frac{1}{8}$ появляется из-за того, что учитываем только положительные значения k : $\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$. Число состояний, параметр k , для которой лежит в интервале $[k, k + dk]$:

$$\frac{dN(k)}{dk} dk = \frac{3k^2 V}{6\pi^2} dk. \quad (8.14)$$

Поэтому, используя соотношения

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ и } dk = \frac{m dE_k}{\hbar^2 k},$$

получаем формулу для числа состояний в интервале ΔE_s :

$$g_s = \frac{4\pi V m (2m)^{1/2}}{h^3} \sqrt{E_s} \Delta E_s \quad (8.15)$$

§ 8.3. Конкретные примеры статистических законов распределения частиц

8.3.1. Распределение Максвелла – Больцмана

Для идентичных, но различимых частиц

$$\alpha = \ln \left(\frac{2\pi^{3/2} V m \sqrt{2m}}{h^3} (kT)^{3/2} \right)$$

И поэтому отношение населенности двух уровней i и j при тепловом равновесии будет равно

$$\frac{f_i}{f_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}. \quad (8.16)$$

Это формула Больцмана.

8.3.2. Фермионы. Распределение Ферми – Дирака

Для фермионов вводят величину

$$\mu = -\alpha kT, \quad (8.17)$$

называемую **химическим потенциалом**. Тогда формулу (8.9) можно переписать в виде

$$n_s = \frac{g_s}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon_s - \mu}{kT}\right]}. \quad (8.18)$$

Если мы теперь используем индекс s для нумерации таких «интервалов», которые содержат только одно состояние ($g_s = 1$), то (8.18а) примет вид

$$n(E) = f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\varepsilon_s - \mu}{kT}\right]}. \quad (8.19)$$

Функция $f(E)$ характеризует вероятность того, что в тепловой равновесной системе одночастичное состояние с энергией E занято фермионом.

Итак, если температура $T=0$, то все состояния с $E < \mu$ заняты, а с $E > \mu$ свободны. Если $T>0$, то распределение вблизи μ «размазано», как показано на рис. 8.2.

При энергиях E : $E - \mu \gg kT$, имеем:

$$f(E) \approx e^{-(E - \mu(T))/kT}.$$

А это экспоненциальное распределение в точности совпадает с распределением Больцмана, то есть при больших значениях энергии E фермионы ведут себя как классические частицы.

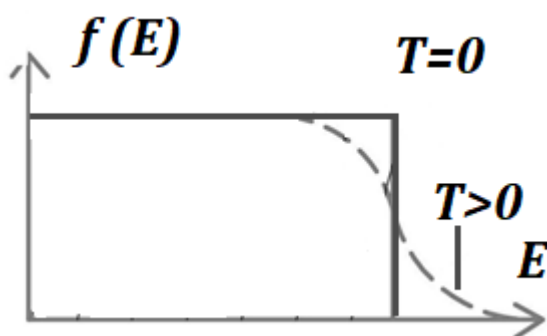


Рис. 8.2. Распределение вероятности для фермионов

Число одноэлектронных состояний, лежащих в интервале dE , согласно (8.15), равно

$$g(E)dE = \frac{8\pi V m \sqrt{2m}}{h^3} \sqrt{E} dE. \quad (8.20)$$

В (8.20) появляется множитель 2 из-за того, что каждая пространственная волновая функция электрона описывает не одно, а два состояния с разными спинами $m_s = \pm 1/2$.

Соответственно полное число занятых состояний

$$N = \int_0^\infty g(E)f(E)dE. \quad (8.21)$$

Рисунок 8.3 показывает зависимость распределения $g(E)$ занятых $f \times g$ состояний от энергий при $T=0$ (сплошная линия) и $T>0$ (пунктир).

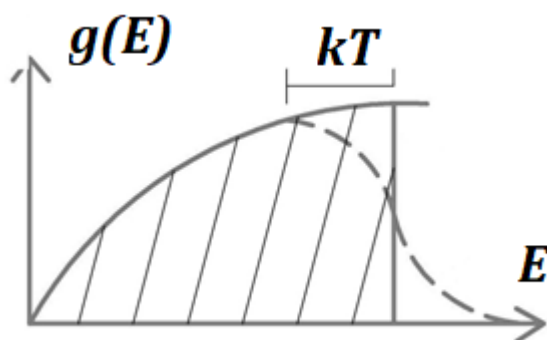


Рис. 8.3. Распределение населенности энергетических уровней

Используя (8.21) легко получить выражение для химического потенциала или, как его называют, **энергии Ферми (уровня Ферми):**

$$\mu(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V} \right) \right]^{2/3}. \quad (8.22)$$

Оценка $\mu(0)$ для металла с плотностью электронов $N/v \approx 10^{29} \text{ м}^{-3}$ даёт значение $\mu(0) = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 7,85 \text{ эВ}$.

Следовательно, в металле будут заполнены все состояния вплоть до $\mu(0) = 7,85 \text{ эВ}$ (а в системе бозонов они бы все конденсировались в состояние $E=0$, при $T=0$).

Интересно отметить, что кинетическая энергия электрона вблизи уровня Ферми

$$\frac{mv^2}{2} = \mu(0) \Rightarrow v_F \approx 1,7 \cdot 10^8 \text{ см/с}.$$

То есть даже при охлаждении до абсолютного нуля электроны в металле обладают огромной энергией и двигаются. Это можно объяснить только с точки зрения квантовой механики. Химический потенциал характеризует увеличение полной энергии системы при добавлении к ней одной дополнительной частицы.

То есть:

$$\mu(T) = \frac{d}{dN} \left[\int_0^{\infty} g(E) f(E) dE \right]. \quad (8.23)$$

Действительно, поскольку все состояния с $E < \mu$ заняты (мы пренебрегаем тонким переходным слоем $\Delta E \approx kT$), то поместить некую частицу можно только на уровень химического потенциала.

Таким образом, если два образца с различными значениями химических потенциалов привести в соприкосновение (см. рис. 8.4 а), то электроны начнут перетекать из образца с большим μ_n в образец с меньшим μ_p . Равновесие установится только после того, как химический потенциал примет единое значение во всем объёме, как показано на рис. 8.4 б:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = 0.$$

В противном случае всегда можно уменьшить энергию системы путем переноса частицы из области μ_n в μ_p .

Энергия Ферми зависит от температуры как

$$\mu(T) \simeq \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu(0)} \right)^2 \right]. \quad (8.24)$$

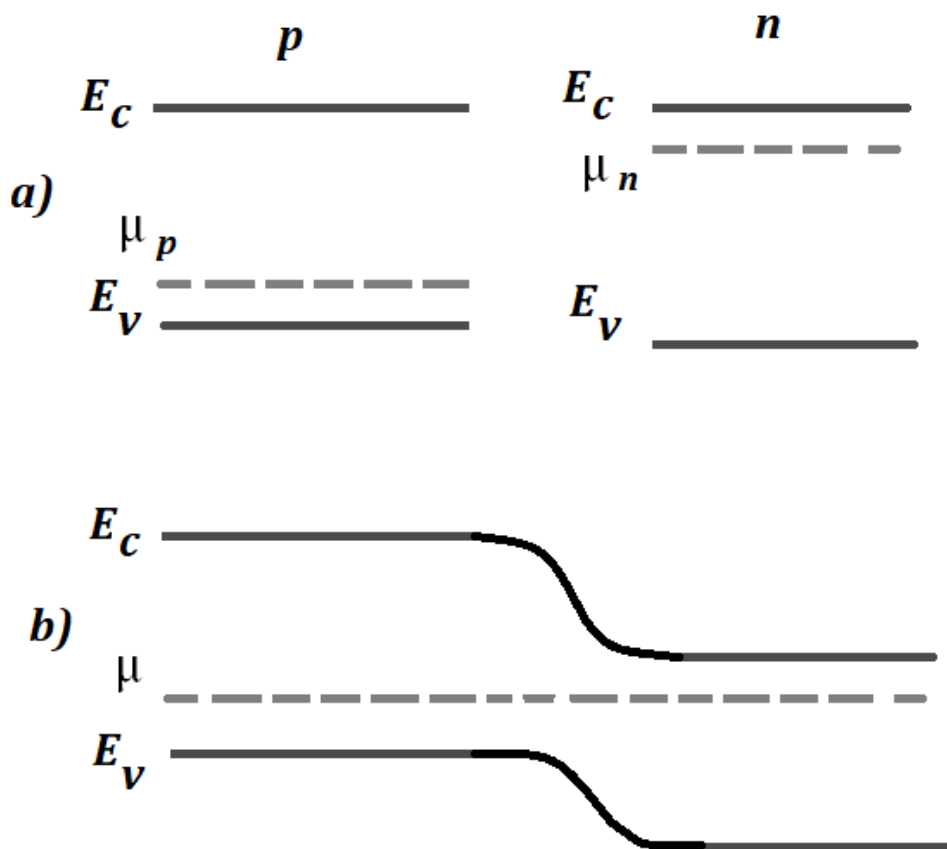


Рис. 8.4. Энергетическая диаграмма контакта двух материалов: а) в отсутствие равновесия; б) в установившемся равновесии

8.3.3. Бозоны, распределение Бозе – Эйнштейна

Для бозонов довольно сложно определить α в формуле (8.7в). Мы вводили этот коэффициент в виде $\alpha = -\mu/kT$, исходя из условия сохранения количества частиц в системе. Однако, например, для фотонов увеличение энергии может означать как переход к более высокочастотной моде электромагнитные колебания, так и увеличение количества фотонов.

Если число частиц неизменное, то

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1} \quad (8.25)$$

И тогда при $T \rightarrow 0$ и условии $E > \mu$; $f(E) \rightarrow 0$, иными словами, все состояния выше μ свободны. При этом энергия частицы не может быть меньше μ , так как в этом случае

$$f = \frac{1}{e^{-\infty} - 1} \rightarrow -1.$$

Это означает, что при приближении к абсолютному нулю $T \rightarrow 0$ «замораживание» системы сопровождается «скатыванием»/конденсацией всех бозонов в состояние $E=0$ (см.рис. 8.5), а при энергии $E - \mu \gg kT$ опять получается классическое бальцмановское распределение $f \approx e^{-(E-\mu)/kT}$.

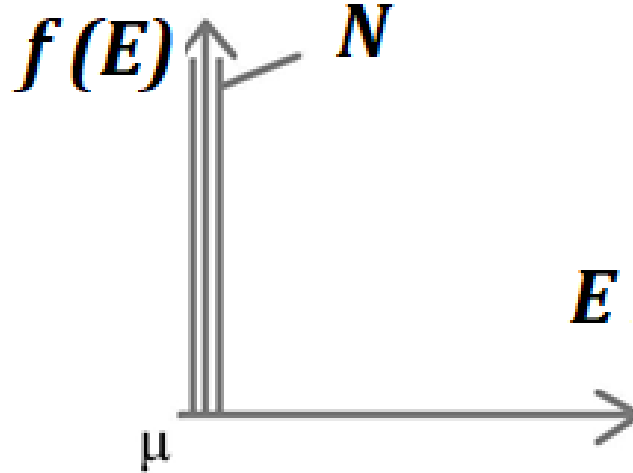


Рис. 8.5. Распределение Бозе-Эйнштейна при $T \rightarrow 0$

Если же мы находимся вблизи μ

$$E - \mu \ll kT, \text{ то } f \approx \frac{kT}{E - \mu}$$

В случае, когда количество частиц в системе не фиксировано, коэффициент α полагают равным нулю. Тогда закон распределения примет вид

$$n_s = \frac{g_s}{e^{h\nu_s/kT} - 1}. \quad (8.26)$$

В (8.26) g_s означает число фотонных состояний \vec{k} , частоты которых лежат в интервале $[\nu_s - d\nu, \nu_s + d\nu]$. Оно дается формулой:

$$g_s = \frac{8\pi^2 n^3 V}{c^3} d\nu, \quad (8.27)$$

где n – показатель преломления. Число фотонов в интервале $d\nu$, таким образом, равно

$$n_s = \frac{8\pi\nu^2 V n^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} d\nu. \quad (8.28)$$

Если (8.28) умножить на энергию отдельного фотона $h\nu$, получим (после деления на объем системы V) формулу для спектральной **плотности**

энергии теплового равновесного электромагнитного излучения абсолютно черного тела в интервале частот $[\nu, \nu + d\nu]$:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{c^3(e^{h\nu/kT} - 1)}, \quad (8.29)$$

что совпадает с экспериментально наблюдаемыми/определёнными закономерностями излучения абсолютно черного тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов М. Г. Как понимать квантовую механику / М. Г. Иванов. – М.–Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2012. – 516 с.
2. Глазков В. Н. Введение в квантовую физику / В. Н. Глазков. – М. : 2015.
3. Зорич В. А. Математический анализ. Часть I / В. А. Зорич. – Изд. 10-е, испр. – М. : МЦНМО, 2019. – 564 с. – Библиография: 54 назв., ил.: 65.
4. Львовский А. Отличная квантовая механика : учебное пособие / А. Львовский. – Ульяновск : АО «Первая образцовая типография», 2019. – 424 с.
5. Бондарев Б. В. Курс общей физики : в 3 кн. Книга 2: Электромагнетизм, оптика, квантовая физика : учебник для бакалавров / Б. В. Бондарев, Н. П. Калашников, Г. Г. Спирин. – 2-е изд. – М. : Юрайт, 2019. – 441 с. – (Бакалавр. Академический курс). – ISBN 978-5-9916-1754-3. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/425490>.
6. Электродинамика : учебное пособие / Б. М. Костишко, Ю. Ф. Наседкина, Р. В. Гурина ; УлГУ, ИФФВТ, Каф. физ. методов в прикл. исслед. – Электрон. текстовые дан. (1 файл : 7,56 Мб). – Ульяновск : УлГУ, 2017. – URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Download/MObject/1178/Kostishko2017.pdf>.
7. Квантовая оптика : учебно-методическое пособие к лабораторным работам / Ю. Ф. Наседкина, Б. М. Костишко ; УлГУ, ИФФВТ, Каф. физ. методов в прикл. исслед. – Ульяновск : УлГУ, 2017. – Загл. с экрана. – Электрон. текстовые дан. (1 файл : 3,28 Мб). – Текст: электронный. – URL: <http://lib.ulsu.ru/ProtectedView/Book/ViewBook/914>.
8. Ермаков А. И. Квантовая механика и квантовая химия : в 2 ч. Часть 1. Квантовая механика : учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков. – М. : Юрайт, 2020. – 183 с. – (Высшее образование). – ISBN 978-

- 5-534-00127-3. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/452844>.
9. Мусин Ю. Р. Физика: колебания, оптика, квантовая физика : учебное пособие для среднего профессионального образования / Ю. Р. Мусин. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Юрайт, 2020. – 329 с. – (Профессиональное образование). – ISBN 978-5-534-03540-7. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/449189>.
 10. Физика. Словарь-справочник : в 2 ч. Часть 1 : справочник для вузов / Е. С. Платунов, В. А. Самолетов, С. Е. Буравой, С. С. Прошкин. – 2-е изд., стер. – М. : Юрайт, 2019. – 379 с. – (Университеты России). – ISBN 978-5-534-01789-2. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://www.biblio-online.ru/bcode/434086>.
 11. Перельман Я. И. Занимательная физика : в 2 кн. Книга 1 / Я. И. Перельман. – М. : Юрайт, 2019. – 192 с. – (Открытая наука). – ISBN 978-5-534-07255-6. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://www.biblio-online.ru/bcode/438277>.
 12. Перельман Я. И. Занимательная физика : в 2 кн. Книга 2 / Я. И. Перельман. – М. : Юрайт, 2019. – 242 с. – (Открытая наука). – ISBN 978-5-534-07257-0. – Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://www.biblio-online.ru/bcode/438507>.

Учебное издание

Костишко Б. М., Наседкина Ю. Ф., Гурина Р. В.

КВАНТОВАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Часть 2

КЛАССИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

Директор Издательского центра *Т. В. Максимова*
Редактор *Л. Г. Соловьева*
Подготовка оригинал-макета *М. А. Водениной*

Подписано в печать 5.08.2022
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 3,6.
Тираж 100 экз. Заказ № 39/

Оригинал-макет подготовлен и тираж отпечатан в Издательском центре
Ульяновского государственного университета
432017, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, 42