



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

# АТОМНАЯ ФИЗИКА

АВАКЯНЦ  
ЛЕВ ПАВЛОВИЧ

ФИЗФАК МГУ

Конспект подготовлен  
студентами, не проходил  
проф. редактуру и может  
содержать ошибки.  
Следите за обновлениями  
на [vk.com/teachinmsu](https://vk.com/teachinmsu).

Если вы обнаружили  
ошибки или опечатки,  
то сообщите об этом,  
написав сообществу  
[vk.com/teachinmsu](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ПОДГОТОВКУ КОНСПЕКТА  
СТУДЕНТА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ  
КАРПОВА ВЛАДИМИРА АНДРЕЕВИЧА

---

**Авакянц Лев Павлович**

**Конспект лекций**

**АТОМНАЯ ФИЗИКА**

## Содержание

Лекция 1 .....	7
Современное представление о фундаментальных взаимодействиях. ....	7
Порядки физических величин в атомной физике.....	9
Представление о материи в классической физике. Недостаточность классического описания. ....	9
Дискретность атомных спектров. ....	11
Лекция 2. Введение в квантовую механику. Строение атома. ....	14
Постулаты квантовой механики.....	14
Физический пример.....	16
Лекция 3. Понятие волновой функции. Стационарные состояния. ....	19
Определение значения средней энергии. ....	19
Волновая функция. ....	19
Суть неопределённости.....	20
Решение задачи о частице в бесконечном потенциале. ....	21
Лекция 4. Нестационарные состояния. Эволюция волновых пакетов. ....	23
Зависимость волновой функции от времени. ....	23
Условие нормировки. ....	23
Средние значения.....	23
Плотность вероятности системы. ....	24
Правило дипольных переходов. ....	24
Определение типа величины. Сравнение выражений “классики” и квантовой механики. ....	25
Оператор чётности.....	27
Лекция 5. Частица в потенциальной яме. Гармонический осциллятор. ....	29
Задача с ямой конечной глубины.....	29
Чётные функции.....	30
Нечётные функции.....	31
Гармонический осциллятор.....	31

Эрмитовы полиномы .....	31
Операторный метод .....	32
Лекция 6. Операторы рождения и уничтожения. Частица в трёхмерном потенциале....	34
Вычисление средних .....	34
Операторы рождения и уничтожения.....	34
Принцип соответствия для гармонического осциллятора.....	35
Нестационарные состояния.....	36
Решение 3-ёх мерных уравнений Шредингера.....	37
Спектр квантовой точки.....	37
Квантование атома водорода.....	38
Лекция 7. Частица в центральном поле. Атом водорода.....	40
Частица в центральном поле. ....	40
Пространственное квантование.....	41
Сферические функции.....	41
Квантование атома водорода с угловой частью. ....	42
Угловая часть. ....	43
Радиальная часть.....	43
Лекция 8. Орбитальный, спиновой и полный моменты атомов. ....	46
Связь орбитального и магнитного моментов.....	46
Опыт Штерна-Герлаха.....	46
Спиновой момент атома.....	48
Атом водорода в магнитном поле.....	49
Лекция 9. Спин-орбитальное взаимодействие. Тонкая структура атома .....	50
Вычисление поправки при учёте релятивистских эффектов. ....	50
Вычисление поправки при учёте спин-орбитального взаимодействия. ....	52
Спектр атома водорода с учётом поправок и расщепления. ....	54
Лекция 10. Многоэлектронные схемы. Водородоподобные атомы.....	55
Тождественность квантовых частиц.....	55

Влияние пространственно-волновой функции на распределение электронной плотности.....	56
Межэлектронное взаимодействие.....	58
Обменные взаимодействия.....	59
Лекция 11. Многоэлектронные атомы. Термы.....	62
Решение уравнения Шредингера для многоэлектронного атома.....	62
Термы.....	64
Правила заполнения электронных оболочек.....	66
Лекция 12. Спонтанные и вынужденные переходы. Правило отбора.....	67
Переход электрона из одного стационарного состояния в другое.....	68
Правила отбора.....	69
Правило отбора по моменту импульса.....	70
Правила отбора по спину.....	70
Правила отбора для полного механического момента.....	70
Правила отбора для многоэлектронных атомов.....	71
Правила отбора для атома водорода.....	71
Серия Лаймана.....	71
Головная линия серии Бальмера.....	71
Спектры водородоподобных атомов.....	72
Правила отбора для многоэлектронных атомов.....	72
Спектр атома гелия.....	72
Лекция 13. Взаимодействие атом с квантовым электромагнитным полем.....	73
Квантовое электромагнитное поле.....	73
Эффекты, обусловленные взаимодействием с фотонным вакуумом.....	76
Рентгеновское излучение.....	76
Поведение атома в магнитном поле.....	78
Слабое поле.....	78
Эффект Зеемана (простой).....	78

Эффект Зеемана (сложный).	79
Сильное поле.	79
Лекция 14. Физика молекул и молекулярных ионов.	80
Волновые функции иона водорода.	81
Симметричая.	81
Волновые функции иона водорода.	82
Обменная энергия в различных молекулах.	82
Основные типы орбиталей двухатомных молекул.	83
Ионная связь.	84
Насыщение химической связи. Валентность.	84
Задача движения двух тел.	84
Ядерная подсистема молекулы.	85
Вращательный спектр молекулы.	85
Структура энергетических уровней молекулы.	86
Комбинационное рассеяние света, ИК поглощение и люминесценция.	86

## Лекция 1

В этой лекции будут рассмотрены несколько моментов: предметы и порядки величин в атомной физике, а также экспериментальные свидетельства недостаточности классического описания, приведшие к появлению квантовой физики. К ним относятся: ультрафиолетовая катастрофа (1900 г, работы Планка по получению формулы для описания спектральной плотности излучения абсолютно черного тела), фотоэффект (1905 г, работа Альберта Эйнштейна, который продолжил идеи квантования, развитые в работах Планка), проблемы строения и стабильности атома (1913г, т.е. проблема дискретности спектральных линий, дискретности энергетических уровней в атоме и его строение), и корпускулярно-волновой дуализм (1924-27гг, гипотеза Де-Бройля о том, что и частицы обладают волновыми свойствами).

Современное представление о фундаментальных взаимодействиях.

Существует 4 типа фундаментальных взаимодействий: гравитационное, слабое, электромагнитное и сильное взаимодействия. Взаимодействия характеризуются 2-мя типами частиц: фермионами и бозонами. Фермионы составляют основу материи, а энергия между этими частицами переносится с помощью бозонов.

Properties of the Interactions				
Property	Gravitational Interaction	Weak Interaction (Electroweak)	Electromagnetic Interaction	Strong Interaction
Acts on:	Mass – Energy	Flavor	Electric Charge	Color Charge
Particles experiencing:	All	Quarks, Leptons	Electrically Charged	Quarks, Gluons
Particles mediating:	Graviton (not yet observed)	$W^+$ $W^-$ $Z^0$	$\gamma$	Gluons
Strength at $\begin{cases} 10^{-18} \text{ m} \\ 3 \times 10^{-17} \text{ m} \end{cases}$	$10^{-41}$	0.8	1	25
	$10^{-41}$	$10^{-4}$	1	60

Таблица 1. Взаимодействия. <http://www.cprepweb.org/>

### Частицы, испытывающие и переносящие взаимодействие:

- Гравитационное взаимодействие испытывают все частицы, бозоны, которые переносят это взаимодействие, – гравитоны.
- Слабое взаимодействие испытывают кварки и лептоны, а переносят его  $W^+, W^-, Z^0$ -бозоны.
- Электромагнитное взаимодействие действует на электрические заряды (или

тела, которые заряжены), переносят это взаимодействие  $\gamma$ -кванты.

- Сильные взаимодействия переносят глюоны, испытывают его кварки.

**Силы взаимодействия.** За единицу принимается электромагнитное взаимодействие, т.е. взаимодействие между зарядами. Гравитационное взаимодействие слабо зависит от расстояния, но из-за незначительной силы этого взаимодействия в данном курсе лекций оно учитываться не будет. Сильное взаимодействие значительно зависит от расстояния, поэтому данным взаимодействием также пренебрегаем, так как масштабы рассматриваемых величин выходят за радиус взаимодействия.

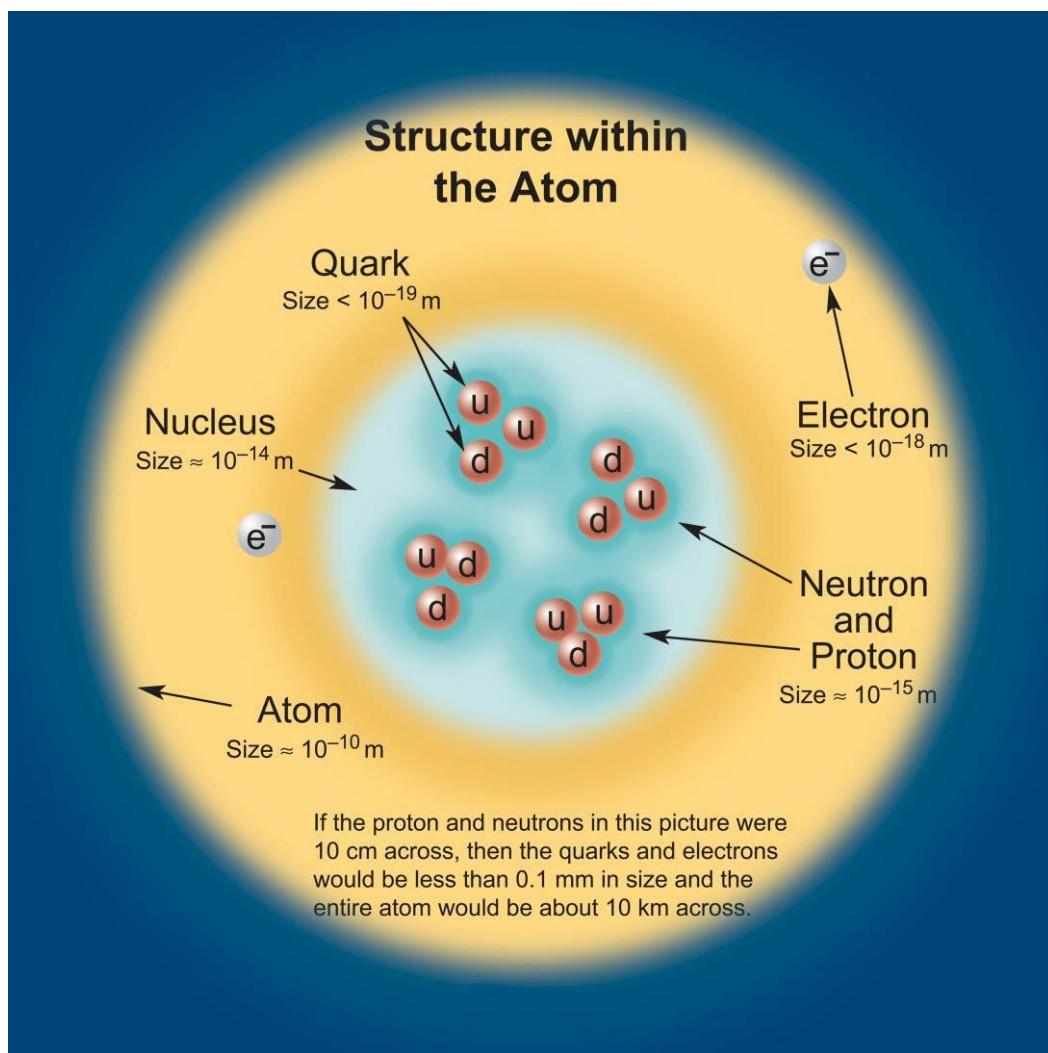


Рисунок 1. Строение атома. <http://www.cprepweb.org/>

**Строение атома.**  $u$  и  $d$ -кварки образуют нейтроны и протоны, составляющие область размером порядка  $10^{-14} - 10^{-15}$  метра – ядро. Область атома –  $10^{-10}$  метра. Размер

электрона меньше  $10^{-19}$  метра и в теории рассматривается как точечная частица, как и все фундаментальные частицы.

Порядки физических величин в атомной физике.

Размер атома порядка 1 ангстрема. Характеризуется 1-ым Боровским радиусом – радиусом основного состояния атома водорода в теории Бора. Энергия этого состояния 13.6 эВ.

Постоянная Планка	$h=6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Приведенная постоянная Планка	$\hbar=1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Элементарный заряд	$e=1.60 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m=0.91 \cdot 10^{-30}$ кг
Масса протона	$M=1.67 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Больцмана	$k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Скорость света	$c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с
Гравитационная постоянная	$G = 6.67 \cdot 10^{-11}$ м <sup>3</sup> /(кгс <sup>2</sup> )
Постоянная Авогадро	$N_A=6.02 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1.67 \cdot 10^{-27}$ кг
Электронвольт	1эВ $1.6 \cdot 10^{19}$ Дж
Тепловая энергия (T=293К)	$kT=0.025\text{эВ}=1/40$ эВ
Энергия покоя электрона	$mc^2=0.51$ МэВ

Таблица 2. Значения некоторых постоянных.

**Естественные единицы атомной физики.** Принципы использования: единица массы – масса электрона, единица энергии – энергия покоя электрона, единица длины –

Комптоновская длина волны электрона ( $\frac{\hbar}{mc} = 3.86 \cdot 10^{-13}$  метра), единица времени – ( $\frac{\hbar}{mc^2}$ ).

Другая важная величина, использующаяся в лекции - постоянная тонкой структуры  $\alpha$ , которая характеризует величину электромагнитного взаимодействия.

$$\alpha = \frac{e^2 / \frac{\hbar}{mc}}{mc^2} = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Перевод в систему СИ:  $e^2 \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Представление о материи в классической физике. Недостаточность классического описания.

**Ультрафиолетовая катастрофа.** Классическая физика предсказывала расходимость в мощности излучения при малых длинах волн. Эта проблема носила название ультрафиолетовой катастрофы. В 1900 году Макс Планк успешно решил данную

проблему, получив формулу для спектральной плотности излучения абсолютно чёрного тела. Основная гипотеза – энергия излучателя (осциллятора) пропорциональна некой константе и частоте этого осциллятора  $E_n = n\hbar\omega$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . В результате были объяснены микроскопически наблюдаемые экспериментальные законы – закон смещения Вина (максимум спектральной плотности сдвигается в зависимости от температуры по закону  $\lambda_{max}T = b$ , где постоянная Вина  $b = 2,9 \cdot 10^{-3}$  мК) и закон Стефана-Больцмана (энергетическая светимость  $R = \sigma T^4$ , где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/м<sup>2</sup> К<sup>4</sup>).

**Фотоэффект.** В 1905 году Альберт Эйнштейн объяснил закономерности фотоэффекта, записав уравнение ( $\hbar\omega = A + \frac{mV_{max}^2}{2}$ ). Энергия фотона ( $E_\phi = \hbar\omega$ ), импульс фотона ( $p = \hbar k$ ), где  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – волновой вектор. Отсюда следует, что в квантовой концепции нельзя одновременно уменьшать длину волны фотона и энергию его взаимодействия с системой.

**Проблема строения и стабильности атома.** Оценка размера атома. Возьмём плотность вещества  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{N_A V_0}$  и простейшую модель строения тела – каждый атом находится в кубике с ребром  $2R$ . Тогда  $V_0 = (2R)^3$ , следовательно  $R = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}$ . Если подставить плотности и массы разных атомов, заметим, что размеры атомов не зависят от плотности и атомного веса. В 1987 году была измерена масса электрона, что считается его открытием. Размер электрона можно получить из следующей оценки  $mc^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \Rightarrow r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2,8 \cdot 10^{-15}$  м.

В 1903 году Томсон предложил модель атома. Она представляет собой электрон и положительно заряженный шар, размером порядка 1 ангстрема. Поэтому атом в целом нейтрален и обладает следующим свойством: если вывести электрон из положения равновесия на величину  $x$ , тогда на электрон будет действовать возвращающая сила, которая определяется зарядом внутри сферы, согласно теореме Гаусса  $\oint \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{q}{\epsilon_0}$ .

Электрическое поле везде нормально к поверхности, поэтому данную формулу можно

записать как  $E \cdot 4\pi x^2 = \frac{e^4 \pi x^3}{\frac{4}{3} \pi R^3 \epsilon_0}$ . Таким образом кулоновская сила, являющаяся

возвращающей, равна  $F = -kx = Ee$ . Тогда частота колебаний  $\omega^2 = \frac{k}{m}$ . Ещё 1 свойство атома – устойчивость. Если вывести электрон из положения равновесия, он начнёт колебаться и будет излучать энергию за счёт того, что движется заряд с ускорением. Мощность такого излучения  $P = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{c^3} - \frac{dE}{dt} = P$ . Получаем затухающие колебания, и оценка времени жизни такой системы даёт порядок  $10^{-8}$  секунды.

Несостоятельность модели Томпсона в том, что она даёт только 1 спектральную линию. Но решающими были опыты Ганса Гейгера и Эрнста Марсдена, которые обнаружили отклонения альфа-частиц на большие углы при прохождении через тонкую, порядка 1 мкм, золотую фольгу. На углы больше 90 градусов, т.е. обратное рассеивание, рассеивалась, приблизительно, одна из 8 тысяч альфа-частиц. Рассмотрим простейшую модель взаимодействия альфа-частицы с положительно заряженным шаром, который мы рассматриваем. Если это положительно заряженное облако, то область взаимодействия мы можем грубо оценить, как  $L = 2R$  (диаметр этого облака). Вычислим нормальную составляющую изменения импульса. Найдём угол отклонения, как отношение нормальной составляющей изменения импульса к импульсу. Получаем значение порядка  $3 \cdot 10^4$  рад, которое должно было наблюдаться экспериментально. Но отклонения больше этого значения и даже обратное рассеивание объяснил Резерфорд в 1911 году, предложив иную модель атома – планетарную. Но в модели, предложенной Резерфордом, движущийся по орбите электрон, должен излучать, следовательно, время жизни такого атома порядка  $10^{-10} - 10^{-11}$  секунды. Таким образом планетарная модель атома оказалась несостоятельной с классической точки зрения.

## Дискретность атомных спектров.

Постулаты Бора (1913 год):

- Атом может находиться в определённых стационарных состояниях, которые характеризуются дискретными уровнями энергии  $E_1, E_2$ , и т.д. В этих состояниях атом не излучает и не поглощает энергию.
- При переходе атома из одного стационарного состояния в другое он излучает (поглощает) квант света (фотон) с энергией  $\hbar\omega = E_2 - E_1$

Правило квантования Бора. Энергия электрона на орбите  $|E| = \left| \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} \right| = \left| -\frac{e^2}{2r} \right| =$

$\frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} (\omega r)^2$ . Это следует из уравнения движения  $\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ . Из уравнения Планка:

$E_n = \alpha n \hbar \omega$ , из правила квантования Бора: пусть  $\alpha = \frac{1}{2}$ , тогда момент импульса  $L =$

$rmv = n\hbar$ . И правило квантования Бора:  $rmv = n\hbar$ , где  $n = 1, 2, 3$ , и т.д.

Энергия атома водорода  $E_n = -Ry \frac{1}{n^2}$ , где Ридберг – внесистемная единица  $Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ .

Если использовать для записи выражений единицы для атомной физики, то можно записать соответствующие единицы через постоянную тонкой структуры  $\alpha$ .

Соотношения для Ридберга и для энергии позволяют получить обобщённую формулу

Бальмера, используя микроскопические величины.  $\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ , где  $k$  –

характеризует конечную орбиту, а  $n$  – начальную. Данное выражение можно

переписать в виде  $\hbar\omega = Ry \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$  и тогда можем получить соотношение между

постоянной Ридберга и Ридбергом, который определяет энергию основного состояния.

Подставив  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ , получим  $\frac{1}{\lambda} = \frac{Ry}{2\pi c \hbar} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ . Данная формула позволяет решать

задачи для водородоподобных атомов, используя модель Бора. Для водородоподобных

атомов необходимо привести массу в приведённую массу  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , а заряд  $e^4$  в  $\frac{z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2}$

и подставить в формулы выше.

Аналогично ситуация будет для изотопов водорода (дейтерий и тритий), и таким образом константа Ридберга для них будет разной, т.к.  $\mu$  будет разной для всех изотопов, а следовательно, и длины волн будут разные.

Кроме спектральных закономерностей, данную модель подтверждают эксперименты Франка и Герца (1913 год).

Объяснение правила квантования Бора с позиции волновых свойств частиц. В атоме водорода электрон движется по круговым орбитам, тогда этому электрону можно

сопоставить длину волны де Броиля  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p}$ . Тогда из волновых свойств можно

заключить, что на длине орбиты должно умещаться целое число длин волн де Броиля,

т.е.  $2\pi r_n = n\lambda$ . Отсюда получаем условие, что момент импульса квантуется в

соответствии с правилом квантования Бора  $L = n\hbar$ .

Данная полуклассическая-полукvantовая теория очень полезна для оценок характерных размеров, скоростей и энергий в такого типа атомарных системах, но она не работает для более сложных систем, которые не являются водородоподобными.

## Лекция 2. Введение в квантовую механику. Строение атома.

### Постулаты квантовой механики.

Состояние, описываемое вектором в линейном векторном пространстве, заданном на поле комплексных чисел с размерностью, не обязательно равной трём, будет обозначать как кет вектор  $|\Psi\rangle$ . Чтобы задать данное пространство необходимо определить скалярное произведение для кет вектора. Оно будет определяться следующим образом – введём сопряжённый кет вектору бра вектор  $\langle\chi|$ , и тогда скалярное произведение будет выглядеть как  $\langle\chi|\Psi\rangle$ . Простейший вектор в таком линейном пространстве – просто комплексное число с размерностью единица, т.к. имеет только одну компоненту. Одномерному вектору  $z$  сопоставим сопряжённый ему вектор  $z^*$ . Если размерность не единичная, то вектора можно представить как столбцы  $|a\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ , то сопряжённый ему вектор будет равен  $\langle a| \rightarrow (a_1^* a_2^*)$ . Введём вектор  $\langle b| \rightarrow (b_1^* b_2^*)$ , тогда векторное произведение определяется как  $\langle b|a\rangle = b_1^* a_1 + b_2^* a_2$  и  $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$ . Норма вектора  $\langle a|a\rangle = a_1^* a_1 + a_2^* a_2$ .

Рассмотрим линейные операторы, действующие на вектор кет. Такой оператор можно записать следующим образом  $\hat{A}|a\rangle = |b\rangle$ . Запишем это соотношение для сопряжённого вектора  $\langle a|\hat{A}^+ = \langle b|$ . Класс операторов, которые равны своему сопряжённому вектору, называется самосопряжённым или эрмитовым  $\hat{A}^+ = \hat{A}$ . Именно с этими операторами мы будем работать из-за их особенностей.

Во-первых, собственными значениями эрмитовых операторов являются действительные числа. Для доказательства этого, подействуем оператором на вектор  $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$  и получим уравнение на собственные функции и значения. Для сопряженного вектора получаем  $\langle a|\hat{A} = \langle a|$ . Умножим данные выражения на  $\langle a|$  для первого и  $|a\rangle$  получим  $a\langle a|a\rangle = a^*\langle a|a\rangle$ . Таким образом  $a = a^*$ , а следовательно, собственные значения эрмитова оператора – вещественные.

Во-вторых, если имеются различные собственные значения, которые отвечают различным собственным векторам для эрмитова оператора, то соответствующие собственные вектора ортогональны друг другу, т.е. их скалярное произведение равно нулю. Таким образом возможно записать следующее  $\hat{A}|a_1\rangle = a_1|a_1\rangle$  и  $\hat{A}|a_2\rangle = a_2|a_2\rangle$ . Умножив первое уравнение на  $\langle a_2|$ , получим  $a_1\langle a_2|a_1\rangle$ , а из второго выражения,

Умножив его на  $\langle a_1 |$ , получим  $a_2 \langle a_1 | a_2 \rangle = a_2 \langle a_2 | a_1 \rangle$ . Теперь вычитая одно значение из другого получим  $(a_1 - a_2) \langle a_1 | a_2 \rangle = 0$ . Таким образом  $\langle a_1 | a_2 \rangle = \delta_{12}$ , и если  $1 \neq 2$  (в общем случае  $n$  и  $m$ ), то  $\langle a_1 | a_2 \rangle = 0$ , т.е. вектора ортогональны.

В-третьих, можно использовать условие полноты такой системы, т.е. произвольный вектор может быть представлен в виде разложения по базисным векторам соответствующего эрмитова оператора  $|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle$ , где  $C_n = \langle \varphi_n | \Psi \rangle$ . Тогда получаем следующую формулу  $|\Psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \Psi \rangle$ , где  $\sum_n C_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | = \hat{I}$  – единичный оператор. Данное соотношение удобно использовать для разложения по дискретному спектру, но для непрерывного спектра соответствующие условия меняются. Условие ортогональности для собственных векторов оператора записываются следующим образом  $\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$  – символ Кронекера, если  $n$  и  $m$  – совпадают, то  $\delta_{nm} = 1$ , иначе  $\delta_{nm} = 0$ . Также  $|\Psi\rangle = \int_{\xi} C_{\xi} |\varphi_{\xi}\rangle d\xi$  и условие нормировки  $\langle \varphi_{\xi'} | \varphi_{\xi''} \rangle = \delta(\xi' - \xi'')$ .

### Постулаты квантовой механики:

1. Наблюдаемой величине  $A$  ставится в соответствие оператор  $\hat{A}$ , причём измеряемые значения этой величины определяются уравнением на собственные значения  $\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a$ ;
2. Если измерение наблюдаемой величины даёт значение  $a$ , то состояние системы сразу после измерения определяется собственной функцией, соответствующей этому собственному значению  $\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a$ ;
3. Состояние квантовой системы описывается волновой функцией  $\Psi(x, t)$ , причём средние значения любой наблюдаемой  $A$  вычисляются по формуле:  $\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dx$ ;
4. Волновая функция  $\Psi(x, t)$  находится из уравнения Шредингера:  $i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x, t)$ .

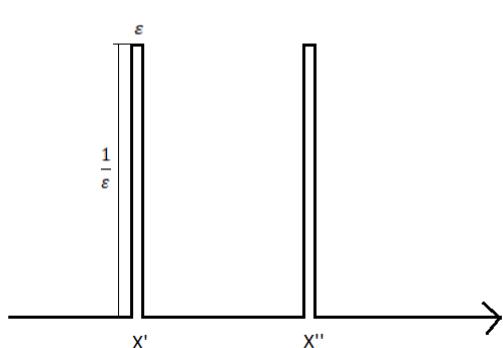


Рисунок 2. Измерение координаты.

### Физический пример.

Рассмотрим оператор  $\hat{x} \rightarrow x$ . Проводим измерения координаты  $x$ . Если выпало значение  $x'$ , то тогда не может быть никакого другого значения рядом с  $x'$ . Т.е. волновая функция должна быть дельта-функцией Дирака ( $\Psi_{x'} = \delta(x - x')$ ), потому что она должна давать 0 везде, кроме одной точки  $x'$ , т.к.  $x\Psi_{x'} = x'\Psi_{x'}$ .

$\delta$  -функция Дирака обладает следующими свойствами:  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') dx = 1$  (это означает, что функция может быть представлена в виде прямоугольника с шириной  $\varepsilon$  и высотой  $\frac{1}{\varepsilon}$ , при стремлении  $\varepsilon$  к 0, тогда амплитуда будет стремиться к бесконечности) и  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x') dx = f(x')$ . Также  $\delta$ -функцию можно представить как:  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = 2\pi\delta(x)$  и  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dx = 2\pi\delta(k)$ .

Условие ортогональности функций:  $\int \delta(x - x') \delta(x - x'') dx = \delta(x' - x'')$ . Ещё одно свойство:  $\delta\left(\frac{x}{a}\right) = a\delta(x)$ , где  $a > 0$ .

Рассмотрим оператор импульса  $\hat{p} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Уравнение на собственные значения и собственные функции получим следующим образом  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{p'}(x) = p' \Psi_{p'}(x)$ . Из данного уравнения следует, что  $\Psi_{p'}(x) = A e^{-i\frac{p'}{\hbar}x}$ . Условие нормировки данной функции записывается как  $\int \Psi_{p'}^*(x) \Psi_{p''}(x) dx = |A|^2 \int e^{i\frac{(p''-p')}{\hbar}x} dx = \delta(p' - p'')$ .

Подставив одно из выражений  $\delta$  -функции, получим  $A^2 2\pi\hbar = 1$ , отсюда нормировочный множитель  $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ .

Теперь можно записать собственную функцию, отвечающую собственному значению  $p$   $\Psi_p(x) = A e^{i\frac{p}{\hbar}x}$ .

Рассмотрим эксперимент. В нём была измерена координата  $x'$ , тогда соответствующая волновая функция  $\delta(x - x') = \Psi_{x'}(x)$ . Если было получено значение  $x'$ , значит

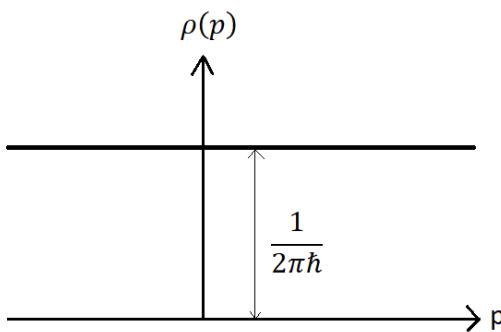


Рисунок 3. Распределение плотности вероятности.

система, в соответствии с постулатами, осталось в состоянии, соответствующему значению  $x'$ . После этого было проведено измерение значения  $p$ . Чтобы узнать, какие будут получаться значения, необходимо разложить собственную функцию  $\Psi_{p'}(x)$  по базисным функциям оператора  $p$ :  $\Psi_{x'}(x) = \int C_p e^{i\frac{p}{\hbar}x} dp$ .  $C_p$  – волновая функция в  $p$  представлении – определяется как проекция собственной функции на оператор  $p$ :  $C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-i\frac{p}{\hbar}x} \delta(x - x') dx$ . Тогда  $\tilde{\Psi}(p) = C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\frac{p}{\hbar}x'}$ .

Найдём плотность вероятности нахождение какого-нибудь значения  $p$ , которая определяется квадратом данной функции:  $\rho(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i\frac{p}{\hbar}x'} e^{i\frac{p}{\hbar}x'} dx = \frac{1}{2\pi\hbar}$ . Полученный результат означает, что плотность вероятности в  $p$  пространстве, т.е. в импульсном пространстве, равномерно распределена по всему диапазону значений  $p$ . Это означает, что если до этого было получено чёткое значение  $x'$ , то значение  $p$  может быть абсолютно любым.

### Ещё одна задача на собственные значения оператора момента импульса.

Момент импульса  $\vec{L} = [\vec{r}\vec{p}]$ . В квантовой механике необходимо вектора заменить на

соответствующие операторы. Такие образом  $\hat{L} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix}$ ,

соответственно  $\hat{L}_z = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y \frac{\partial}{\partial x}$ . В сферической системе координат  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ .

Запишем уравнения на общие вектора и значения в данном случае  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Psi_{L_z}(\varphi) =$

$L_z \Psi_{L_z}(\varphi)$ , следовательно,  $\Psi_{L_z} = A e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}$ . Функция  $\Psi_{L_z}$  является периодической с периодом  $2\pi$ , поэтому  $\Psi_{L_z}(\varphi) = \Psi_{L_z}(\varphi + 2\pi) = A e^{i\frac{L_z}{\hbar}(\varphi + 2\pi)}$ . Отсюда получаем, что  $2\pi \frac{L_z}{\hbar} = 2\pi m$ , следовательно,  $\hat{L}_z$  – квантуется ( $L_z = m\hbar$ , где  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Таким образом  $\Psi_{L_z} = \Psi_m(\varphi) = A e^{im\varphi}$ .

Определим нормировочную постоянную  $A$ . Она определяется из условия

$$|A|^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} e^{im\varphi} d\varphi = 1, \text{ откуда } A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Окончательная запись собственной функции  $\Psi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ , а собственное значение  $L_z = m\hbar$ , где  $m$  – целое число.

Пусть существует функция  $\Psi(\varphi) = \cos^2 \varphi$ . Тогда для того, чтобы найти собственные значения, необходимо функцию разложить по базисным функциям. Для этого

представим функцию в другом виде  $\Psi(\varphi) = \cos^2 \varphi = \left(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}(e^{2i\varphi} + 2e^{20\varphi} + e^{-2i\varphi})$ . Таким образом было получено разложение данной функции пропорционально базисным функциям, т.к. данная функция не удовлетворяет условию нормировки, и значения  $L_z = \pm 2\hbar, 0$ . Таким образом, с помощью разложения по базисным функциям, можно определить соответствующие значения и соответствующие функции, которые будут входить в произвольную функцию, зависящую от угла  $\varphi$ .

## Лекция 3. Понятие волновой функции. Стационарные состояния.

Определение значения средней энергии.

Средняя энергия  $\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , где  $\langle \Psi | = \sum_m C_m^* \langle \varphi_m |$  и  $|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\varphi_n\rangle$ . Тогда  $\langle E \rangle = \sum_n \sum_m C_m^* C_n E_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle$ , где  $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$ , где  $\delta = 1$ , если  $m = n$ ; и  $\delta = 0$ , если  $m \neq n$

Тогда  $\langle E \rangle = \sum_n C_n^* C_n E_n$ . Эта формула аналогична определению среднего значения  $E$ . Если имеется дискретный ряд значений  $E_1, E_2$  и т.д., тогда среднее значение энергии  $\langle E \rangle$  равно

$\langle E \rangle = \sum_n P(n) E_n$ , где  $P(n)$  – вероятность, показывающая, как часто появляется значение  $E_n$  в данном спектре.

Физический смысл  $C_n^* C_n$  – вероятность  $n$ -ого состояния. Получаем важную формулу:

$$C_n^* C_n = |C_n|^2 = P(n)$$

Таким образом, смысл величины  $C_n$  – амплитуда вероятности. Также коэффициенты  $C_n$  должны удовлетворять следующему условию: сумма всех вероятностей должна быть равна 1. Для этого  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Аналогично по формулам выше получаем

$\sum_n \sum_m C_m^* C_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 1$ , и тогда  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ . В общем случае  $\langle \varphi | \Psi \rangle$  амплитуда вероятности перехода из состояния  $\varphi$  в состояние  $\Psi$ .

Волновая функция.

По определению  $\Psi(x) = \langle x | \Psi \rangle$  – волновая функция в  $x$  представлении. В импульсном представлении –  $\tilde{\Psi}(p) = \langle p | \Psi \rangle$ .

Определение скалярного произведения  $\Psi$  на  $\varphi$  ( $\langle \varphi | \Psi \rangle$ ) через волновые функции. Для непрерывного случая  $|\varphi\rangle = \int_x \langle x | \Psi \rangle |x\rangle dx$ , где  $\langle x | \Psi \rangle |x\rangle = \hat{I}$ . Тогда  $\langle \varphi | \Psi \rangle = \int_x \langle \varphi | x \rangle \langle x | \Psi \rangle dx$ .  $\langle \varphi | x \rangle = \langle x | \varphi \rangle^* = \varphi^*(x)$ .

$$\Psi(x) = \langle x | \Psi \rangle = \int_p \langle x | p \rangle \langle p | \Psi \rangle dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{i\frac{p}{\hbar}x} \tilde{\Psi}(p) dp$$

$$\tilde{\Psi}(p) = \langle p | \Psi \rangle = \int_x \langle p | x \rangle \langle x | \Psi \rangle dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{i\frac{p}{\hbar}x} \Psi(x) dx$$

Данные формулы очень важны, т.к. дают связь волновой функции в  $x$  представлении и волновой функции в  $p$  представлении.

Рассмотрим пример из предыдущей лекции.

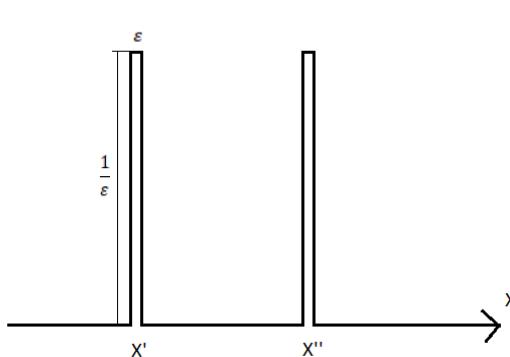


Рисунок 5. Измерение координаты.

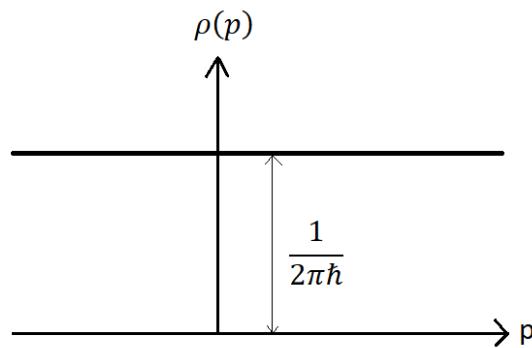


Рисунок 4. Распределение плотности вероятности.

Для него были получены следующие выражения:  $\Psi_{x'} = \delta(x - x')$ ,  $\tilde{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{p^2}{2\hbar}x'}$  и  $\rho(p) = \frac{1}{2\pi\hbar}$ . В примере было точно измерено значение  $x'$  и было установлено, что с одинаковой вероятностью мы можем получить любое значение импульса. Физика неопределенности в квантовой механике состоит в том, что функции  $\Psi_{x'}$  и  $\tilde{\Psi}(p)$  – разные, т.е. собственные функции оператора  $p$  не являются собственными функциями оператора  $x$ . Это означает то, что после измерения некоторого значения  $x'$ , для получения значения  $p$ , необходимо разложить  $\Psi_{x'}$  по базисным функциям оператора  $p$ . Это разложение будет включать в себя большое количество  $p$ , и чтобы получить бесконечно узкое разложение, необходимо сбрить бесконечно много  $p$ . Величина, определяющая наличие общих функций у операторов, – коммутатор этих двух операторов.

Суть неопределенности.

Пусть существует оператор  $\hat{A}$ , который действуя на собственный вектор  $\varphi_a$  даёт значение  $\varphi_a: \hat{A}|\varphi_a\rangle = a|\varphi_a\rangle$ . В соответствии со 2 постулатом, после проведения эксперимента было получено значение  $a(\varphi_a - a)$ . Система осталась в состоянии  $\varphi_a$ . Теперь для другой измеряемой величины, которой сопоставлен оператор  $b$ , и  $\varphi_a$  не является собственной функцией оператора  $b$ , тогда необходимо разложить данную функцию по собственным функциям оператора  $b$ , т.к. возможно наблюдать только

$\hat{B}|\varphi_b\rangle = b|\varphi_b\rangle$ .  $\varphi_a$  – суперпозиция  $\varphi_b$ , тогда для дискретного спектра  $\varphi_a$  раскладывается в  $\varphi_{b1}, \varphi_{b2}, \varphi_{b3}, \varphi_{b4}$  и т.д. В результате получается некое среднее значение и некий разброс относительного этого среднего, т.е. получается отличная от 0 величина стандартного отклонения, которое определяется как  $D_b = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$ . Данная неопределенность не связана с процессом измерения.

Зависимость неопределенности от коммутатора. Коммутатор определяется как  $[\hat{A}\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ . А и В имеют общие функции.  $\hat{A}\varphi = a\varphi, \hat{B}\varphi = b\varphi$ . Тогда  $\hat{B}\hat{A}\varphi = ab\varphi$ , а  $\hat{A}\hat{B}\varphi = ba\varphi \Rightarrow [AB] = 0$ . Следствие: если есть общие функции, то коммутатор = 0. Обратное утверждение: если коммутатор = 0, то оператор имеет общие собственные функции.  $\hat{A}\varphi_a = a\varphi_a, \hat{B}\hat{A}\varphi_a = \hat{B}\varphi_a$  и  $[AB] = 0$ , тогда  $\hat{A}(\hat{B}\varphi_a) = a(\hat{B}\varphi_a)$ , т.е. вектор  $\hat{B}\varphi_a$  – собственный вектор оператора  $\hat{A}$ .

Коммутаторы используются в соотношении Робертсона — Шредингера:  $\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}\hat{B}] \rangle|$ . Проверим данное соотношение. Возьмем выражение вида  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, [\hat{x}\hat{p}] = i\hbar$ . Тогда подставив x и p в выражение, мы получим данную формулу.

Нестационарное уравнение Шредингера:  $i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x,t)$ , где  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x) = \frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} + U(x)$ ,  $\Psi(x,t) = T(t) + \varphi(x)$ , тогда  $\varphi(x)i\hbar \frac{\partial T(t)}{\partial t} = T(t)\hat{H}\varphi(x) \Leftrightarrow \frac{i\hbar \frac{\partial T(t)}{\partial t}}{T(t)} = \frac{\hat{H}\varphi(x)}{\varphi(x)} = E$ . Решим уравнения.  $i\hbar \frac{\partial T}{\partial t} = ET \Rightarrow T(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ .

Второе уравнение – стационарное уравнение Шредингера:  $\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$ . Тогда решив это уравнение, можем записать  $\Psi(x,t) = \varphi(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ .

Решение задачи о частице в бесконечном потенциале.

Найдём волновую функцию внутри ямы из соответствующего уравнения:  $\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$ . Тогда уравнение Шредингера записывается как  $\frac{-\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} \varphi(x) = E\varphi(x)$ .

Перепишем данное уравнение в другом виде  $\varphi'' + k^2\varphi = 0$ , где  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ . Общее решение данного уравнения  $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ . Из условия, что функция  $\varphi = 0$  в точке 0, можно получить решение  $\varphi(x) = A \sin kx, \varphi(0) = 0, \varphi(a) = 0 \Rightarrow ka = n\pi$ , где  $n =$

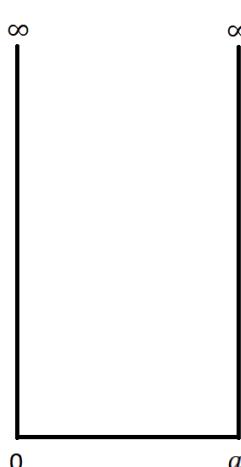


Рисунок 4. Яма с бесконечным потенциалом.

1,2,3, ... Отсюда  $k_n = \frac{\pi}{a}n$ . Тогда подставив полученное значение в выражение выше получим выражение для дискретного ряда энергии  $E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2$ . Для того, чтобы найти константу A, напишем условие нормировки  $\int \Psi^*\Psi dx =$

$$\int_0^a A^2 \sin^2 k_n x dx \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Тогда волновая функция в общем виде будет записываться как  $\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a} nx\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ .

Нарисуем вид этих функций при  $t = 0$ . При  $n = 1$  и  $E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ . При  $n = 2$ ,  $E_2 = 4E_1$ . При  $n = 3$ ,  $E_2 = 9E_1$ .

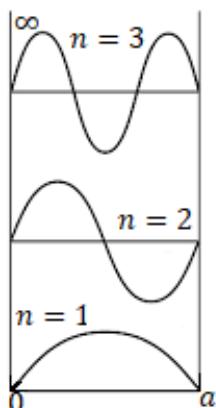


Рисунок 5.  
Волновые  
функции  
частицы в яме с  
бесконечным  
потенциалом.

Очень важное свойство волновой функции, которое справедливо и для волновых функций других частиц, которые находятся в определённой области, т.е. когда будет получаться дискретный спектр, - функция имеет  $n - 1$  узлов. Функция, которая не имеет узла, - функция основного состояния. Данное свойство называется осцилляционной теоремой, и оно общее для всех волновых функций.

Также функции удовлетворяют условию нормировки и ортогональны друг другу, т.е.  $\int_0^a \Psi_n^* \Psi_m dx = 0$ , т.к. это собственные функции оператора Гамильтона, который является эрмитовым оператором. Докажем данную теорему. Пусть  $\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$  и  $\langle\varphi_m|\hat{H} = E_m^* \langle\varphi_m|$ . Умножив первое уравнение на  $\langle\varphi_m|$ , а второе уравнение на  $|\varphi_n\rangle$ , и вычтя из первого второе, получим  $(E_n - E_m^*)\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = 0$ . Это доказывает, что функции ортогональны, и что у данного оператора значения действительные.

Важно, что волновая функция стационарного состояния зависит от времени, но плотность вероятности не зависит от времени. Также в стационарном состоянии любое среднее от любой переменной не зависит от времени, и дисперсия средней величины с стационарном состоянии равна нулю, и принимает одно точное значение.

## Лекция 4. Нестационарные состояния. Эволюция волновых пакетов.

В прошлых лекциях были получены несколько выражений, применяющихся для решения квантово-механических задач. Нестационарное уравнение Шредингера:

$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi\rangle$ , где общий вид волновой функции (или вектора состояния)  $|\Psi\rangle = \sum_n C_n |\Psi_n(x)\rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ , где  $C_n = \langle \varphi_n | \Psi(x, 0) \rangle$ . Собственные функции были получены из стационарного уравнения Шредингера  $\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$ . Тогда общий вид стационарной функции  $|\Psi_n\rangle = |\varphi_n(x)\rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$ . Среднее значение любой переменной  $\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$ , или через интеграл  $\langle A \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx$ .

Зависимость волновой функции от времени.

Условие нормировки.

Пусть волновая функция при равновероятных нахождениях системы в одном и другом состояниях  $\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1(x)e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2(x)e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}$ . Проверим, удовлетворяет ли данная функция условию нормировки.

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \varphi_1 | e^{i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \varphi_2 | e^{i\frac{E_2}{\hbar}t} \right) \times \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\rangle e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_2\rangle e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} \right) = |C_1|^2 + |C_2|^2 = 1.$$

Таким образом доказали, что если функция удовлетворяла условию нормировки, то с течением времени данная функция остается нормированной. Аналогично доказывается, что функции, ортогональные в нулевой момент времени, остаются ортогональными и в момент времени отличный от нулевого.

Средние значения.

Среднее значение энергии в стационарном состоянии одно и тоже. В данном случае

$$P(1) = \frac{1}{2}, \quad P(2) = \frac{1}{2}, \quad \text{тогда по определению } \langle E \rangle = \sum_n P(n)E_n = \frac{1}{2}E_1 + \frac{1}{2}E_2 = \frac{E_1+E_2}{2}.$$

Определим дисперсию в нестационарном состоянии  $D_E = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ , где  $\langle E^2 \rangle = \frac{1}{2}E_1^2 + \frac{1}{2}E_2^2$ . Тогда  $D_E = \frac{E_1^2+E_2^2}{2} - \frac{(E_1+E_2)^2}{4} = \frac{E_1^2}{4} + \frac{E_2^2}{4} - 2E_1E_2 = \frac{1}{4}(E_2 - E_1)^2$ . И  $\Delta E = \frac{1}{2}|E_2 - E_1|$ . Таким образом получаем не точно значение какой-нибудь энергии, а одно или другое значение, но среднее значение будет сохраняться.

## Плотность вероятности системы.

Если плотность вероятности зависит от времени, то и среднее значение  $x$  тоже зависит

от времени. Плотность вероятности  $\rho = \Psi^* \Psi = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1^* e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2^* e^{i \frac{E_2}{\hbar} t} \right) \times \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 e^{-i \frac{E_2}{\hbar} t} \right) = \frac{1}{2} |\varphi_1|^2 + \frac{1}{2} |\varphi_2|^2 + \frac{1}{2} \varphi_1^* \varphi_2 e^{-i \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t} + \frac{1}{2} \varphi_1 \varphi_2^* e^{i \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t}$ .

Обозначим  $\varphi_1^* \varphi_2 e^{-i \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t} = z$ ,  $\varphi_1 \varphi_2^* e^{i \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} t} = z^*$  и учитывая, что  $z + z^* = x + iy + x - iy = 2 \operatorname{Re} z$ , получим  $\rho = \frac{1}{2} |\varphi_1|^2 + \frac{1}{2} |\varphi_2|^2 + |z| \cos \frac{E_2 - E_1}{\hbar} t$ . Следовательно,

$\rho(x) \sim \cos \frac{E_2 - E_1}{\hbar} t$  и, следовательно,  $\langle x \rangle = \int \rho(x) x \, dx$  зависит от времени.

Плотность вероятности основного и возбуждённого состояния – стационарные состояния, они не зависят от времени. А плотность вероятности состояния, являющегося суперпозицией этих двух стационарных состояний, начинает меняться во времени. Это означает, что если по  $x$  движется ускоренно заряженная частица, то с классической точки зрения эта частица должна излучать на частоте  $E_2 - E_1$ , которая определяется разностью уровней. Т.е. переход со второго уровня на первый характеризуется энергией  $E_2 - E_1$  или разностной частотой. По сути, наблюдаются биения, возникающие из-за сложения двух волновых функций: первого и второго стационарного состояния. Частоты, с которыми они меняются, разные, поэтому при сложении векторов получается максимум, а при вычитании – минимум.

## Правило дипольных переходов.

Из проведённого рассмотрения вытекает очень важное правило. Если умножить  $\langle x \rangle$  на заряд электрона, если был электрон, то получим дипольный момент. Таким образом дипольный момент определяется некоторыми константами в квадрате и матричным

элементом, который определяет амплитуду колебаний  $\langle x \rangle = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} x \left\{ \frac{1}{2} |\psi_1(x)|^2 + \frac{1}{2} |\psi_2(x)|^2 + \psi_1(x) \psi_2(x) \cos(\omega t) \right\} dx$ . Когда  $x$  умноженный на матричный элемент, а

затем проинтегрированный, будет давать 0, то никакого перехода и никаких колебаний не будет. Рассмотрим чётности соответствующих функций. Если взять те же функции  $n=1$  и  $n=2$ , удобно перейти к системе координат от  $-\frac{a}{2}$  до  $\frac{a}{2}$ . Тогда чётности функций

будут хорошо видны.  $\sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left( \frac{\pi}{a} xn \right)$  при  $n = 1, 3, 5, \dots$ ; и  $\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left( \frac{\pi}{a} xn \right)$  при  $n = 2, 4, 6, \dots$

Таким образом получается чередование чётных и нечётных функций, соответствующих собственному оператору Гамильтона для соответствующего потенциала.

Рассмотрим возможные переходы.  $x$  – нечётная функция, поэтому при переходах к  $\psi_1$  и  $\psi_3$ , которые имеют одинаковую чётность, их произведение будет тоже чётной функцией. Поэтому при интегрировании чётной функции на нечётную в симметричных пределах, интеграл будет равен 0.

Если в выражении  $\psi_1(x)\psi_2(x)\cos(\omega t)$  стоят функции одинаковой чётности, то такой дипольный переход будет запрещён. Это можно сформулировать как правило отбора для дипольных переходов.

**Правило отбора для дипольных переходов:** переходы возможны только между состояниями с разной чётностью.

Определение типа величины. Сравнение выражений “классики” и квантовой механики.

Для того, чтобы понять, какие величины являются интегралами движения, какие сохраняются, а какие изменяются во времени для такого типа состояний, рассмотрим производную от среднего значения некоторой измеряемой величины  $A$ :  $\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \langle \dot{\Psi} | \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} | \dot{\Psi} \rangle$  (в данном случае считаем, что  $\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = 0$ ).  $i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi\rangle$ ,  $-i\hbar \frac{\partial \langle \Psi |}{\partial t} = \hat{H} \langle \Psi |$ , таким образом  $\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{-i\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$

Полученная формула  $\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$  очень важна, т.к. позволяет определять какие средние зависят от времени, а какие нет.

Свойства коммутатора:  $[\hat{A}, \hat{A}] = 0$ ;  $[\hat{A}, F(A)] = 0$ ;  $[\hat{A} + \hat{B}, C] = [\hat{A}, C] + [B, C]$ ;  $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$ .

Пользуясь этими свойствами, покажем свойства некоторых величин. Изменение средней энергии равно 0, или значение средней энергии является константой:  $\frac{d}{dt}\langle E \rangle = 0$ .

$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle$ . Т.к.  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)$ , получаем  $\frac{i}{2m\hbar} [\hat{p}^2, \hat{x}] = \frac{i}{2m\hbar} \{ \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} \} = -\frac{i}{2m\hbar} 2i\hbar p$ . Т.е. было получено уравнение аналогичное уравнению динамики Ньютона:  $\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m}$ . Таким образом получаем для средних значений, вычисленных по какому-то состоянию, такое же уравнение, какое бы мы имели в классике. Но здесь необходимо использовать соответствующие средние значения, которые берутся по определённому состоянию  $\Psi$ .

Проверим другое важное соотношение:  $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} = -\vec{\nabla}U$ . Вычислим квантово-механическое значение  $\frac{d\vec{p}}{dt}$ . Т.е. необходимо вычислить значение  $\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle$ . Для координаты  $x$ :  $\frac{dp_x}{dt} = F_x = -\frac{\partial}{\partial x} U$ ; тогда  $[\hat{U}, \hat{p}]f(x) = U\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial x}\right) - \left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} (Uf)\right) = -\left(U \frac{i}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial x}\right) + \frac{i}{\hbar} \left(f \frac{\partial U}{\partial x} + U \frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{i}{\hbar} f \frac{\partial U}{\partial x}$ , т.е.  $[\hat{U}, \hat{p}] = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial x}$  и тогда  $\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle \frac{i}{\hbar} i\hbar \nabla U \right\rangle = \langle -\nabla U \rangle = \langle \vec{F} \rangle$ . Т.е. было получено такое же классическое уравнение, как и для динамики Ньютона, но только для соответствующих средних.

Хоть выражения выглядят похоже для квантового и классического случая, но на самом деле, ситуация резко отличается. Во-первых, средние вычисляются по квантовому состоянию, поэтому для того, чтобы определить среднее, необходимо решить квантово-механическую задачу. При этом может оказаться, что  $\nabla U$  зависит от  $x$ , и с классической точки зрения, необходимо было бы подставлять  $\nabla U$  от  $\langle x \rangle$ . Но полученная скобка совершенно другая, т.к. это среднее значение градиента потенциала.

Если потенциал меняется медленно, а волновая функция узкая, тогда реализуется классическая ситуация. Но если по сравнению с быстрым изменением потенциала, волновая функция достаточно широкая, то тогда соответствующее среднее значение не будет соответствовать среднему значению от потенциала.

Хоть соответствие между классикой и механикой условное, можно сформулировать теорему, которая называется теоремой Эренфеста, о том, что среднее значение квантово-механических переменных удовлетворяют тем же уравнениям движения, что соответствующие классические переменные, если волновая функция  $\Psi$ , для которой вычисляется среднее, удовлетворяет уравнению Шредингера.

## Оператор чётности.

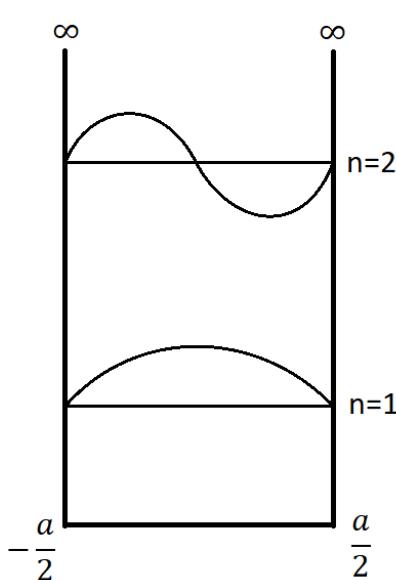
Пусть существуют некоторые функции, которые представляют собой собственные функции  $\hat{H}$ , и эти функции могут быть чётными и нечётными. Введём оператор чётности  $\hat{\mathbb{P}}f(x) = f(-x)$ . Найдём собственные значения данного оператора  $\hat{\mathbb{P}}f(x) = \lambda f(x) = f(-x)$  и  $\hat{\mathbb{P}}^2 f(x) = \lambda^2 f(x) = f(x)$ . Отсюда получаем, что  $\lambda^2 = 1$ ,  $\lambda_{1,2} = \pm 1$ . Теперь найдём собственные функции данного оператора. Возьмём любую функцию, которая отвечает значению +1, тогда  $\hat{\mathbb{P}}f(x) = f(x) = f(-x)$ , т.е. собственному значению +1 отвечают чётные функции. Аналогично доказывается, что значению -1 соответствуют нечётные функции.

Проверим, что оператор чётности коммутирует с  $\hat{H}$ .  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)$ . Данный оператор коммутирует с  $\hat{H}$ , только когда  $U(x) = U(-x)$ . Докажем это из физического смысла амплитуды вероятности или плотности вероятности. Пусть есть некоторый симметричный потенциал, т.е. функция  $U(x)$  – чётная. Тогда относительно оси симметрии  $|\Psi|^2$  волновой функции должно быть одинаково, что в области справа, от оси симметрии, что в области слева. Таким образом  $\Psi(x) = \pm \Psi(-x)$ . Тогда при возведении в квадрат будет получено одно и то же значение для отрицательного и положительного значения  $x$ . Таким образом, если  $U(x)$  – чётная, тогда  $\frac{d}{dt}\langle p \rangle = 0$  – чётность сохраняется.

## Вычисление чётности для бесконечной ямы.

Возьмём такую же волновую функцию, которую брали для вычисления  $\langle x \rangle$ , но немного её видоизменим. Будем вычислять значение в момент времени равный нулю.  $\Psi(x, 0) = 3\varphi_1 + 4\varphi_2$ . Чётность первого состояния +1, второго состояния -1. Для того, чтобы определить вероятности, с которыми входят соответствующие значения чётности, необходимо чтобы данная функция удовлетворяла условию нормировки  $\sum_n |C_n|^2 = 1$ .

Перейдём к функции, удовлетворяющей условию нормировки  $\Psi(x, 0) = \frac{3}{\sqrt{25}}\varphi_1 + \frac{4}{\sqrt{25}}\varphi_2$ . Вычислим среднее значение чётности, подставив вероятность нахождения



состояния 1 или состояния 2. Тогда  $\langle \mathbb{P} \rangle = \frac{9}{25} \cdot 1 + \frac{16}{25} \cdot (-1) = -\frac{7}{25}$  – среднее значение чётности, которое будет сохраняться.

Величины координата и импульс будут зависеть от времени, а те величины, которые коммутируют с  $\hat{H}$ , в соответствии с полученной формулой, будут являться интегралами движения и будут сохраняться во времени.

Рисунок 6. Волновые функции различной чётности частицы в яме с бесконечным потенциалом.

## Лекция 5. Частица в потенциальной яме. Гармонический осциллятор.

Рассмотрим волновую функцию, которая задана для момента времени  $t = 0$ . Пусть в этот момент волновая функция представляет собой основное состояние для ямы размером  $L$ . Теперь в этот же момент времени резко увеличим размер ямы до  $3L$ .

Рассмотрим изменение во времени заданной функции. Для этого разложим волновую функцию для произвольного момента времени по волновым функциям утроенной ямы

$\Psi(x, t) = \sum_n C_n \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$ , где  $C_n = \int \varphi_n^* \Psi(x, 0) dx$ . Рассмотрим, как сходится приближение в нулевой момент времени. При малом количестве волновых функций расхождение с начальной функцией очень велико, но при количестве функций разложения порядка 10-20 получается хорошее согласие. Таким образом 10-20 волновых функций тройной ямы достаточно точно аппроксимируют волновую функцию изначальной ямы. Рассмотрим изменение данной функции со временем.

Заметим, что  $\langle x \rangle$  отлично от нуля, т.к. это не стационарное состояние. Также в некоторые моменты времени сумма функций точно совпадает с изначальным значением, а иногда отображается симметрично, при том это происходит

периодически. Объясним наблюдаемые явления.  $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$ ,  $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{E_n}{\hbar} = \frac{\hbar \pi^2}{2ma^2} n^2$ .

Тогда  $T_n = \frac{4ma^2}{\hbar \pi^2 n^2} = \frac{T}{n^2}$ , т.е. все периоды будут меньше полученной величины в целое число раз. Т.е. волновая функция периодическая с периодом  $T = \frac{4ma^2}{\hbar \pi^2}$ , т.е. волновая функция через такой промежуток времени принимает исходное положение.

### Задача с ямой конечной глубины.

Напишем уравнение Шредингера для этой ямы, а яму выберем симметричную. Будем рассматривать энергии меньше  $U_0$ , т.к. это будет обеспечивать связанные состояния, которые дают дискретный спектр. Если энергия будет больше  $U_0$ , то волновой функцией будет некая плоская волна, которая будет простираться до бесконечности. В

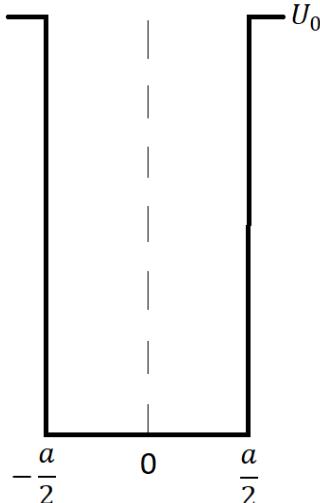


Рисунок 7. Частица в яме с конечным потенциалом.

функция спадает на бесконечности.

общем случае необходимо решить стационарную задачу  $\hat{H}\varphi_n = E\varphi_n$ . В данной задаче необходимо рассмотреть 2 типа состояний: с чётной и нечётной функцией.

Перепишем выражение выше для внутренней части ямы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi_n. \text{ Тогда получаем следующее}$$

$$\text{выражение } \varphi''(x) + k^2 \varphi(x) = 0, \text{ где } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Аналогичная ситуация, когда  $x$  превышает  $\frac{a}{2}$  или меньше

$-\frac{a}{2}$ :  $Ae^{-i\hat{k}x} + Be^{i\hat{k}x}$  – решение волновой функции справа от ямы.  $\hat{k}^2 = \frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2} \Rightarrow k = i\alpha$ . Тогда решения будут в виде затухающих экспонент  $Ae^{-\alpha x} + Be^{\alpha x}$ . Данная

функция спадает на бесконечности.

Рассмотрим решения внутри ямы.

Чётные функции.

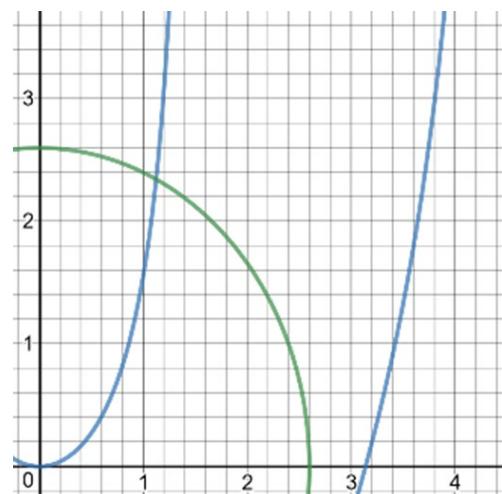


Рисунок 8. Графическое решение системы уравнений для чётных функций.

Чётные решения:  $C \cos(k_n x)$ . Теперь необходимо сшить решения внутри ямы, с решением вне ямы, например, справа на границе  $\frac{a}{2}$ :  $Ae^{-\alpha x}$ . Решение  $Be^{\alpha x}$  было отброшено, т.к. даёт увеличивающуюся к бесконечности волновую функцию. Для того, чтобы сшить решения запишем следующее

$$\text{условие } C \cos\left(k \frac{a}{2}\right) = Ae^{-\alpha \frac{a}{2}}. \text{ Также должны быть}$$

$$\text{сшиты и производные } kC\left(-\sin\left(k \frac{a}{2}\right)\right) =$$

$$-\alpha Ae^{-\alpha \frac{a}{2}}. \text{ Заметим, что при делении первого}$$

$$\text{выражения на второе, получим } \frac{a}{2} k \operatorname{tg}\left(k \frac{a}{2}\right) = \alpha \frac{a}{2}.$$

Отсюда получаем  $\xi \operatorname{tg} \xi = \eta$ . Учитывая, что  $\alpha^2 = \frac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}$ , получим  $\xi^2 + \eta^2 = \frac{mU_0a^2}{2\hbar^2} = R^2$  – уравнение окружности. Решим полученную систему уравнений графически.

Заметим, что для чётных функций существует хотя бы 1 решение. Если радиус маленький, то такая яма называется мелкой и содержит хотя бы 1 уровень для чётных

решений. Для получения большего количества решений необходимо увеличивать радиус. Заметим, что энергии в конечной яме будут меньше, чем энергии в бесконечной яме, и будет наблюдаться конечное количество уровней.

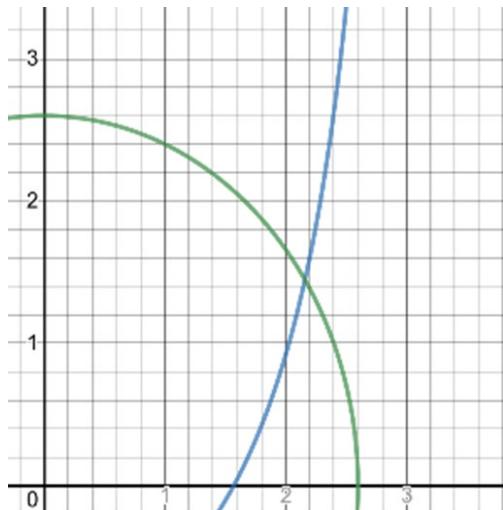


Рисунок 9. Графическое решение системы уравнений для нечетных функций.

Нечётные функции.

Получим решение для нечетных функций. Тогда

$$C \sin\left(k \frac{a}{2}\right) = A e^{-\alpha \frac{a}{2}}, k C \left(\cos\left(k \frac{a}{2}\right)\right) = -\alpha A e^{-\alpha \frac{a}{2}}.$$

Поэтому получим, что  $\frac{a}{2} k \operatorname{ctg} \left(k \frac{a}{2}\right) = -\alpha \frac{a}{2}$ . Тогда

$$\begin{cases} -\xi \operatorname{ctg} \xi = \eta \\ \xi^2 + \eta^2 = \frac{mU_0 a^2}{2\hbar^2} = R^2 \end{cases} \text{ Появляются нечетные}$$

решения, 1-ое из них появляется при  $R = \frac{\pi}{2}$ .

В конечной яме всегда существуют отличные от 0 убывающие экспоненты за границами ямы, т.е. существует конечная вероятность наблюдать частицу вне ямы.

Гармонический осциллятор.

Эрмитовы полиномы.

Запишем выражение для уравнения Шредингера с квадратичным по  $x$  потенциалом

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\omega^2 mx^2}{2}\right) \varphi = E \varphi. \text{ Рассматриваем связанные состояния, значит волновая}$$

функция и энергия проквантованы, т.е. появился дискретный спектр. Удобно ввести

безразмерную переменную вместо  $x$ :  $\xi = \frac{x}{a}$ , где  $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ . Тогда  $\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right) \psi(\xi) = 0$ ,

$$0, \text{ где } \varepsilon = \frac{E}{E_0}, E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Найдём асимптотику данного решения:  $\xi \rightarrow \pm\infty \Rightarrow \frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi \approx 0 \Rightarrow \psi \sim e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ .

Продифференцируем выражение и убедимся, что это на самом деле так.  $\varphi(x) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ ,

тогда  $\varphi'(x) = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}$  и  $\varphi''(x) = \left(-e^{-\frac{\xi^2}{2}} + \left(-\xi \left(-\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}\right)\right)\right)$ . Тогда  $\varphi''(x) = -\xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ ,

следовательно, выражение выполняется при  $\xi \rightarrow \pm\infty$ , и асимптотика является

правильной. Таким образом данная асимптотика, возможно, является функцией основного состояния, т.к. она чётная и не имеет узлов. Используем данную волновую функцию в виде волновой функции основного состояния. Для этого подставим асимптотику в выражение  $\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \varepsilon\right)\psi(\xi) = 0$ , откуда получим, что  $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ , при  $\varepsilon = 1$ . Таким образом были получены волновая функция основного состояния и энергия основного состояния.

Для других состояний запишем  $\Psi_n(x)$  в виде некоторых полиномов:  $\Psi_n(x) = N_n H_n\left(\frac{x}{a}\right) e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$ . Отсюда получается уравнение  $H'' - 2\xi H' + (\varepsilon - 1) = 0$ , которое приводится к дифференциальному уравнению Эрмита  $H'' - 2\xi H_n' + 2nH_n = 0$ , при  $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ . Решениями данного уравнения являются полиномы Эрмита. Тем самым мы нашли выражение для энергии n-ого уровня гармонического осциллятора и нашли волновые функции.

Запишем формулы для полиномов и их соотношений. Выражение для полинома n-ой степени:  $H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}$ . Выражение для нормировки полиномов  $\int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) H_m(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn}$ . Выражение для понижения степени, и  $\xi H_n = \frac{1}{2} H_{n+1} + n H_{n-1}$ .

Найдём значения полиномов разных степеней:  $H_0 = 1$ ,  $H_1 = -2\xi$ .

С помощью данного способа можно получить уравнения стационарных состояний гармонического осциллятора. Поскольку функция симметрична относительно начала координат, то наблюдаются чётные и нечётные решения.

Рассмотрим классический осциллятор  $\frac{m\omega^2 x_0^2}{2} = \hbar\omega \frac{1}{2}$ , тогда  $x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega} = a^2$ . Таким образом физический смысл константы  $a$  – амплитуда классических колебаний. Но волновые функции выходят за это значение.

Операторный метод.

Он позволяет упростить часть задач для гармонического осциллятора. Введём 2

эрмитово-сопряжённых оператора  $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi \pm \frac{\partial}{\partial\xi}\right)$ ,  $\xi = \frac{x}{a} = \frac{x}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}}$ ,  $\frac{\partial}{\partial\xi} = a \frac{\partial}{\partial x} = a \frac{\hat{p}}{-i\hbar} =$

$\frac{i\hat{p}}{\sqrt{\hbar m\omega}}$ . Тогда  $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} \pm \frac{i\hat{p}}{\sqrt{\hbar m\omega}} \right)$ . Получим соотношения коммутации для этих операторов  $[\hat{a}\hat{a}^+] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{i[\hat{x}\hat{p}]}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}\sqrt{\hbar m\omega}}} - \frac{i[\hat{p}\hat{x}]}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}\sqrt{\hbar m\omega}}} \right) = 1$ . Данное соотношение позволяет показать, что  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \hbar\omega = \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right)$ . Обозначим  $\hat{a}^+ \hat{a} = \hat{N}$ . Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения  $\hat{N}\varphi_n = n\varphi_n$ . Причём неизвестно, целая ли величина  $n$  или нет. Заметим, что гамильтониан коммутирует с  $\hat{a}^+ \hat{a}$ , значит у них общие волновые функции, поэтому если найти волновые функции, соответствующие  $\hat{N}$ , то также будут известны волновые функции, соответствующие гамильтониану. Т.е. это будут волновые функции в виде полинома Эрмита.

Рассмотрим свойства операторов.  $\hat{N}\hat{a}^+ \varphi = (\hat{a}^+ \hat{N} - \hat{a}^+ \hat{N} + \hat{N}\hat{a}^+) \varphi = (n + 1)\hat{a}^+ \varphi$ . Таким образом  $\hat{a}^+$  обладает свойством повышения, т.е.  $\hat{a}^+ \varphi = \varphi_{n+1}$ . Также показывается, что  $\hat{a}$  – поникающий оператор, т.е.  $\hat{a}\varphi = \varphi_{n-1}$ .

Найдём границу  $n$ .  $\langle H \rangle \geq 0$ ,  $\left( n + \frac{1}{2} \right) \geq 0 \Rightarrow n \geq -\frac{1}{2}$ . Поэтому если  $n$  не удовлетворяет соотношению, то волновая функция даёт 0, т.е.  $\hat{a}\varphi_0 = 0$ . Теперь  $\hat{N}\varphi_0 = 0\varphi_0$ ,  $\varphi_0 \rightarrow n = 0$ . Таким образом собственные значения  $\hat{N}$  – целые числа, и  $E_0 \rightarrow n = 0$  и  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ .

Получим волновые функции.  $\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \varphi_0 = 0$ , т.е.  $\xi\varphi_0 + \frac{\partial}{\partial \xi} \varphi_0 = 0$ , следовательно,  $\varphi_0 = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$  – волновая функция основного состояния. Для получения волновой функции  $n$ -ого состояния, необходимо на волновую функцию основного состояния  $n$  раз действовать  $\hat{a}^+$ . Таким образом  $\varphi_n = \frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} \varphi_0$ .

## Лекция 6. Операторы рождения и уничтожения. Частица в трёхмерном потенциале.

Вычисление средних.

Операторы рождения и уничтожения.

Запишем операторы  $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right)$ , где  $\xi = \frac{x}{\sqrt{\frac{\hbar}{mw}}}$  и  $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{\partial}{\partial \xi} \right)$ . Тогда  $\hat{x} =$

$\frac{\sqrt{\frac{\hbar}{mw}}}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^+)$  и  $\hat{p} = -i \frac{\sqrt{\hbar mw}}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^+)$ , также  $[\hat{a}\hat{a}^+] = 1$ . Следовательно  $\langle \varphi_n | \hat{x} | \varphi_n \rangle = \frac{\sqrt{\frac{\hbar}{mw}}}{\sqrt{2}} \langle \varphi_n | \hat{a} + \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle = 0$ ,  $\langle \varphi_n | \hat{p} | \varphi_n \rangle = -i \frac{\sqrt{\hbar mw}}{\sqrt{2}} \langle \varphi_n | \hat{a} - \hat{a}^+ | \varphi_n \rangle = 0$ . То, что среднее  $\hat{x}$  и  $\hat{p}$  = 0 очевидно из полученных формул. Оператор  $\hat{a}$ , действуя на волновую функцию  $\varphi_n$ , переведёт её в функцию  $\varphi_{n-1}$ , тогда скалярное произведение  $\varphi_n$  на  $\varphi_{n-1}$  даст 0. Оператор  $\hat{a}^+$  переведёт  $\varphi_n$  в  $\varphi_{n+1}$ , тогда при умножении этих функций, их скалярное произведение будет = 0, по условию из ортонормированности.

Дисперсия:  $\langle \varphi_n | \hat{x}^2 | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle \varphi_n | \hat{a}^2 + \hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+ \hat{a} + \hat{a}^{+2} | \varphi_n \rangle$ . Т. к.  $[\hat{a}\hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a} = 1 \Leftrightarrow \hat{a}\hat{a}^+ = 1 + \hat{N}$ , следовательно  $\langle \varphi_n | \hat{x}^2 | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2} (2n + 1)$  и  $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\frac{\hbar}{mw} (n + \frac{1}{2})}$

$\langle \varphi_n | \hat{p}^2 | \varphi_n \rangle = -\frac{\hbar mw}{2} \langle \varphi_n | -(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+ \hat{a}) | \varphi_n \rangle = \hbar mw \left( n + \frac{1}{2} \right)$  и  $\Delta p = \sqrt{\hbar mw \left( n + \frac{1}{2} \right)}$ .

Следовательно,  $\Delta x \Delta p = \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right)$  – произведение стандартных отклонений для гармонического осциллятора определяется данной формулой и является стандартным отклонением, вычисленным по n-ому состоянию.  $\text{Min} = \frac{\hbar}{2}$  при  $n = 0$  – минимальное значение, которое допускает принцип неопределённости Гейзенберга.

Также, из формул выше можно найти среднее значение кинетической энергии  $\langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\hbar \omega}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\langle E \rangle}{2}$  – половина среднего значения полной энергии, и потенциальной  $\langle U \rangle = \frac{mw^2 \langle x^2 \rangle}{2} = \frac{\hbar \omega}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\langle E \rangle}{2}$  – также половина среднего значения полной энергии.

Дальше будет рассмотрено квантование электромагнитного поля. Пусть электрон находится в некотором стационарном состоянии. Но эксперимент показывает, что он находится в нём очень недолго (для макро-масштаба –  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  секунды). Потом он оказывается в основном состоянии, хотя по теории он должен находиться там всё время. Значит ещё есть неучтенные взаимодействия электрона. Для спонтанного перехода – это взаимодействие с электромагнитным вакуумом, т.е. необходимо проквантовать электромагнитное поле. Осциллятор модель даже более важная, чем модель атома водорода, потому что на основании этой модели может быть рассмотрена квантовая динамика твердого тела и, введено понятия фононов – колебаний, которые имеют кванты энергий. И тогда энергия для моды соответствующей частоты будет записана как сумма таких квантов колебаний (сумма числа фононов). И при такой записи, будет получено, что каждой соответствующей моде для какой-либо частоты, будет соответствовать  $\hat{a}^+ \hat{a}$ , т.е. оператор числа частиц  $\hat{N}$ . И энергия будет пропорциональна числу частиц и  $\omega$  (с учётом константы) – это энергия вакуума, т.е. энергия основного состояния. Тоже самое будет получено и при квантовании электромагнитного поля. С классической точки зрения электромагнитное поле может быть разбито на плоские волны, которые характеризуются частотой и поляризацией. С квантовой точки зрения необходимо просуммировать энергии соответствующих фотонов. Эта энергия пропорциональна  $\hbar\omega$ , т.е. в моде на частоте  $\omega$ , энергия будет пропорциональна числу фотонов  $\frac{\hbar\omega\hat{N}}{2}$ . И эта энергия соответствует энергии электромагнитного вакуума. Даже когда нет возбуждённых фотонов, то эта энергия в квантовой механике отлична от 0. Именно она приводит к спонтанному переходу из стационарного состояния электрона в некотором возбуждённом состоянии к стационарному основному. При квантовании электромагнитного поля в гамильтонианы будут входить операторы  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$ , и тогда оператор  $\hat{a}^+$  соответствует рождению фотона или фона, и увеличению числа частиц, а оператор  $\hat{a}^- = \hat{a}$  – уничтожению фотона или фона, и понижению числа частиц. Поэтому  $\hat{a}^+$  – оператор рождения, а  $\hat{a}^-$  – оператор уничтожения.

Принцип соответствия для гармонического осциллятора.

Сравним классическую плотность вероятности с плотностью вероятности квантовой.

Возьмём волновую функцию  $\Psi_{10}^2$ . Классическая плотность вероятности  $dP = \frac{dt}{T} = \frac{dx}{xT}$ ,

где  $x = A \cos \omega t$ ,  $\dot{x} = -A \sin \omega t$  ( $dt$  – время нахождения частицы в некотором  $x$ ,  $T$  –

период колебания,  $A$  – амплитуда). Тогда  $\frac{dP}{dx} = \rho(x) =$

$\frac{1}{2\pi\sqrt{A^2-x^2}}$ . Найдём амплитуду из выражения  $E_n =$

$\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{m\omega^2 A_n^2}{2} \Rightarrow A_n^2 = \frac{2\hbar}{m\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right)$ . Важно, что

классическая плотность вероятности имеет расходимость

при  $x = A$ , из-за того, что это точка возврата,

следовательно, в ней скорость равна нулю, а

следовательно, плотность вероятности уходит на

бесконечность. Заметим, что при увеличении  $n$ ,

гармонический квантовый осциллятор имеет плотность вероятности всё более похожую на классическую

плотность вероятности. Самым непохожим оказывается

основное состояние, т.к. в классической физике частица не может выйти за границы осциллятора, а в квантовой

Рисунок 10. Классическая и квантовая плотности вероятности.

физике возможен эффект туннелирования.

Таким образом наблюдается принцип соответствия – при больших квантовых числах система начинает соответствовать классической.

### Нестационарные состояния.

Нестационарные состояния могут быть образованы суперпозицией стационарных

состояний, поэтому возможно следующее разложение  $\psi(x_1 t) = \sum_n C_n \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t}$ .

Соберём суперпозицию 4-ёх волновых функций со случайными коэффициентами. Тем самым получим некогерентное состояние. Если же взять эти функции с

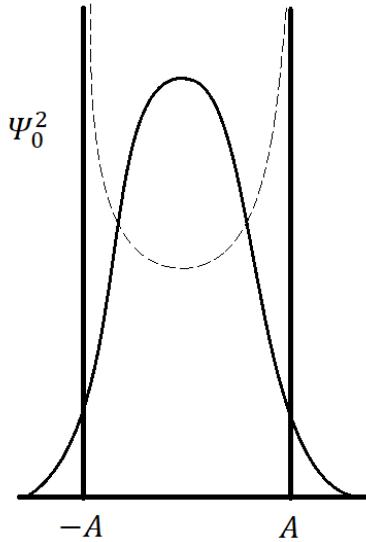
коэффициентами равными корню соответствующих вероятностей, подчиняющихся распределению Пуассона, получим когерентное состояние, т.е. суперпозиция

соответствует когерентному движению. Это состояние называется - Глауберовским

когерентным состоянием. В нём произведение неопределённостей координаты и

импульса принимает минимально возможные значения. В этом состоянии волновой

пакет не расплывается, и его центр тяжести движется по классической траектории.



## Решение 3-ёх мерных уравнений Шредингера.

Рассмотрим простейшую задачу. Возьмём большой макро-ящик. Электрон в ящике обладает тремя степенями свободы. Данное движение электрона будет описываться плоской волной – волной де Броиля. Уменьшая один из размеров, получим двухмерную ситуацию как для электрона в яме – квантовую яму. Тогда выражение для движения  $\varphi_x \varphi_y \varphi_z$ , где  $\varphi_x \varphi_y \sim e^{i(k_x x + k_y y)}$ , а  $\varphi_z \sim \sin \frac{kz}{2}$ . Сжимая по второй оси квантовую яму, будет получен квантовый провод, в котором электрон движется с 1 степенью свободы. Сжимая по последней оси квантовый провод, будет получена квантовая точка, с нулём степеней свободы. Заметим, что задача в 3-ёх мерном случае разбивается по осям x, y, z.

Запишем уравнение для трёхмерного случая – для квантовой точки.

Спектр квантовой точки.

$\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$ ,  $\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \Psi = E\Psi(x, y, z)$ ,  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $\Psi(x, y, z) = \varphi_x \varphi_y \varphi_z$ . Следовательно  $\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\varphi''_x}{\varphi_x} + \frac{\varphi''_y}{\varphi_y} + \frac{\varphi''_z}{\varphi_z} \right) = E$  и  $\frac{\hbar^2}{2m} \varphi''_x = E_x \varphi_x$  (для y, z аналогично).

Тогда  $E_x + E_y + E_z = E$ . Решение уравнений  $\varphi''_x + k_x^2 \varphi = 0$ ,  $k_x^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$ , тогда  $E_x = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2ma^2}$ . Тогда  $\Psi = \frac{3}{2} \left( \frac{2}{a} \right) \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$  и  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ .

Рассмотрим энергетические уровни, вычисляя степень вырождения g.

$n_x$	$n_y$	$n_z$	E	g
1	1	1	$3E_1$	1
2	1	1	$6E_1$	3
1	2	1		
1	1	2		
2	2	1	$9E_1$	3
2	1	2		
1	2	2		
и т.д.				

Таблица 3. Степень вырождения  $g$   
на различных энергетических  
уровнях.

Квантование атома водорода.

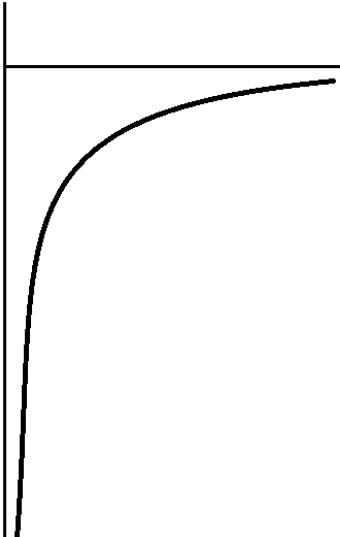


Рисунок 11. Решение  
уравнения, описывающего  
сферически-симметричное  
состояние электрона в  
кулоновском потенциале.

Запишем уравнение Шредингера  $\hat{H} = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(r)$ .

Рассматриваем поле кулоновских сил, следовательно, кулоновский потенциал зависит только от длины радиус вектора, и данный потенциал сферически симметричен. Представим в общем виде кинетическую энергию как

$T = \frac{P_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2}$ . Рассмотрим случай симметричного

решения, при котором момент импульса равен нулю.

При рассмотрении движения, необходимо учитывать изменение положения ортов в сферических

координатах. Тогда  $\hat{H} = \left( \frac{-\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{r} \right) \Psi(r) = E\Psi(r)$

– уравнение на собственные значения. Возьмём  $U(r) = r\Psi(r)$ . Будем искать решение данного уравнения, соответствующее симметричному решению. Тогда

получаем  $\frac{-\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} U - \frac{e^2}{r} U = EU$ . Найдём

асимптотическое решение при  $r \rightarrow \infty$ , тогда  $U'' + \tilde{k}^2 U = 0$ , где  $\tilde{k}^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} < 0$ . Введём

$\tilde{k} = i\alpha$ , тогда  $\alpha^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ . Кулоновский потенциал выбирается так, чтобы он на

бесконечности был равен нулю. Отсюда получаем асимптотику  $U = e^{-\alpha r}$ . Заметим, что при  $r \rightarrow 0$ , решение должно стремиться к  $-\infty$ . Введём полином  $rU = re^{-\alpha r}$ . Такое решение удовлетворяет обоим условиям. Проверим, является ли данное решение – решением для уравнения, описывающего сферически-симметричное состояние

электрона в кулоновском потенциале:  $\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} (re^{-\alpha r}) \right) - \frac{e^2}{r} re^{-\alpha r} = Er e^{-\alpha r}$ .

Перепишем данное выражение в виде  $\frac{-\hbar^2}{2m} (-2\alpha + r\alpha^2) e^2 = Er$ . Тогда  $\frac{\alpha\hbar^2}{m} - e^2 = 0$ .

Подставим  $\alpha: \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} = e^2$ , и  $E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -Ry$ . Таким образом было получено

решение, соответствующее волновой функции  $\Psi r = Ur$ . Было получено основное

состояние атома водорода, которое отвечает сферически-симметричному решению волновой функции, момент импульса равен нулю, и энергия такого состояния

равняется  $-Ry$ . Запишем волновую функцию  $\Psi = Ae^{-\alpha r}$ , где  $\alpha = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{me^2}{\hbar^2} -$

величина обратная Боровскому радиусу. Тогда волновая функция  $\Psi = Ae^{-\frac{r}{a_0}}$ , где  $a_0$  – Боровский радиус. Волновая функция основного состояния – единственная волновая функция, которая не равна нулю, в точке  $r = 0$ . Это будет показано в следующей лекции. Для нахождения постоянной А необходимо пронормировать волновую функцию.

## Лекция 7. Частица в центральном поле. Атом водорода.

### Частица в центральном поле.

В прошлой лекции было использовано выражение  $\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r)$ , но в общем случае уравнение Шредингера  $\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi)$ .

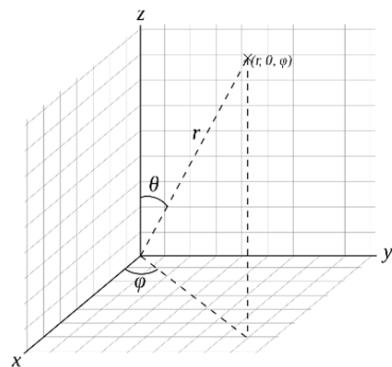


Рисунок 12. Координаты точки в сферической системе координат.

Координаты точки:  $z = r\cos\theta$ ,  $x = r\sin\theta\cos\varphi$ ,  $y = r\sin\theta\sin\varphi$ . Включим в Гамильтониан угловую часть:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r), \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} -$$

радиальная часть,  $L$  - момент количества движения.

Проекция  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , тогда уравнение на собственные значения и собственные функции  $\hat{L}_z\Psi(\varphi) = L_z\Psi(\varphi)$ , и нормированная функция для  $\hat{L}_z$  имеет вид  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ , где  $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$

Существуют коммутационные соотношения между  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  – данные компоненты не коммутируют друг с другом:  $[\hat{L}_x \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$ ,  $[\hat{L}_z \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$ ,  $[\hat{L}_y \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ . Отсюда следует, что невозможно одновременно точно измерить компоненты импульса.

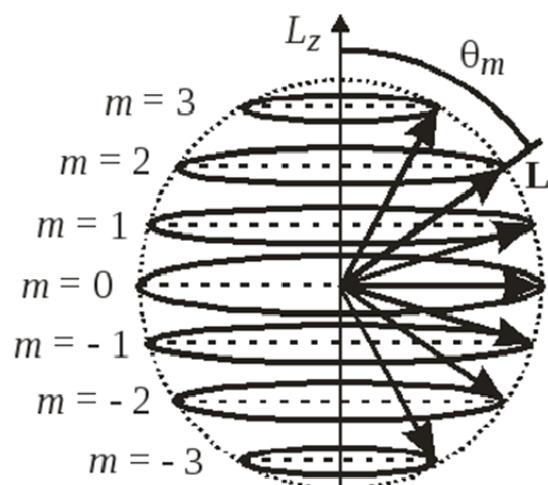


Рисунок 13. Положение в пространстве вектора момента количества движения  $L$ .

Рассмотрим величину  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  и покажем, что  $L^2$  – коммутирует с любой из проекций. Выберем состояние, когда  $L^2$  коммутирует с какой-нибудь из проекций (обычно выбирается  $L_z$ ), но тогда поскольку  $L_z$  не коммутирует с  $L_x$  и  $L_y$ , это означает, что нет общих волновых функций у  $[\hat{L}^2 \hat{L}_y]$  и  $[\hat{L}^2 \hat{L}_x]$ . Для  $[\hat{L}^2 \hat{L}_z]$  существуют общие волновые функции  $[\hat{L}^2 \hat{L}_z] = 0$ . Данная ситуация называется в квантовой механике – пространственным квантованием.

## Пространственное квантование.

Изобразим классическим образом на картинке данную ситуацию. В ней будет определён  $L^2$ , соответственно и длина вектора, и его проекция на ось z, но само его положение в пространстве не определено, т.к. неизвестны проекции на оси x и y.

Решим уравнение на собственные функции и собственные значения  $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$ , где  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $l$  – орбитальное квантовое число. Покажем, что собственные значения  $L^2$ , определяются данным выражением.

Для этого рассмотрим среднее значение  $L^2$ . Поскольку работаем в состоянии, в котором  $[\hat{L}^2 \hat{L}_z]$  имеют общие волновые функции, то  $L^2$  и  $L_z$  имеют определённые точные значения. Поэтому  $\langle L^2 \rangle = L^2 = \langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + \langle L_z^2 \rangle$ . В силу симметрии  $\langle L^2 \rangle = 3\langle L_z^2 \rangle$ .

Найдём  $\langle L_z^2 \rangle = \frac{2\hbar \sum_{m=1}^l m^2}{2l+1} = \frac{2\hbar l(l+1)(2l+1)}{6(2l+1)} = \frac{\hbar l(l+1)}{3}$ . Тогда  $\langle L^2 \rangle = L^2 = 3\langle L_z^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$ .

Данное значение можно было получить и из выражения  $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$ , где  $Y(\theta, \varphi)$  – сферические функции.

## Сферические функции.

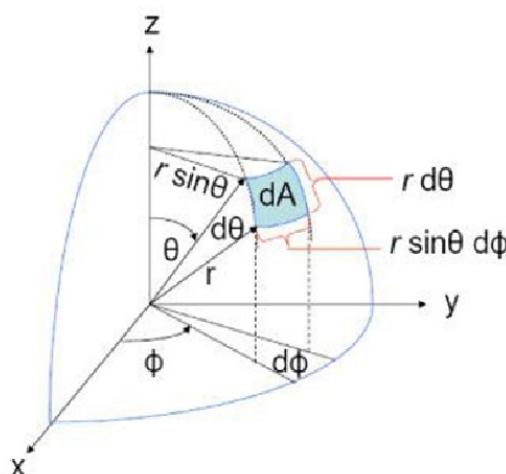


Рисунок 14. Телесный угол  $d\Omega = d\Omega$

Сферические функции представляют собой произведение присоединённого полинома Лежандра ( $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ ) на экспоненциальную функцию, которая зависит от угла  $\varphi$ :  $Y(\theta, \varphi) = P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{im\varphi}$ . Рекурсивные формулы для вычисления данных функций – формулы Родригеса. Сначала получим полином

Лежандра  $P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2l!} \frac{d^l(\cos^2 \theta - 1)^l}{d(\cos \theta)^l}$ , а затем присоединённый полином Лежандра  $P_l^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta)$ .

Подставив  $l = 0$  и  $m = 0$ , получим, что  $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ .

Данное значение получается из соотношения для нормировки сферических функций  $\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = 1$ , где  $d\Omega$  – элемент телесного угла.  $d\Omega = \frac{r^2 \sin \theta d\theta d\varphi}{r} = r \sin \theta d\theta d\varphi$ .

Если  $Y$  пропорционален константе, тогда  $\int N_{00}^2 d\Omega = 1$ . Данный интеграл распадается на 2:  $N_{00}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = N_{00}^2 4\pi$ , т.е  $N_{00}^2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ .

В квантовой механике момент импульса не имеет определённого направления, а точно могут быть определены в данном состоянии, которое характеризуется квантовыми числами  $l$  и  $m$ , только квадрат момента импульса и его проекция на ось  $z$  и не определены одновременно значения  $L_x$  и  $L_y$ .

### Квантование атома водорода с угловой частью.

Уравнение Шредингера и квантование атома водорода с угловой частью, не считая, что решение является сферически симметричной функцией. Запишем Гамильтониан в сферических координатах:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$ , где Лапласиан записывается в виде  $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$  – выражение в сферических координатах, где  $\Delta_{\theta, \varphi} = \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \right)$ огда  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} = \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$  выражение в сферических координатах для  $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}$  – уравнение на собственные функции и собственные значения. Преобразуем уравнение, используя свойство того, что существует радиальная и угловая часть, поэтому можно искать решения методом разделения переменных, считая, что волновая функция равна  $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ .

Заметим, что  $[\hat{H}\hat{L}^2] = 0$ , также  $[\hat{H}\hat{L}_z] = 0$  и  $[\hat{H}\hat{H}] = 0$ . Формула, дающая производную среднего значения измеряемой величины  $A$ :  $\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}\hat{A}] \rangle$ . Если  $[\hat{H}\hat{A}] = 0$ , то  $A = \text{const}$ , и тогда можно выбрать систему волновых функций общую для операторов  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}$  и  $\hat{H}$ . Тогда интегралами движения будут являться энергия,  $L^2$  (или модуль  $L$ ) и проекция  $L$  на ось  $z$ .

Подставим  $\Psi$  в выражение для  $\hat{H}$ , тогда  $\left( -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2 \Delta_{\theta, \varphi}}{2mr^2} + V(r) \right) \Psi = E\Psi$ . Умножим выражение на  $-\frac{2mr^2}{\hbar^2 RY} \cdot \frac{r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R(r)}{R(r)} + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V) = -\frac{\Delta_{\theta, \varphi} Y}{Y(\theta, \varphi)} = \lambda$ , т.к. уравнение разбито на 2 части, которые зависят от разных переменных и должны совпадать при произвольных значениях  $r$  и  $\Delta_{\theta, \varphi}$ , то это возможно только тогда, когда выражение равно некоторой константе.

## Угловая часть.

Из предыдущего выражения получаем уравнение для угловой части:  $-\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} Y = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$ . Таким образом были получены сферические функции  $\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y(\theta, \varphi)$ , и значение  $\lambda$  уже определено  $\lambda = l(l+1)$ . А собственные функции являются сферическими, зависят от угла  $\varphi$  и являются собственными функциями  $\hat{L}_z$ . Поэтому возможно записать  $\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = \hbar m_l Y(\theta, \varphi)$ , где  $m_l$  – магнитное квантовое орбитальное число.  $Y(\theta, \varphi)$  может быть представлена в виде полинома  $Y(\theta, \varphi) = P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}$ . Таким образом были получены более конкретные сферические функции в виде зависимости от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . С учётом нормировки сферических функций на телесный угол, можно получить следующее выражение для нормировочного коэффициента

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, m \geq 0.$$

Удобно изображать сферические функции в полярных координатах.

## Радиальная часть.

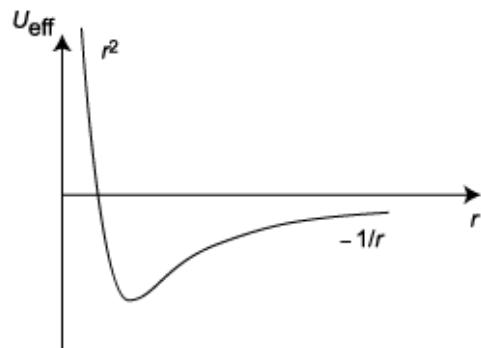


Рисунок 15. Зависимость эффективной энергии от величины  $r$ .

Радиальную часть можно записать в виде

$$\frac{-\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r),$$

$$u(r) = rR(r). \text{ Тогда } \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} + V_{eff}(r)u(r) =$$

$$Eu(r), \text{ где } V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \text{ где } \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} -$$

добавка возникающая при учёте угловой части Лапласиана, и она определяется моментом импульса. Поэтому было получено радиальное уравнение в виде одномерного уравнения Шредингера, только вместо потенциальной

энергии, необходимо брать эффективную энергию, которая зависит как от кулоновского потенциала, так и от центробежного потенциала. Решением данного уравнения является полином Лягерра  $R_{nl}(r) = N_{nl} r^l e^{-\frac{zr}{na_0}} L_{n_r-l-1}^{2l+1}(\frac{2Zr}{na_0})$ , где  $n = n_r + l + 1$ , при чём степень полинома определяется значением радиального квантового числа.

$E = -\frac{z^2 Ry}{(n_r+l+1)^2}$ . Общий вид радиальной волновой функции  $R_{nl}(r) =$

$$\left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n_r)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n_r-l-1}^{2l+1}(\rho), \text{ где } \rho \equiv \left( \frac{2Z}{a_0 n} \right) r, Z - \text{заряд ядра.}$$

Найдём вероятность нахождения частицы в определённом объёме  $dP(\vec{r}) dr = |\Psi|^2 dr^3$ , где  $dr^3 = r^2 d\theta \sin \theta d\varphi dr$ . Для получения выражения для радиальной плотности вероятности, т.е. зависящей от расстояния до ядра, необходимо проинтегрировать по углам  $\theta$  и  $\varphi$ . Тогда получим условие нормировки  $\int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = 1$ , где  $R^2(r) r^2 = P(r)$  – плотность вероятности.

Найдём среднее значение  $\langle r \rangle = \int_0^\infty r P_{nl}(r) dr$ , где  $P_{nl}(r) dr = R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) r^2 dr$  – радиальная плотность вероятности. Также  $\langle r \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$ .

Наивероятнейшее значение  $\frac{d}{dr} P_{nl}(r) = 0 \Rightarrow r_{max}$ .  $r_{max} = r_B = \frac{n^2 a_0}{Z}$ .

Также состояния с максимальным  $l = n - 1$  для  $n \gg 1$  соответствуют Боровским орбитам.

Состояния с максимальным моментом количества движения соответствуют состояниям наиболее близким к классическим состояниям. Покажем это, учитывая, что угол, который составляет момент импульса с осью  $z$ , будет уменьшаться при увеличении  $l$ :  $\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}$ . Максимальное значение  $m = l - 1$ , тогда  $\cos \theta = 1$ , а  $\theta \rightarrow 0$ .

Вычислим наивероятнейшее значение для основного состояния. Для него  $R(r) = Ae^{-\frac{r}{a_0}}$ . Тогда соответствующая радиальная плотность определяется как  $P(r) = R^2 r^2 = A^2 r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$ . Возьмём производную и приравняем её нулю. Получим, что  $r_{max} = a_0$ .

Найдём среднее значение для основного состояния.  $\langle r \rangle = \frac{A^2 \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr}{A \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr}$ .

$\int_c^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ , где  $\alpha = \frac{2}{a_0}$ . Подставляя соответствующие значения, получим  $\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0 \neq r_{max}$ .

Таким образом возможно вычислять соответствующие значения интегралов для различных состояний, отличающихся квантовыми числами  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ;  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

## Лекция 8. Орбитальный, спиновой и полный моменты атомов.

### Связь орбитального и магнитного моментов.

В классической механике с моментом импульса связан магнитный момент. Пусть по орбите движется электрон с моментом импульса  $\vec{L} = [\vec{r}\vec{p}]$ . Этому движению соответствует некоторый ток, и этому току будет сопоставлен магнитный момент  $\vec{\mu} = I\vec{S}$ , где  $\vec{S} = \vec{n}S$ . Получим соотношение между моментом количества движения и магнитным моментом, т.е. определим т.н. гиromагнитное соотношение, которое описывается отношением магнитного момента к орбитальному.  $I = \frac{ev}{2\pi r} = \frac{eL}{2\pi nr^2}$ , где  $L = mvr$ ,  $S = \pi r^2$ . Тогда  $\vec{\mu} = -\frac{e\vec{L}}{2m} = -\frac{e\hbar}{2m}\vec{L}$ , где  $\frac{e\hbar}{2m} = \mu_B$  – магнитон Бора. Также данное выражение можно переписать в виде  $\mu_l = -\mu_B\sqrt{l(l+1)}$ , и для проекции на ось z:  $\mu_{lz} = -\mu_B m_l$ . Отсюда понятно название магнитного квантового числа:  $m_l$  определяет смещение энергетических уровней, которые будет испытывать атом водорода, если его поместить в магнитное поле. Известно, что если магнитный момент поместить в магнитное поле, то изменение энергии определяется следующей формулой:  $\Delta E = -(\vec{\mu}\vec{B})$ . Таким образом, если  $\vec{B} = \vec{e}_z B$ , то тогда соответствующее  $\Delta E = +\mu_B m_e B$ , т.е. расщепление в магнитном поле будет определяться магнитным квантовым числом. Если поле неоднородно, то на магнитный момент будет действовать сила, определяющаяся соотношением:  $F = -\nabla U = \nabla(\vec{\mu}\vec{B})$ .

### Опыт Штерна-Герлаха.

В нём использовался магнит, создающий неоднородное магнитное поле. В результате, если атомы проходят через магнит, то будет отклонение пучков, в соответствии с написанными формулами. Следует ожидать нечётного числа пучков, если  $l$  отлична от нуля. Если  $l = 0$ , то отклонения не следовало бы ожидать, однако опыт показал, что когда атом, например, водород, находится в основном состоянии, т.е.  $l = 0$ , пучок испытывает отклонение и число таких пучков равно двум. Такую ситуацию можно объяснить тем, что электрон, который единственный в атоме водорода, и он находится в s состоянии, имеет, присущий ему собственный механический момент, и связанный с ним магнитный момент. Собственный механический момент называется спином, а магнитный момент может быть записан по аналогии с орбитальным магнитным моментом. Если пучков – два, и собственный механический момент обозначить s, тогда

$2S + 1 = 2 \Rightarrow S = \frac{1}{2}$ . Таким образом для собственного момента  $S^2 = \hbar^2 S(s + 1)$  и длина

$S = \sqrt{S^2}$ . Тогда получим, что  $S = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \frac{3}{2}} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}$ . Максимальная проекция на ось z

соответствует числу S, и тогда  $S_z = \pm \hbar m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar$ , т.к.  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Магнитный момент по

оси z будет определяться теми же формулами. Также надо учесть следующее: из

опытов следует, что гиromагнитное отношение равно удвоенному значению:  $\frac{\mu_{sz}}{S_z} = \frac{e}{m}$ ,

т.е. спин обладает удвоенным магнетизмом. Это можно учесть, подставив во все

формулы, где стояли орбитальные моменты, соотношение g-фактора  $g = \frac{\mu/L}{e/2m}$ ,  $g_l = 1$ .

Поэтому формула для магнитного момента спина будет выглядеть, как  $\mu_{sz} = -g_s \mu_B m_s$ , где  $g_s = 2g_l$ . Поэтому  $\mu_{sz} = \mp \mu_B$ .

Спиновое состояние удобно записывать в виде вектора. Тогда для положительного спина  $\chi_+ \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ , а для отрицательного  $\chi_- \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Заметим, что  $\langle \chi_+ | \chi_+ \rangle = 1$ , а  $\langle \chi_+ | \chi_- \rangle = 0$ , т.е. они ортогональны. Таким образом данные состояния могут быть описаны такими ортонормированными базисными векторами состояния спина.

Для того, чтобы описать состояния  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  введём матрицы:  $\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\hat{S}_y =$

$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ . Проверим, что данные матрицы правильно описывают

спиновое состояние. Для этого решим уравнение на собственные значения:  $\hat{S}_z \chi_+ =$

$\frac{\hbar}{2} \chi_+$ . Тогда  $\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \chi_+$ . Таким образом, вектор  $\chi_+$  является

собственным вектором оператора  $\hat{S}_z$ , отвечающему собственному значению  $\frac{\hbar}{2}$ . Таким

же образом доказывается:  $\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \chi_-$ .

Проверим, описывает ли матрица проведённый эксперимент, т.е. то, что вероятность наблюдать положительное значение по оси x, если было приготовлено состояние

спином вверх, равна  $\frac{1}{2}$ , как и вероятность наблюдать отрицательное значение по оси x.

Общий вид спинового состояния с помощью базисных векторов может быть записан

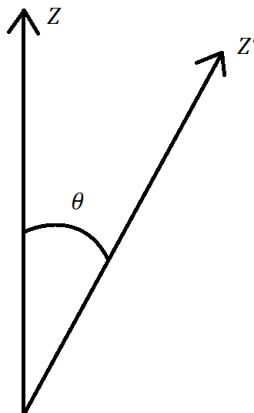
следующим образом:  $\chi = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  – разложение произвольного состояния по

базисным. Физический смысл коэффициентов – их квадраты равны вероятности

наблюдать данные состояния. Докажем это по формулам.  $\langle \chi_+ | \hat{S}_x | \chi_+ \rangle =$

$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$ . Таким образом мы доказали, что равновероятны проекции в

положительном и отрицательном направлении по оси x.



Получим общее соотношение для произвольной оси. Найдём вероятность наблюдать положительную проекцию на эту ось.  $\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2}$ , тогда  $\langle S'_z \rangle = \langle S_z \rangle \cos \theta$ . Общие значения по оси z' можно записать как  $\begin{cases} a^2 \frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} b^2 = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \\ a^2 + b^2 = 1 \end{cases}$ , с учётом условия нормировки.

Сложив равенства, получим, что  $P(\uparrow_z) = a^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$ .

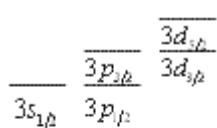
Матрица Пауля:  $\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_x$ .

*Рисунок 16. Поворот оси на произвольный угол  $\theta$*  Проверим, что  $\hat{S}_z \chi_+ = \hbar^2(s + 1)\chi_+$ . Для операторов спиновых существует те же самые коммутационные соотношения, что и для операторов момента импульса:  $[\hat{S}^2 S_i] = 0$ , при  $i = 0, 1, 2, \dots$  Так же  $[\hat{S}_x \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$ .

Спиновой момент атома.

Дополним рассмотрение атома водорода спиновой степенью свободы, поэтому соответствующую волновую функцию надо написать в виде произведения радиальной функции, на сферические функции и на спиновую часть. Возьмём произвольный случай: 2 электрона, которые характеризуются орбитальным моментом  $l_1$  и проекцией  $m_1$ . Таким образом состояние первого электрона описывается волновой функцией  $|l_1 m_1\rangle$  и таких состояний  $2l_1 + 1$ . Для второго электрона:  $|l_2 m_2\rangle$  и состояний  $2l_2 + 1$ .

Вычислим  $\hat{L} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2$ . Просуммируем проекции:  $\hat{L}_z = \hat{L}_{z_1} + \hat{L}_{z_2}$ . Получим максимальную проекцию для данных электронов, тогда  $M_{max} = m_{max1} + m_{max2}$ , а следовательно,  $L = l_1 + l_2$ . Затем  $L_{min} = |l_1 - l_2|$ . Для случая  $l_1 = 1$ , а  $l_2 = 2$ , получаем 15 состояний. Тогда получаем 3 возможных значения  $L = 1, 2, 3$ . Для каждого  $L$  существуют  $2l + 1$  состояний, отвечающих разным проекциям суммарного момента импульса.



Таким образом волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi_{nlm_lm_s} \equiv |nlm_lm_s\rangle = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)\chi(m_s).$$

Атом водорода в магнитном поле.

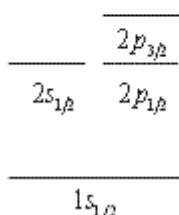


Рисунок 17.  
Расщепление  
линий атома  
водорода в  
магнитном поле.

Поместим атом водорода в магнитное поле. При нахождении в нём, у атома будет наблюдаться расщепление линий, которые будут определяться дополнительным моментом импульса, т.к. суммарный момент импульса для одного электрона  $L = l \pm \frac{1}{2}$ . Тогда уровни атома водорода могут быть изображены следующим образом. Но для наблюдения подобного расщепления необходимо включать магнитное поле, и физика данного расщепления объясняется

следующим. Если войти в систему, связанную с электроном, то протон движется вокруг электрона и создаёт магнитное поле. Это магнитное поле взаимодействует с собственным магнитным моментом электрона, что приводит к изменениям энергий.

Получим некоторые формулы, которые в последующих лекциях будем использовать для описания энергетического расщепления, за счёт спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрим невозмущённый гамильтониан  $\hat{H}_0\varphi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\varphi_n^{(0)}$ . Найдём добавки к этому гамильтониану:  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} \dots$  Тогда  $\varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \lambda\varphi_n^{(1)} + \lambda^2\varphi_n^{(2)}$  и  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$ . Подставив полученные выражения в исходную формулу, получим  $\hat{H}^{(1)}\varphi_n^{(0)} + \hat{H}_0\varphi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\varphi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\varphi_n^{(0)}$ .  $\varphi_n^{(1)} = \sum_m C_m \varphi_m^{(0)}$ , следовательно, выражение можно переписать в виде  $\langle\varphi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)}C_n = C_n E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ . Переписываем ещё один раз и получаем  $E_n^{(1)} = H'_{nn}$ , где  $H'_{nn} = \langle\varphi_n^{(0)}|\hat{H}^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = \int \varphi_n^{(0)} * H^1 \varphi_n^{(0)} dV$ . Получим формулу для возмущения волновой функции из того же выражения в виде  $\varphi_n = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n - E_k} \varphi_k$ .

## Лекция 9. Спин-орбитальное взаимодействие. Тонкая структура атома

Рассмотрим задачу на метод возмущений, рассмотренный в предыдущей лекции.

Рассчитаем релятивистские поправки к спектру атома водорода. Были получены следующие формулы:  $\hat{H}_0\varphi_n = E_n\varphi_n$ . Идея метода возмущений очень проста. Пусть у нас есть невозмущённый гамильтониан и соответствующие волновые функции, и считаем, что задача на собственные значения невозмущённого гамильтониана решена. Т.е. имеет собственные волновые функции оператора и соответствующие собственные значения. В качестве примера была решена задача для атома водорода, где были получены соответствующие волновые функции для гамильтониана в нулевом приближении. Но использованные формулы – нерелятивистские, и теперь нужно получить некоторые изменённые формулы и добавить в этот гамильтониан  $\hat{H}_0$  некие добавки, которые будут учитывать релятивистские поправки. Эти поправки 2-ух типов. 1-ая связана с тем, что энергия не связана с импульсом, как  $E = \frac{p^2}{2\hbar m}$ , а релятивистское соотношение более сложное. А 2-ое – это то, что в атоме водорода существует некоторое внутреннее магнитное поле, которое обусловлено с точки зрения электрона, движением ядра вокруг него, создавая некий круговой ток. Этот круговой ток создаёт магнитное поле, и это магнитное поле приводит к изменению энергии электрона на небольшие величины, которые мы оценим с помощью теории возмущений.

Вычисление поправки при учёте релятивистских эффектов.

Для начала запишем формулу  $(H_0 + H')(\varphi_n + \delta\varphi_n) = (E_n + \delta E_n)(\varphi_n + \delta\varphi_n)$ . Тогда  $\delta E_n = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = H'_{nn}$ . Соответствующие поправки для стационарного случая невырожденных уровней  $\delta\varphi_n = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n - E_k} \varphi_k$ . Т.е. к добавке к волновой функции подмешиваются волновые функции основного (невозмущённого) состояния, не равные значению  $n$ .

Используем данную идеологию, для простейшей системы – квантовой ямы. Рассчитаем изменение энергии основного состояния.  $\varphi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos kx$ ,  $k = \frac{\pi}{a}$ . Тогда  $\delta E_n =$

$\frac{2}{a} v_0 \int_{-\frac{q}{4}}^{\frac{a}{4}} \cos^2 kx dx = \frac{2v_0}{a} \int_{-\frac{q}{4}}^{\frac{a}{4}} \frac{1+\cos 2kx}{2} dx = \frac{2v_0}{2a} \left( \frac{q}{2} + \frac{a}{\pi} \right) = \frac{v_0}{2} + \frac{v_0}{\pi}$ . Тогда энергия первого состояния в приближении первого порядка в теории возмущений  $E_1^{(1)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} + \frac{v_0}{2} + \frac{v_0}{\pi}$ .

Теперь воспользуемся теорией возмущений для вычисления поправки при учёте релятивистского соотношения между энергией и импульсом. Тогда для того, чтобы вычислить добавку запишем кинетическую энергию  $T = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} - mc^2 =$

$$mc^2 \left( \sqrt{1 + \left( \frac{p}{mc} \right)^2} - 1 \right) = mc^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{p}{mc} \right)^2 - \frac{1}{8} \left( \frac{p}{mc} \right)^4 - 1 \right) = \frac{p^2}{2m} - \frac{T_0^2}{2mc^2},$$
 где  $T_0 = \frac{p^2}{2m}$ .

Таким образом наша задача сводится к оценке этого члена, т.к. если этот член маленький по сравнению с  $T_0$ , то тогда мы можем с помощью теории возмущений рассчитать возмущающий потенциал  $(\frac{T_0^2}{2mc^2})$  для кинетической энергии. Вычислим величину этой поправки.  $T_0$  – кинетическая энергия, равна половине полной энергии, и т.к. полная энергия порядка Ридберга для атома водорода, то  $\delta T \approx Ry \frac{Ry}{2mc^2} = Ry \frac{me^4}{2\hbar^2 2mc^2}$ , где  $\frac{e^4}{4\hbar^2 c^2} \approx \alpha^2$ . Тогда получается, что наша добавка составляет порядка  $10^{-5}$  от энергии  $T_0$ , что даёт основание использовать теорию возмущения первого порядка.

Сделаем оценку для другой релятивистской поправки, которая обусловлена взаимодействием магнитного момента спина и орбитального магнитного момента. Сами моменты импульса спиновый и орбитальный не взаимодействуют друг с другом, но через магнитные моменты они могут взаимодействовать. Оценим величину магнитного поля, возникающего из-за движения протона относительно электрона (с точки зрения электрона).  $dB = \frac{\mu_0 I [d\vec{l} \cdot \vec{r}]}{4\pi r^3}$ . Тогда для всего контура  $B = \frac{\mu_0 2\pi r I}{4\pi r^3}$ . Формула для тока была получена при вычислении магнетона Бора  $I = \frac{ev}{2\pi r} = \frac{e\hbar}{2\pi r m r} = \frac{\mu_B}{\pi r^2}$ , и тогда  $B = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi r^3} \approx \frac{2\mu_B}{r^3} \approx 2 \text{ Тл}$ . Магнитный момент спина электрона  $\mu_{s_z} = g_s \mu_B m_s = \pm \mu_B$ .

Тогда изменение энергии равно  $|V_{LS}| = \mu_B \approx B 10^{-4} \text{ эВ}$ . Порядок поправки совпадает с тем порядком, который был получен для первой оценки, когда было рассчитано изменение кинетической энергии за счёт релятивистского выражения энергии. Важно понимать, что изменение проекции орбитального момента и соответствующий вклад в энергию будет определяться значением магнетона Бора.

Теперь с помощью полученный вкладов в гамильтониан посчитаем соответствующие изменения энергии по теории возмущений.  $\hat{H}_0 = \hat{T}_0 - \frac{ze^2}{r}$ , считаем, что в общем случае имеем водородоподобный атом с зарядом  $ze^2$ . Тогда кинетическая энергия в нулевом приближении  $\hat{T}_0 = \hat{H}_0 - \frac{ze^2}{r}$ . Таким образом  $H'_{nn} = \left\langle nl \left| \frac{\hat{T}_0^2}{2mc^2} \right| nl \right\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left\langle nl \left| \hat{H}_0 - \frac{ze^2}{r} \right| nl \right\rangle = \frac{1}{2mc^2} E_n^2 - 2E_n ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + z^2 e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle$ . Подставив значения  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int R_{nl}^2 r dr = \frac{z}{na_0}$  и  $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = R_{nl}^2 dr = \frac{z^2}{n^3 a_0 (l+\frac{1}{2})}$ , получим добавку к кинетической энергии  $\Delta E_T = \frac{\alpha^2 z^2 E_n}{n} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n^2} \right)$ .

Вычисление поправки при учёте спин-орбитального взаимодействия.

Рассмотрим электрон, находящийся в движущейся системе координат. На него действует электрическое поле  $\vec{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2 \vec{r}}{r^3}$ . Чтобы получить магнитное поле, используем соотношение  $\vec{B} = -\frac{1}{2c^2} [\vec{v} \vec{E}_P]$  – с учётом добавки Томаса-Франкеля для неинерциальной системы отсчёта. Получим выражение для возмущающего гамильтониана:  $\vec{B} = -\frac{ze^2}{2c^2 m 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [m\vec{v} \cdot \vec{r}] = A \frac{1}{r^3} \vec{L}$ . Взаимодействие приводит к изменению энергии  $\Delta E = -(\vec{B} \vec{\mu}_s)$ , где  $\vec{\mu}_s = g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$ . Таким образом оказывается, что величина  $\Delta E$  будет связана с оператором спин-орбитального взаимодействия  $\hat{V}_{ls} = A \frac{1}{r^3} (\hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}})$  – был получен возмущающий гамильтониан. Данное выражение зависит от орбитального и спинового момента импульса, поэтому  $S$  уровни не будут подвержены спин-орбитальному взаимодействию и не будут расщепляться. Полный механический момент  $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$ , сложение происходит по правилу сложения векторов. Тогда  $j_{max} = l + s = l + \frac{1}{2}$  и  $j_{min} = l - s = l - \frac{1}{2}$  – квантовые числа для полного орбитального и спинового момента.

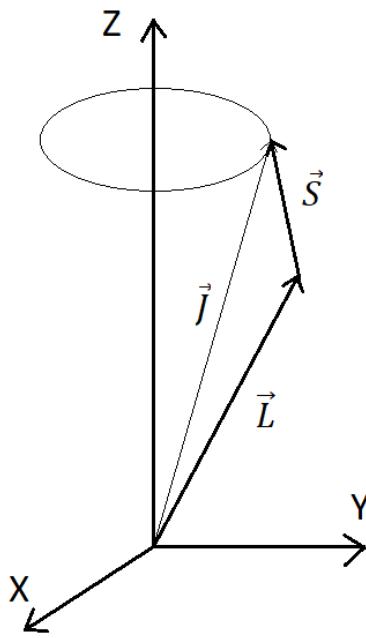


Рисунок 18. Взаимодействие векторов  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ .

Важное замечание. Когда не было спин-орбитального взаимодействия, то возможно было использовать волновые функции  $|nlm_l m_s\rangle$ . Но теперь, когда взаимодействуют  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  – ситуация меняется коренным образом. Теперь невозмущённый  $\hat{H}_0$  не коммутирует с проекцией спина и с проекцией орбитального момента на ось z. Для полного момента будет та же картинка пространственного квантования, которая была у моментов  $\vec{L}$  и  $S$ . Но  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  для того, чтобы образовывать значение  $\vec{J}$ , должны прецессировать вокруг  $\vec{J}$ . Таким образом видно, что проекции  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  на ось z не сохраняются, они имеют постоянную проекцию на направление  $\vec{J}$ . А проекция  $\vec{J}$  постоянна, т.е. существуют общие собственные функции для

операторов  $\hat{H}$  и  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{H}$  и  $\hat{J}_z$ . Поэтому необходимо использовать волновую функцию другого вида:  $|nljj_z\rangle$ . Теперь возможно написать следующее выражение  $\hat{J}^2 = \vec{L}^2 + 2(\vec{L}\vec{S}) + \vec{S}^2$ , и следовательно,  $\hat{V}_{ls} = A \frac{1}{2r^3} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$ . Т.к. данные операторы коммутируют с оператором  $\hat{H}$ , получаем, что  $\hat{J}^2|nlj\rangle = \hbar^2 j(j+1)|nlj\rangle$ ,  $\hat{L}^2|nlj\rangle = \hbar^2 l(l+1)|nlj\rangle$ ,  $\hat{S}^2|nlj\rangle = \hbar^2 s(s+1)|nlj\rangle$ . Тогда  $\Delta E_{ls} = \langle \hat{V}_{ls} \rangle = A \left( \frac{1}{r^3} \right) (j(j+1) - l(l-1) - s(s-1)) \cdot \left( \frac{1}{r^3} \right) = \int R_{nl}^2 \frac{1}{r} dr$ .

В результате получается выражение, которое даст добавку за счёт спин-орбитального взаимодействия. Если данную добавку суммировать с добавкой, полученной в предыдущем случае, то получится соотношение, которое называется формулой тонкой структуры Дирака:  $\Delta E_T + \Delta E_{ls} = \frac{\alpha^2 z^2 E_n}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$ . Вот это та добавка, которая должна быть добавлена к энергии  $E_n = -\frac{z^2 Ry}{n^2}$ .

## Спектр атома водорода с учётом поправок и расщепления.

Нарисуем спектр атома водорода с учётом расщепления и поправок.

Максимальное расщепление будет наблюдаться для уровня  $2P_{\frac{3}{2}}$  и  $2P_{\frac{1}{2}}$ .

Оценим его величину из формулы Дирака. Тогда  $\Delta E = \frac{\alpha^2 Ry}{16} -$  разность уровней между спин-орбитально расщеплёнными уровнями  $2P_{\frac{3}{2}}$  и  $2P_{\frac{1}{2}}$ .  $\Delta E = 4,5 \cdot 10^{-5}$  эВ – такое смещение за счёт спин-орбитальных и релятивистских поправок получается, исходя из формул Дирака.

Рисунок 19.

Спектр атома водорода с учётом поправок и расщепления.

Помимо спин-орбитального взаимодействия, наблюдается т.н. сверхтонкое орбитальное взаимодействие, которое обусловлено взаимодействием спина ядра и полного механического момента атома. Полный механический момент атома определяется  $J$ ,

спиновый момент атома определяется  $I$ , тогда полный момент атома  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ , где  $\vec{I}$  – спиновый момент ядра,  $\vec{J}$  – полный момент электронной оболочки. Тогда оператор взаимодействия  $\bar{V}_{JI} = B(\vec{J}\vec{I})$ . Оценим количество расщеплённых компонент из того, что число компонент будет определяться различными значениями полного момента атома.

При сложении моментов, число комбинаций, определяющих значение  $\vec{F}$ , будет определяться  $\min(2J + 1, 2I + 1)$ . Поэтому если рассматривать основное состояние атома водорода, то число уровней, на которое расщепится данное состояние, будет равно двум, т.к.  $I = J = \frac{1}{2}$ .

## Лекция 10. Многоэлектронные схемы. Водородоподобные атомы.

На прошлой лекции была получена формула Дирака:  $\Delta E_{nl} = \frac{\alpha^2 z^4 Ry}{n^3} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \Leftrightarrow \Delta E_{nl} =$

$\frac{\alpha^2 z^2 E_n}{n} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$ . Последняя формула удобна для оценки расщепления уровней при

изменении энергетического уровня  $n$ :  $\frac{\Delta E_{nl}}{E_n} = \frac{\alpha^2 z^2 E_n}{n} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$ .

Теперь перейдём к рассмотрению не только одноэлектронных атомов, но и многоэлектронных атомов. Для многоэлектронных атомов характерны 2 типа взаимодействия. Помимо взаимодействия электрона с ядром следует учитывать межэлектронные взаимодействия, которые могут существенным образом изменять положение энергетических уровней и приводить к их смещению. Рассмотрим эти вопросы на примере простейших многоэлектронных систем – щелочных металлах, в которых соответствующие смещения энергетических уровней могут быть получены в виде некоторых поправок т.н. квантового эффекта или Ридберговской поправки.

### Тождественность квантовых частиц.

Также в квантовых многоэлектронных системах существует принцип тождественности квантовых частиц. И этот принцип неразличимости квантовых частиц приводит к тому, что при перестановке любых двух частиц в такой системе, соответствующая функция, которая описывает данную систему, должна быть либо симметричной, либо антисимметричной, причём то, какой она должна быть определяется спином частиц, которые входят в данную систему. Для частиц с полуцелым спином (класс фермионов) соответствующая волновая функция должна быть антисимметричной, и наоборот, для частиц с целым спином (бозоны) волновая функция должна быть симметричной.

Для того, чтобы понять, как учитывать свойства тождественности частиц, рассмотрим простейший случай двух невзаимодействующих частиц. В общем случае  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V(\xi_1, \xi_2)$ , где  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  - одночастичные гамильтонианы 1-ой и 2-ой частицы, а  $V(\xi_1, \xi_2)$  – энергия взаимодействия 1-ой и 2-ой частицы, где  $\xi_1$  и  $\xi_2$  – переменные в которые входят все координаты частицы 1 и 2. Если энергией взаимодействия можно пренебречь, то волновая функция, которая является решением данного стационарного уравнения Шредингера  $\hat{H}\Psi(\xi_1, \xi_2) = E\Psi(\xi_1, \xi_2)$  может быть представлена в виде  $\Psi(\xi_1, \xi_2) = \Psi_1(\xi_1)\Psi_2(\xi_2)$ , где – волновые функции, которые отвечают решениям

одночастичной задачи для первой и второй частицы. Тогда подставив полученное выражение в исходное и преобразовав его, получим  $\frac{\hat{H}_1\Psi_1(\xi_1)}{\Psi_1(\xi_1)} + \frac{\hat{H}_2\Psi_2(\xi_2)}{\Psi_2(\xi_2)} = E$ . Энергия этой системы также может быть представлена как  $E_1 + E_2 = E$ . Но с учётом принципа тождественности частиц необходимо заключить, что данное решение не удовлетворяет этому принципу, т.к. данная волновая функция не является ни симметричной, ни антисимметричной. Поэтому для удовлетворения принципа тождественности частиц, мы должны сконструировать вместо полученного решение либо симметричное, либо антисимметричное. Оно конструируется следующим образом  $\Psi_{S,A}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(\xi_1)\Psi_2(\xi_2) \pm \Psi_2(\xi_2)\Psi_1(\xi_1))$ .

Получим выражение для соответствующих функций для 2-ух электронов, имея ввиду атом гелия. При записи уравнения необходимо учитывать спин, т.к. он оказывает существенное влияние на вид волновой функции. Запишем антисимметричную функцию, которая состоит из пространственной и спиновой части  $\Psi_A = \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_s(\sigma_1, \sigma_2)$  или  $\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$ . Для случая атома гелия спиновые функции могут быть образованы с помощью суммирования двух спинов, которые можно записать следующим образом:  $\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(2)\chi_+(1))$ . Если  $S_1 = \frac{1}{2}$  и  $S_2 = \frac{1}{2}$ , то  $S = 0$  или  $S = 1$ . В данном случае  $m_s = 0, S = 0$  – синглет. Для симметричной

функции возможны 3 комбинации 
$$\begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2), m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(2)\chi_+(1)), m_s = 0 \\ \chi_-(1)\chi_-(2), m_s = 1 \end{cases}$$

Влияние пространственно-волновой функции на распределение электронной плотности.

Для того, чтобы понять, как пространственно-волновая функция влияет на расположение электронной плотности, от которой зависит энергия межэлектронного взаимодействия и смещение энергетических уровней, рассмотрим простейшую задачу. Задача: имеется квантовая яма, в которой два уровня – основной и первый возбуждённый. Разместим два электрона и сорганизуем соответствующие симметричные и антисимметричные волновые функции в соответствии с тем, что электроны могут занимать только эти 2 состояния. В случае с симметричной функцией, плотность вероятности максимальна, когда частицы находятся рядом – на биссектрисе

угла между осями, т.е. частицы могут иметь одни и те же координаты. Для антисимметричной функции плотность вероятности максимальна, когда частицы удалены друг от друга, вероятность найти их в одной и той же области равна нулю. Поэтому энергия взаимодействия частиц с симметричной волновой функцией будет больше, т.к. они могут иметь одни и те же координаты. А для антисимметричных функций энергия взаимодействия будет меньше. Если пространственно-волновая функция симметрична, то спины частиц антисимметричны и наоборот, если пространственно-волновая функция антисимметрична, то спины частиц симметричны. Если спины противоположны, то частицы находятся ближе, чем те, спины у которых параллельны, поэтому энергия у противоположных спинов выше. Вывод: триплетные состояния всегда по энергии находятся ниже, чем синглетные.

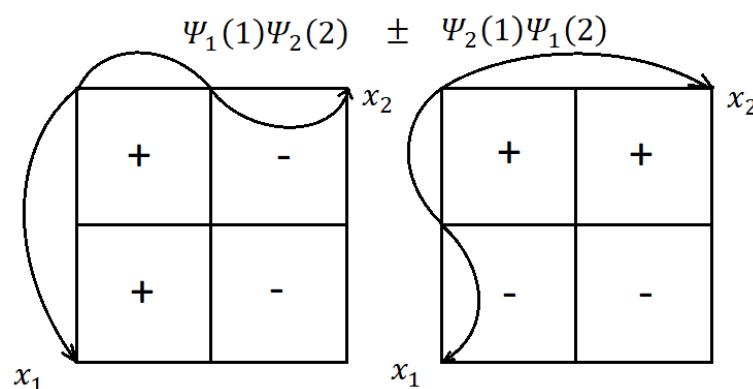


Рисунок 20. Волновые функции суммы и разности произведений.

антисимметричную часть.

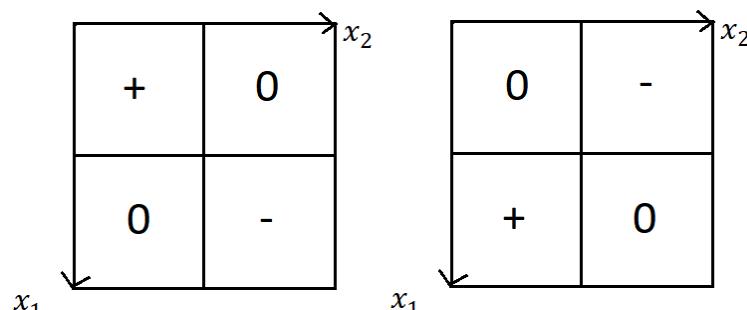


Рисунок 21. Возведение в квадрат волновых функций.

Нарисуем волновые функции.

Если первый электрон находится в основном состоянии, то второй находится в первом возбуждённом и наоборот. Запишем соответствующие волновые функции. Образуем из полученных произведений симметричную и

Возьмём плюс, который соответствует пространственно-волновой симметричной функции. Когда возведём данную волновую функцию в квадрат, максимум будет находиться на биссектрисе. И наоборот, если взять минус, который

соответствует пространственно-волновой антисимметричной функции, получим, что максимумы удалены друг от друга.

В данной задаче электроны не действуют друг на друга, т.к. межэлектронными взаимодействиями мы пренебрегли, но получили важный результат – пространственно-волновая функция зависит от спино-волновой функции, если одна симметрична, то другая должна быть антисимметричной так, чтобы полная волновая функция системы электронов была антисимметрична. Таким образом, хоть спин не входит в гамильтониан, он будет влиять на пространственное распределение.

Из условий симметричности и антисимметричности волновых функций следует принцип запрета Пауля. Если записать волновую функцию в виде  $\Psi(\xi_1 \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(1)\Psi_1(2) - \Psi_1(1)\Psi_1(2)) \equiv 0$ . Эта функция соответствует ситуации, когда 2 электрона оказались в 1 состоянии, и она тождественно равна 0. Это и есть принцип запрета Пауля, т.е. никакие два электрона не могут находиться в одинаковых состояниях.

n	1	2	3	4
	K	L	M	N
l	0	1	2	3
	s	p	d	f

Таблица 4. Электронные оболочки и под-оболочки.

Принцип запрета Пауля приводит к тому, что электронные оболочки будут заполняться определённым образом. Электронной оболочкой будем называть все электроны, которые соответствуют главному квантовому числу  $n$ . Оболочки носят названия в зависимости от  $n$ . Количество электронов в оболочке определяется

главным квантовым, а также орбитальным числом. Под-оболочки характеризуются значением  $l$ . Электроны в соответствующих оболочках и под-оболочках записываются в виде электронной конфигурации. Электронная конфигурация даёт возможность грубой оценки энергии электрона, который занимает ту или иную оболочку и под-оболочку.

## Межэлектронное взаимодействие.

Рассмотрим влияние межэлектронного взаимодействия на щелочных металлах, например, атом лития,  $z = 3$ . Оценим энергию валентного электрона на внешней оболочке. Если данный электрон находится далеко от ядра, то на него будет

действовать экранированный потенциал  $V_{eff} = \begin{cases} -\frac{e^2}{r}, & r \rightarrow \infty \\ -\frac{ze^2}{r}, & r \rightarrow 0 \end{cases}$ . Выражение для энергии

записывается как  $E_n = -\frac{z^2 Ry}{n^2}$ , но вместо z должно входить  $z_{eff}$ . По сравнению с

атомом водорода, в щелочных металлах для данного n энергия меньше при малых l т.к. электрон находится ближе к ядру, где экранировка меньше. При увеличении n электрон удаляется от ядра и уровни энергии мало отличаются от уровней H. Также  $E_n =$

$-\frac{Ry}{(n_r+l^*+1)^2} = -\frac{Ry}{(n-\Delta)^2}$ , где  $l^*$  - эффективное значение,  $\Delta > 0$  – квантовый эффект,

который учитывает экранирование. Таким образом окончательный результат для щелочных металлов  $E_{nl} = \frac{-Ry}{(n+\sigma_l)^2}$ , где  $\sigma_l < 0$  – Ридберговская добавка.

## Обменные взаимодействия.

Рассмотрим эффект, связанный с обменными взаимодействиями. Для этого рассмотрим атом гелия. Запишем 2 одно-частичных гамильтониана:  $\hat{H}_1 = \hat{T}_1 + \hat{V}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{ze^2}{r_1}$ ,

$\hat{H}_2 = \hat{T}_2 + \hat{V}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_2}$ . Потенциал взаимодействия  $\hat{V}_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ . Считаем, что

потенциал взаимодействия является возмущающим гамильтонианом, и тогда рассчитаем сначала уровни энергии в нулевом приближении, т.е. без межэлектронного взаимодействия, а дальше добавку к энергии учесть с помощью теории возмущений.

Решаем задачу на собственные функции и собственные значения:  $[\hat{H}_1(\vec{r}_1) + \hat{H}_2(\vec{r}_2)]\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_2) = E^{(0)}\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_2)$ .  $\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)$ , тогда  $E^{(0)} = E_1 + E_2 = -z^2 Ry(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2})$ . Для данной функции необходимо взять не только пространственную часть, но и спиновую:  $\Psi_{S(A)}(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2) \pm \Psi_1(\vec{r}_2)\Psi_2(\vec{r}_1))$ . Ранее были получены выражения для учёта спиновой части. Тогда полная волновая функция  $\Psi(\xi_1\xi_2) = \Psi_A(\vec{r}_1\vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1\sigma_2)$  или  $\Psi(\xi_1\xi_2) = \Psi_S(\vec{r}_1\vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1\sigma_2)$ .

Рассмотрим поправки к энергии методом теории возмущений. Считаем, что задача в нулевом приближении решена. Она будет вычисляться без учёта межэлектронного взаимодействия, как  $E = E_1 + E_2$ . Основное состояние для гелия  $1S^2$ . Тогда энергии  $E_1, E_2$  определяются формулой  $E_1 = -8Ry = -108,8\text{эВ}$ . Экспериментальное же значение:  $-79\text{эВ}$ .

Проведём учёт межэлектронного взаимодействия  $\Delta E =$

$\int |\Psi_{L_z}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{L_z}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$ , где  $\Psi_{L_z}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$ . Тогда  $\Delta E = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{5}{4} z Ry$ , где  $\rho$  – объёмная плотность электрона. Тогда энергия с учётом поправки даёт значение  $E = -5,5 Ry = -74,8 \text{ эВ}$ .

Перейдём к конфигурации гелия  $1_{snl}$ , т.е. в этой конфигурации 1 электрон находится в основном состоянии, а второй находится в возбуждённом состоянии. В данном случае

будут получены другие выражения:  $\Delta E = \int |\Psi_{S(A)}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = \frac{1}{2} \int |\Psi_{1s}(\vec{r}_1)\Psi_{nl}(\vec{r}_2) \pm \Psi_{1s}(\vec{r}_2)\Psi_{nl}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = C \pm A$ . Образуется симметричная

или антисимметричная пространственно-волновая функция, в зависимости от того, какая была взята спиновая волновая функция (для симметричной функции необходимо взять антисимметричную спиновую и наоборот). Данный интеграл разбивается на два:

$C = \int |\Psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_{nl}(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$  – кулоновская энергия, и  $A =$

$\int \Psi_{1s}(\vec{r}_1)\Psi_{nl}(\vec{r}_2)\Psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\Psi_{nl}^*(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2$  – обменная энергия. В синглетном

состояния электроны находятся ближе друг к другу, поэтому энергия взаимодействия будет больше, и уровни будут выше, чем у триплетного состояния.

Таким образом для многоэлектронных атомов наблюдается два эффекта. На данном графике (не в масштабе) представлены низшие энергии атома гелия.

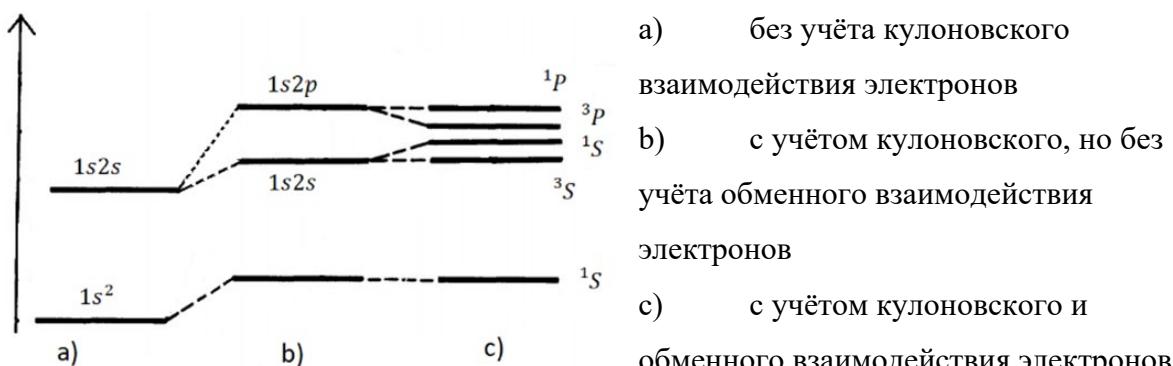


Рисунок 22. Низшие энергии атома гелия с учётом и без учёта эффектов.

В b) происходит расщепление, т.к. состояния 2p и 2s имеют разные максимумы электронной плотности, соответствующие радиальной функции. В c) расщепление обусловлено обменным взаимодействием.

Спин не был включён в гамильтониан, он появляется только за счёт того, что результирующая волновая функция должна обладать определёнными свойствами симметрии. Таким образом спиновая волновая функция оказывает воздействие на то, какой будет пространственная функция.

Рассмотрим иерархию взаимодействий в многоэлектронном атоме. Первое – взаимодействие только с ядром, второе – учитываем кулоновское взаимодействие, третье – учитываем обменное взаимодействие, которое расщепляет уровни на термы с мультиплетами, четвертое – учитываем спин-орбитальное взаимодействие, которое приводит к расщеплению термов.

## Лекция 11. Многоэлектронные атомы. Термы.

Решение уравнения Шредингера для многоэлектронного атома.

Для многоэлектронного атома волновая функция, которая описывает  $N$  электронов будет зависеть от  $3N$  переменных  $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ . Таким образом необходимо решить стационарное уравнение Шредингера для  $3N$  переменных. Уже для случая  $N=2$  (атом гелия) такое аналитическое решение не может быть получено и следует использовать различного рода приближения. Общий подход – использование теории самосогласованного поля Хартри. Идея данного подхода – рассматривать движение электрона и вводить одноэлектронные функции, которые будут определяться значениями соответствующих переменных, например  $\Psi_i(\xi_i)$ . Тогда для того, чтобы использовать это приближение, необходимо считать, что каждый электрон движется в поле ядра, и в поле всех остальных электронов. Поэтому движение этого электрона можно описать в приближении самосогласованного поля, а это поле находится из решения одночастичных уравнений для каждого электрона, куда включаются потенциал ядра и потенциал всех остальных электронов.

Рассмотрим подход на примере атома гелия. Введём волновые функции для первого и второго электрона  $\Psi_1(\vec{r}_1)$  и  $\Psi_2(\vec{r}_2)$ , где  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  – соответствующие радиус-векторы электронов. Положение некоторой точки характеризуется радиус-вектором  $\vec{r}$ , тогда потенциал, который наводит первый электрон в точке  $\vec{r}$  будет создавать некий эффективный потенциал для второго электрона, если точка с  $\vec{r}$  перейдёт в точку с  $\vec{r}_2$ .

Потенциал, создаваемый в точке  $\vec{r}$  первым электроном,  $\varphi_1(r) = \int \frac{\rho_1(r)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d dr_1^3$ ,

потенциал, создаваемый вторым электроном,  $\varphi_2(r) = \int \frac{\rho_2(r)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d dr_2^3$ , где  $\rho_1(r) =$

$e|\Psi_1(r)|^2$  и  $\rho_2(r) = e|\Psi_2(r)|^2$ ,  $e$  – заряд электрона. Тогда соответствующий

эффективный потенциал первого электрона  $\widehat{V_1^{eff}} = -\frac{e^2}{r_1} + \varphi_2(\vec{r}_1)$ , который

определяется расстоянием этого электрона до ядра и эффективным потенциалом, который создаёт второй электрон в точке с первым электроном. Соответственно

эффективный потенциал второго электрона  $\widehat{V_2^{eff}} = -\frac{e^2}{r_2} + \varphi_1(\vec{r}_2)$ . Тогда

соответствующие уравнения Шрёдингера могут быть записаны в виде

$$\begin{cases} \left( \hat{T}_1 + \widehat{V_1^{eff}}(\vec{r}_1) \right) \varphi_1(\vec{r}_1) = E_1 \Psi(\vec{r}_1) \\ \left( \hat{T}_2 + \widehat{V_2^{eff}}(\vec{r}_2) \right) \varphi_2(\vec{r}_2) = E_2 \Psi(\vec{r}_2) \end{cases}, \text{ где } T - \text{кинетическая энергия электрона. Решением}$$

данной системы будут волновые функции первоначального приближения, которые будут использованы для вычисления нового самосогласованного потенциала. После чего, снова подставляем потенциал в уравнение, получаем новое приближение, и таким образом получаем некое сходящееся решение для волновых функций  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ .

Особенность самосогласованного потенциала – потенциал обладает центральной симметрией, поэтому возможно разбиение волновой функции на пространственную и угловую части. Введение угловой части позволяет использовать квантовые числа, которые были использованы и получены при решении для атома водорода, т.е. главное квантовое число  $n$ , орбитальное число  $l$ , соответствующее магнитное число  $m_l$  и магнитное спиновое число  $m_s$ . Также для многоэлектронных атомов необходимо использовать принцип тождественности частиц, поэтому соответствующее решение

необходимо симметризовать:  $\Psi_A(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_s(1,2) \\ \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(1,2) \end{cases}$ .

Запишем антисимметричную функцию для  $N$  электронов  $\Psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) =$

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\xi_1) & \dots & \Psi_1(\xi_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\xi_1) & \dots & \Psi_N(\xi_N) \end{bmatrix} \text{ (определитель).}$$

Таким образом можно ввести некие одночастичные функции, которые описываются одними и теми же квантовыми числами, которые фигурировали при описании атома водорода и создать таким образом некую электронную конфигурацию, которая будет зависеть прежде всего от главного квантового числа  $n$ , и заполнение таких конфигураций будет происходить в соответствии с принципом Пауля. Посмотрим, каким образом происходит заполнение электронных оболочек.

Первое состояние, которое можем заполнить – основное состояние. Для атома гелия  $1s^2$ . Не учитывая межэлектронные взаимодействия, для каждого электрона  $E_1 = -\frac{z^2 Ry}{n^2}$ . Следующее состояние  $1s2s$  или  $1s2p$ , которые равны без учёта межэлектронного взаимодействия.

## Термы.

При учёте кулоновского и обменного взаимодействия, электронные конфигурации разбиваются на термы, т.е. на уровни, которые определяются значением  $s$  и  $l$  соответствующей конфигурации. Термы обозначаются большой буквой  $L$ . При записи

L	0	1	2	3
S	P	D	F	

Таблица 5. Термы.

терма необходимо указывать его мультиплетность  $\nu = 2s + 1$ , где  $s$  – значение квантового числа для соответствующего терма. Значения  $s$  и  $l$

определяются из связи между спинами и орбитальными моментами. Для нормальной

связи  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , а  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ . И после получения  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  возможно записать

соответствующие выражения для терма, используя обозначение, что  $(2s + 1)^1L$  – одна из букв, обозначающих терм и соответствующая значению полного орбитального момента системы.

Рассмотрим простейший случай неэквивалентных электронов, т.е. те электроны, которые находятся в разных оболочках. Запишем возможные термы для конфигурации  $prpn'p$ ,  $n \neq n'$ . Возможные значения термов определяются следующим образом:  $S = 1, 0$ . Таким образом возможны как триплетное, так и синглетное состояние. И для орбитального момента получаем значение орбитального квантового числа  $L = 0, 1, 2$ . Отсюда следует, что возможны термы  $(3,1)D$ ,  $(3,1)P$ ,  $(3,1)S$ .  $S$  терм – всегда синглет. Хотя, здесь его мультиплетность указана как тройка, реальная мультиплетность этого уровня будет определяться  $\min(2s + 1, 2l - 1) = 1$ , т.к. минимальным будет являться значение при  $l = 0$ .

Если же электроны не эквивалентны, то ситуация усложняется, т.к. в этом случае необходимо учитывать принцип запрета Пауля, и не все термы могут удовлетворять данному условию, поэтому необходимо отдельно проводить соответствующее рассмотрение. Каким образом происходит заполнение оболочек в соответствии с той электронной конфигурацией, которую можно записать, исходя из того, что мы знаем заряд многоэлектронного атома, полное число электронов и можем написать конфигурацию.

<sup>1</sup> К сожалению, word не позволяет записывать отдельно левый верхний индекс, поэтому его значение будет взято в скобки перед термом.

Начальное приближение для оценки энергии многоэлектронного атома – его электронная конфигурация. Энергия в основном будет определяться значением главного квантового числа  $n$ , поскольку это значение определяет энергию взаимодействия электронов с ядром, и эта энергия преобладает в оценке, по сравнению со всеми другими взаимодействиями. Затем электронная конфигурация будет разбиваться на термы, которые будут расщеплены, что будет обусловлено кулоновским взаимодействием между электронами. Затем необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие, которое расщепит все термы, в соответствии с их мультиплетностью, но для S состояний всегда будет синглет, поэтому данный терм разбиваться не будет. Это можно показать из оператора спин-орбитального взаимодействия  $\hat{V}_{LS} = A \left( \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \right)$ . Т.к. мы считаем приближенное значение, и вычисляем оператор, как среднее значение, то спин-орбитальное взаимодействие не учитывается. Следовательно,  $\left( \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \right) = \frac{A^2}{2} (\hat{J}^2 - \hat{S}^2 - \hat{L}^2)$ , с учётом, что  $\hat{J}^2 = \hat{S}^2 + 2 \left( \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \right) + \hat{L}^2$ . Тогда  $\hat{J}^2 |nlJm_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |nlJm_J\rangle$ ,  $\hat{S}^2$  и  $\hat{L}^2$  – аналогично, т.к. у них общие волновые функции. Тогда среднее значение этого оператора  $\Delta E_J = \frac{A}{2} (J(J+1) - S(S+1) - L(L+1))$ . Вычислим разность  $\delta E_J = \Delta E_J - \Delta E_{J-1} = AJ$ , т.е. расстояние между соседними уровнями энергии для расщеплённого спин-орбитальным взаимодействием терма пропорционально величине  $J$ .

Рассмотрим пример. Возьмём терм  $(3)P_{0,1,2}$ . Узнаем, на какие состояния разбивается данный терм, и каким образом эти состояния будут расположены относительно друг друга. По формуле возможны следующие значения квантового числа  $j = 0, 1, 2, \dots$ . Т.е. действительно данный терм расщепляется на 3 состояния. Для тяжёлых атомов может преобладать или быть сравнимым со смежэлектронным взаимодействием энергия спин-орбитального взаимодействия. В этом случае сложение моментов надо проводить не по схеме, соответствующей нормальной связи. Разберёмся, как будут расположены состояния  $(3)P_2$ ,  $(3)P_1$ ,  $(3)P_0$  по энергии. Возьмём состояние  $(3)P_2$ :  $S = 1, L = 1, J = 2$ . Отсюда получаем, подставив в выражение для энергии, что данное состояния будет сдвинуто вверх на величину  $A$ . Для  $(3)P_1, J = 1$ , тогда получим, что данное состояние сдвинуто вниз на  $A$ . Аналогично получим, что для  $(3)P_0$  состояние сдвинуто на  $2A$  вниз. Если  $A > 0$  – нормальный мультиплет,  $A < 0$  – обращённый мультиплет.

## Правила заполнения электронных оболочек.

Заполнение оболочек происходит в порядке возрастания суммы  $(n + l)$  с приоритетом по  $n$  – правило Маделунга.

Пример. Используем данное правило для заполнения электронных оболочек калия,  $z=19$ . Получаем  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Для кальция,  $z=20$ . Тогда  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

Минимальной энергией обладают конфигурации с наибольшим спином и орбитальным моментом – правило Хунда.

Если под-оболочка заполнена более чем на половину, её момент будет определяться недостающими дырками. Их свойства в отношении моментов, такие же, как и у электронов. Единственное – такая дырка будет менять знак при спин-орбитальных взаимодействиях, поэтому  $A$ , которое было положительно для электронов, которые заполняют оболочку менее чем на половину, для дырок станет отрицательным.

Запишем конфигурацию для бора,  $z=5$ ,  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Соответствующий терм:  $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 1$ ,  $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ . Где больший спин и большее значение  $L$  – то состояние является основным.

Очень важной является зависимость энергии связи, или энергии первого потенциала возбуждения для атомов. Максимальная будет для инертных газов, т.е. при полностью заполненных оболочках, а минимальная будет у щелочных металлов. Это связано с тем, что у лития, например, два электрона экранируют заряд ядра, из-за чего, он становится почти равным единице.

## Лекция 12. Спонтанные и вынужденные переходы. Правило отбора.

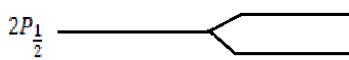


Рисунок 23. Расщепление уровней в магнитном поле.

Расщепление за счёт спин-орбитального взаимодействия не последнее в иерархии взаимодействий, потому что уровни, которые расщеплены спин-орбитальным взаимодействием, вырождены по значению полного механического момента  $J$ . В случае для  $2P_{\frac{3}{2}}$  вырождение по  $J$ :  $2J+1$  – определяется числом проекций вектора  $J$  на выбранное направление (обычно это ось  $z$ ). Тогда данные уровни должны расщепляться при наложении магнитного поля, например. Тогда с полным механическим моментом  $J$  будет связан магнитные момент, и взаимодействие данного магнитного момента с магнитным полем, которое будет определяться по формуле:  $\Delta E = -(\vec{\mu}_J \vec{B})$ . Таким образом эти уровни будут расщепляться, и количество расщеплённых уровней будет определяться квантовым числом  $j$ . В данном примере  $j = \frac{3}{2}$ , следовательно, будет расщепление по 4 уровням. Для значения  $j = \frac{1}{2}$ , будет расщепление по 2 уровням.

Такая ситуация будет реализовываться в случае, когда энергия спин-орбитального взаимодействия  $V_{LS} = E_{LS} \approx \alpha^2 Ry$ . Соответственно если взять величину  $\Delta E$ , то данное расщепление будет соответствовать ситуации слабого магнитного поля, т.е.  $\Delta E < V_{LS}$ .

Обозначим критическое поле, как  $B^*$  – величина, определяющая переход от слабого поля к сильному, и запишем выражение  $\mu_B B^* = \alpha^2 Ry$ , откуда  $B^* = \frac{\alpha^2 Ry}{\mu_B} \approx 10 \text{ Тл.}$

Иная ситуация получается, когда возможно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, по сравнению с взаимодействием с магнитным полем. При спин-орбитальном взаимодействии оказываются связанными между собой моменты орбитальный и спиновый. Если же взаимодействие с магнитным полем намного больше спин-орбитального взаимодействия, тогда данная связь рвётся. Получаем 2 прецессирующих вокруг оси  $z$  вектора, и тогда получаем данный базис функций:  $|LM_L SM_S\rangle$ . Тем самым у нас реализуется  $jj$  связь:  $\vec{J}_J = \vec{l}_i + \vec{S}_i$ ,  $\vec{J} = \sum \vec{J}_i$ .

Переход электрона из одного стационарного состояния в другое.

Решая стационарное уравнение Шредингера, мы получаем стационарное состояние, не зависящее от времени, что противоречит экспериментам. Атомы переходят из возбуждённого состояния в основное, или электромагнитная волна, упав на атом, может перевести его в возбуждённое состояние. Полученные уравнения для стационарных состояний не описывают переходы между состояниями. Это следствие того, что в гамильтониан не было включено внешнее воздействие. Учтём внешнее воздействие и решим данную задачу методом возмущений.

Для этого считаем, что нам известно решение невозмущённого уравнения Шредингера, т.е. мы знаем собственные функции соответствующего уравнения на собственные значения гамильтониана, и соответствующие энергии. Рассмотрим некоторую добавку, которая может быть записана следующим образом. Атом нейтрален, если атом поместить в электромагнитное поле, то можно сделать следующее приближение.

Возьмём линейно поляризованную волну по оси z. Тогда  $E(\vec{r}t) = E_0 \cos(\tilde{k}\vec{r} - \omega t)$  и  $B(\vec{r}t) = B_0 \cos(\tilde{k}\vec{r} - \omega t)$ . Условие, что  $\lambda \gg a_0$  означает, что можно считать поле однородным и зависящим только от времени:  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  и  $B(t) = B_0 \cos(\omega t)$ . Для плоской волны  $|E_0| = c|B_0|$ . Оценим, возможно ли пренебречь магнитной составляющей электромагнитного поля. Запишем силу Лоренца  $F_L = eE + e[\vec{v}\vec{B}]$ . Подставив значения, получим, что  $F_e \gg F_M$  – следовательно магнитным полем пренебрегаем.

Добавку в гамильтониан можно определить с помощью формулы, описывающей взаимодействие магнитного или электрического диполя, помещённого во внешнее электрическое или магнитное поле. Добавка для электрического поля  $\hat{W}(\vec{r}t) = -(\vec{d}\vec{E})$ . По определению диполя найдём  $d_i = e\vec{r}$ , т.к. заряд отрицательный,  $\vec{r}$  – радиус вектор от ядра в точку, где находится электрон. Также будем пренебречь электрическими и магнитными мультипольными моментами. С такими приближениями решим уравнение Шредингера:  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}t))\Psi(\vec{r}t)$ , где  $\Psi(\vec{r}t) = \sum_n C_n(t)\Psi_n(\vec{r})e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$ . Возьмём от него производную, а затем умножим на сопряженную функцию  $\int \Psi_f^*(\vec{r})e^{\frac{iE_n}{\hbar}t}$ . Учтя, что  $\langle \Psi_f | \Psi_n \rangle = \delta_{fn}$ , получим  $i\hbar \frac{\partial C_f}{\partial t} = \sum_n C_n \langle \Psi_f | \hat{W} | \Psi_n \rangle e^{i\omega_{fn}t}$ , т.е. конечное состояние

определяется суммой других состояний. Найдём решение данного уравнения.  $C_n =$

$C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots, C_n^{(0)}(t) = \delta_{nt}$ . Подставим  $C_n$  в выражение и приравняем

величины одинакового порядка малости, тогда  $C_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t W_{fi}(t) e^{i\omega_{fn}t} dt =$

$i \frac{d_{fi}E_0}{\hbar} \int_0^t \cos(\omega t) e^{i\omega_{fn}t} dt = i \frac{d_{fi}E_0}{\hbar} e^{i\frac{\Delta\omega t}{2}} \frac{\sin(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega/2}$  (была использована подстановка  $1 =$

$e^{-i\frac{\alpha}{2}} e^{i\frac{\alpha}{2}}$ ), где  $\Delta\omega = \omega_{fi} - \omega$ .

Найдём вероятность  $P_{fi} = |C_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega/2)^2}$ . При  $t \rightarrow \infty$ :  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = \pi \delta(\alpha)$ ,

тогда  $P_{fi} = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} 2\pi \delta(\omega_{fi} - \omega) t$  – вероятность перехода зависит от времени.

Используем вероятность перехода в единицу времени  $w_{fi} = \frac{P_{fi}}{t} = \frac{2\pi |d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ . Используем интенсивность  $I = \int I_\omega d\omega = \frac{\epsilon_0 E_0^2 c}{2}$ . Окончательный результат  $w_{fi} =$

$\frac{\pi |d_{fi}|^2}{3c\epsilon_0\hbar^2} I_\omega$ . Сделаем ещё одно приближение, считая, что задача изотропна, и дипольный момент определяется по каждой оси, и тогда  $d_z^2 = d^2/3$ ,  $w_{fi} = \frac{\pi |d_{fi}|^2}{3c\epsilon_0\hbar^2} I_\omega$ . Также данные

вероятности перехода можно представить через коэффициенты Эйнштейна  $B_{fi} = \frac{\pi |d_{fi}|^2}{3c\epsilon_0\hbar^2}$ ,

$w_{fi} = B_{fi} I_\omega$  – для спонтанного излучения. Коэффициент для спонтанного излучения

$A_{fi} = B_{fi} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$ . Для выведения данного коэффициента была рассмотрена двухуровневая

система с динамическим равновесием между переходами с нижнего на верхний уровень.

## Правила отбора.

Правила отбора определяются ненулевым матричным элементом дипольного момента.

Вычислим правила отбора для дипольных переходов с изменением магнитного

квантового числа. Для таких переходов соответствующая волновая функция – волновая

функция оператора  $\hat{L}_z \Psi(\varphi) = \hbar m_l \Psi(\varphi)$ , где  $\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_l\varphi}$ .

Выражение для дипольного матричного элемента будет определяться выражением  $d_{fi} =$

$$\left| \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_f^*(r, \theta, \varphi) e^{i\varphi_i} (r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \right|.$$

Проинтегрируем по  $\varphi$ :  $I = \int_0^{2\pi} \psi_f^*(\varphi) r \varphi_i(\varphi) d\varphi$ . Представим составляющие дипольного момента по осям x, y, z в виде интегралов, куда будут подставлены соответствующие значения ( $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ ).  $I_x = \int_0^{2\pi} \Psi_f^*(\varphi) x \Psi_i(\varphi) d\varphi = r \sin \theta \int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} d\varphi = \frac{1}{2} r \sin \theta \int_0^{2\pi} \left[ e^{i(m_{l_i} - m_{l_f} - 1)\varphi} + e^{i(m_{l_i} - m_{l_f} + 1)\varphi} \right] d\varphi$ .

Отсюда получаем, что  $\delta_{m_{l_i}, m_{l_f} + 1}$  и  $\delta_{m_{l_i}, m_{l_f} - 1}$ . Тогда получаем правила отбора: для того, чтобы соответствующий переход был разрешён, необходимо чтобы  $\Delta m = \pm 1$ .  $I_y = \int_0^{2\pi} \Psi_f^*(\varphi) y \Psi_i(\varphi) d\varphi = r \sin \theta \int_0^{2\pi} \sin \varphi e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} d\varphi$ . Для  $I_z = \int_0^{2\pi} \Psi_f^*(\varphi) z \Psi_i(\varphi) d\varphi = r \sin \theta \int_0^{2\pi} e^{i(m_{l_i} - m_{l_f})\varphi} d\varphi$  получаем  $\delta_{m_{l_i}, m_{l_f}}$ , что соответствует  $\Delta m = 0$ . Таким образом были получены правила отбора по магнитному квантовому числу.

Правило отбора по моменту импульса.

Получим правила отбора по  $l$ . Для этого необходимо использовать свойства присоединённых полиномов Лежандра:  $\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx \rightarrow \delta_{ll'}$  и  $x P_l^m(x) = A_1 P_{l-1}^m(x) + B_1 P_{l+1}^m(x)$ . Тогда если взять, например, составляющую дипольного момента по z, то  $\langle l, m | z | l', m \rangle = \int_0^\pi d\theta (P_l^m(\cos \theta) \cos \theta P_{l'}^m(\cos \theta)) = C_1 \delta_{l,l'+1} + C_1 \delta_{l,l'-1}$ . Откуда  $\Delta l = \pm 1$ . Аналогичный результат получается для x и y.

Правила отбора по спину.

Спин не изменяет вид волновой функции, поэтому соответствующие правила для спина:  $\Delta s = 0$  и  $\Delta m_s = 0$ . Т.е. спин при переходах должен сохраняться.

Правила отбора для полного механического момента.

Они следуют из предыдущих правил отбора:  $m_j = m_l + m_s \Rightarrow \Delta m_j = \Delta m_l + \Delta m_s \Rightarrow \Delta m_j = 0, \pm 1$  и  $\Delta j = 0, \pm 1$ . Был получен очень важный результат – возможны переходы только между состояниями с разной чётностью.

Правила отбора для многоэлектронных атомов.

Выражение для чётности принимает вид  $P = (-1)^{\sum l_i}$ . Также  $\Delta L = 0, \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ .

Правила отбора для атома водорода.

Серия Лаймана.

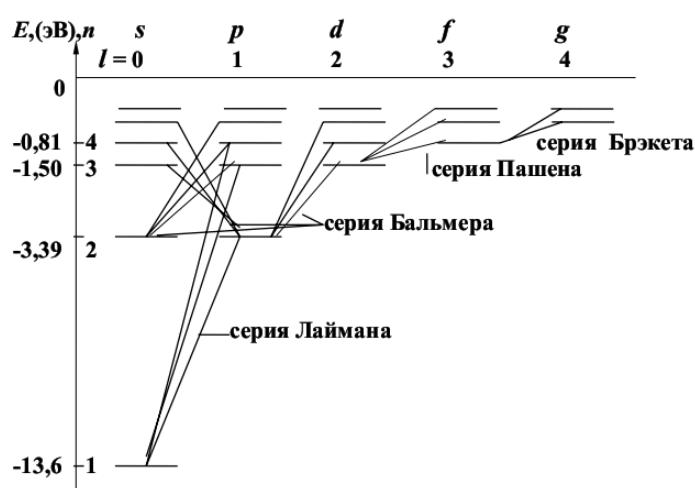


Рисунок 24. Правила отбора для атома водорода.

$\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ,  $\Delta n$  – любое.

Полученные правила отбора определяют вероятности и возможности переходов, которые можно наблюдать в спектрах. Для примера рассмотрим правила отбора для атома водорода в серии Лаймана. Серия Лаймана – переходы с вышестоящих уровней на основное состояние, и головная

линия  $L_\alpha$  определяется переходами с уровнями  $2p_{\frac{3}{2}}$  и  $2p_{\frac{1}{2}}$ , запрета по изменению

главного квантового числа нет, т.к. это радиальная функция умноженная на  $r^3$ , а данное произведение отлично от 0 при любом  $n$ . Следующая линия данной серии  $L_\beta$  – переход с третьего уровня на основной и тоже дублет, но расщеплён меньше.

Головная линия серии Бальмера.

$\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$ ,  $\Delta n$  – любое.

Серия Бальмера – переход с вышестоящих уровней на уровень  $n = 2$ . В данном случае ситуация осложняется, т.к. возможны переходы с уровнем  $s$  на уровни  $p$ , которые дают т.н. шарп-серию, т.е. резкую серию. Это происходит из-за того, что дублет на уровне  $2p$  имеет большое расщепление и поэтому линии перехода с уровня  $3s$  очень чётко фиксируются в спектрах. Переход с уровня  $3d$  даёт 3 линии, расстояние между которыми очень мало и размыто, поэтому данный переход называется диффузным. Также возможен переход с уровнем  $3p$  на уровень  $2s$ . Всего наблюдается семь линий, но имеются 2 совпадающих линии.

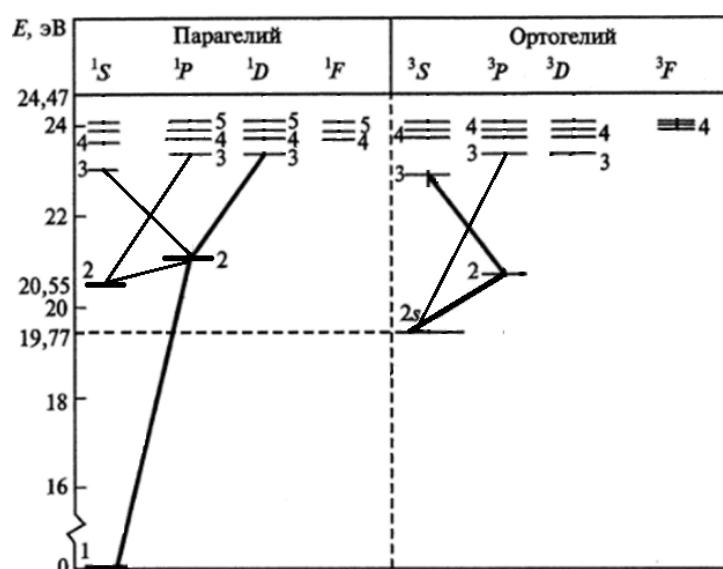
## Спектры водородоподобных атомов.

Те же правила отбора могут быть применены и к щелочным металлам, например литию. Спектры атома водорода и лития очень похожи, но основное состояние атома лития  $n = 2$ . Наблюдается диффузная серия, резкая серия и главная серия. Такие же спектры могут быть рассмотрены у других щелочных металлов, в частности натрий и т.д., но там основное состояние будет начинаться с уровня 3.

В спектрах атомов с одним оптическим электроном наблюдаются спектральные серии и тонкое расщепление линий, аналогичные наблюдаемым в спектрах атома водорода.

## Правила отбора для многоэлектронных атомов.

### Спектр атома гелия.



Спектр атома гелия интересен тем, что имеются два типа уровней, которые отвечают синглетному и триплетному состоянию. Те же самые правила отбора наблюдаются и здесь. Т.к.  $\Delta S = 0$  и  $\Delta M_s = 0$ , то возможны только те переходы, что изображены на картинке. Также  $\Delta L = 0, \pm 1$ ,  $\Delta M_L = 0, \pm 1$ ;  $\Delta J = 0, \pm 1$  ( $\Delta J \neq 0$ , если  $J = 0$ ),  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  ( $\Delta M_J \neq 0$ , если  $M_{J_f} =$

Рисунок 25. Спектр атома гелия.

$M_{J_i} = 0$  и  $\Delta J = 0$ ). Ещё необходимо учитывать правило Лапорта:  $P_f = -P_i$ , т.е. возможны переходы только с разной чётностью. Для указания нечётности используют символ о, при записи терма  $((2s + 1)L_J^0)$ .

## Лекция 13. Взаимодействие атом с квантовым электромагнитным полем.

На прошлой лекции было получено, что если рассматривать электромагнитное поле, как однородное поле, то состояния начинают быть связанными. Т.е. если рассматривать двухуровневую систему, то она может быть описана суперпозицией двух стационарных состояний. Если, например, рассмотреть состояния один и два, то получаем следующую волновую функцию:  $\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$ . Также нам известно каким образом стационарные состояния зависят от времени:  $C_1 \Psi_1 \sim e^{-i\omega_1 t}$  и  $C_2 \Psi_2 \sim e^{-i\omega_2 t}$ , где  $\omega = \frac{E}{\hbar}$ .

Задача для стационарных состояний считается решённой, если известна суперпозиция состояний. Тогда диполь будет зависеть от времени и среднее значение диполя  $\langle d \rangle = e \int \Psi^* \vec{r} \Psi dV$ . Учитывая, что  $\langle \Psi_1 | \vec{r} | \Psi_1 \rangle = 0$  и  $\langle \Psi_2 | \vec{r} | \Psi_2 \rangle = 0$ , тогда  $\langle d \rangle = \int (C_1^* \Psi_1^* C_2 \Psi_2 + C_1 \Psi_1 C_2^* \Psi_2^*) r dV \sim C_1^* C_2 e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} + C_2^* C_1 e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \sim \cos \omega t$ , где  $\omega = \omega_2 - \omega_1$ . Т.е. в этом случае имеем связанные состояния, и электрон находится в суперпозиции этих состояний, тогда дипольный момент осциллирует с разностной частотой, и наблюдаются переходы с частотой, определяемой энергией первого и второго уровней.

Таким образом удаётся объяснить вынужденное излучение, поскольку стационарные состояния связаны, и суперпозиция данных состояний даёт соответствующие переходы. Однако, не ясно, как происходят вынужденные переходы, т.к. в отсутствие электромагнитного поля состояние перестают быть связанными.

### Квантовое электромагнитное поле.

Для объяснения этой ситуации необходимо рассматривать не только квантование атома и классическое электромагнитное поле. Необходимо рассматривать полностью квантовую задачу, когда имеется квантовое электромагнитное поле и проквантованный атом.

Рассмотрим электромагнитное поле в резонаторе размером  $L$ , тогда его объём  $V = L^3$ . В данном резонаторе устанавливаются стоячие волны, которые дадут некий дискретный ряд частот, который будут определяться соотношением  $\frac{\lambda}{2}l = L$  или  $k_l L = l\pi$ , где  $l = 1, 2, 3, \dots$

Получаем моды  $\vec{E}_l = \vec{y} \sqrt{\frac{2}{V\varepsilon}} p_l(t) \sin k_l z$  и  $\vec{H}_l = \vec{x} \sqrt{\frac{2}{V\mu}} q_l(t) \cos k_l z$ . Если подставить

данные выражения в уравнения Максвелла  $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$  и  $\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ , получим  $\ddot{q}_l(t) = \dot{p}_l = -\omega_l^2 q_l(t)$ , где  $q_l$  – обобщённая координата,  $p_l$  – обобщённый импульс,  $\ddot{p}_l(t) = -\omega_l^2 \dot{q}_l = -\omega_l^2 p_l(t)$ . Таким образом возможно изложить энергию электромагнитного поля и написать гамильтониан электромагнитного поля в виде разложения по

$$\text{гармоническим осцилляторам } \hat{H}_l = \int_0^Z A dz \left( \frac{\varepsilon \vec{E}_l \cdot \vec{E}_l}{2} + \frac{\mu \vec{H}_l \cdot \vec{H}_l}{2} \right) = \frac{1}{2} p_l^2(t) + \frac{1}{2} \omega_l^2 q_l^2(t).$$

Данное выражение с точностью совпадает с выражением для энергии гармонического осциллятора,  $\omega_l$  – частота соответствующей моды. Таким образом гамильтониан разбивается на бесконечное число мод или бесконечное число гамильтонианов.

При рассмотрении гармонического осциллятора очень удобно использовать операторы рождения и уничтожения.  $[q_l p_l] = i\hbar \delta_{ll}$ ,  $\left( \begin{array}{c} a_l \\ a_l^\dagger \end{array} \right) = \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_l}} (\omega_l q_l \pm ip_l)$ . Тогда гамильтониан может быть представлен в виде  $\hat{H} = \hbar\omega_l \left( a_l^\dagger a_l + \frac{1}{2} \right)$ , и даже если не возбуждено ни одного фотона, то энергия всё равно отлична от нуля. Таким образом, если просуммировать все гамильтонианы  $\hat{H} = \sum_{l=1}^{\infty} \hat{H}_l$ ,  $\hat{H}|n_l\rangle = \hbar\omega_l \left( a_l^\dagger a_l + \frac{1}{2} \right) |n_l\rangle = \hbar\omega_l \left( n + \frac{1}{2} \right) |n_l\rangle$ , тогда будет получено выражение  $\hat{H}|n_1, n_2, \dots, n_l, \dots\rangle = \sum_{l=1}^{\infty} \hbar\omega_l \left( n_l + \frac{1}{2} \right) |n_1, n_2, \dots, n_l, \dots\rangle$ , которая показывает, что даже если не будет возбуждена ни одна из мод, энергия будет бесконечной. Такое состояние называется электромагнитным вакуумом, и заметим, что даже когда нет ни одного фотона в соответствующей моде, эта энергия отлична от нуля.

Оказывается, что взаимодействием с электромагнитным полем фотонного вакуума обусловлены спонтанные переходы, поскольку даже в отсутствие электромагнитного поля, энергия электромагнитного вакуума отлична от нуля, и это приводит к взаимодействию электрона с колебаниями этого поля.

Таким образом получается, что полный гамильтониан системы равен  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{field} + \hat{W}$ , где  $\hat{H}_0$  – гамильтониан атома, для которого задача на уравнение Шредингера и волновые функции решена,  $\hat{H}_{field}$  включает энергию электромагнитного поля и представляет собой сумму гамильтонианов осцилляторов, которые соответствуют той или иной моде, и добавка  $\hat{W}$ , которая учитывалась раньше, но теперь электрическое

поле должно учитываться как квантовое, которое определяется соответствующими волновыми функциями и гамильтонианом электромагнитного поля, в виде суммы гамильтонианов, относящихся к гармоническому осциллятору каждой моды. Волновая функция, соответствующая электромагнитному полю, записывается в виде  $\Psi_f = \sum_l u_l = |n_1, n_2, \dots, n_l, \dots\rangle$ . Тогда амплитуда вероятности перехода из  $i$ -ого начального состояния в конечное  $f$ -тое может быть записана в виде  $C_{fi} \sim \langle \Psi_f | \hat{d} | \Psi_i \rangle \langle n_f | \hat{E}_l | n_i \rangle - \langle \Psi_f | \hat{d} | \Psi_i \rangle \langle n_f | [a_l^+(t) - a_l(t)] | n_i \rangle$ , откуда  $n_f = n_i \pm 1$ , т.е. были получены правила отбора, которые были справедливы для гармонического осциллятора, т.е. возможны переходы только в соседние состояния. Если осуществляется переход со второго уровня на первый, то  $E_2 + n\hbar\omega \approx E_1 + (n+1)\hbar\omega$ . Даже если  $n = 0$ , то всё равно возможен спонтанный переход. Также возможно получить вероятность перехода  $P_{fi} = |C_{fi}|^2 - |d_{fi}|^2 (n_\omega + 1)$ , которая равна  $P_{fi} = P_{fi}^{st} + P_{fi}^{sp}$  – сумме вероятностей переходов стимулированного и спонтанного. Отсюда можно получить соотношение между

коэффициентом  $A_{fi} = B_{fi} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$  – для спонтанного излучения, и  $B_{fi} = \frac{\pi |d_{fi}|^2}{3c\varepsilon_0\hbar^2}$  – для вынужденного. Различаются определения вероятности  $B_{fi}$ . Либо  $w_{st} = B_{21}^* I_\omega$ , где  $I_\omega$  – интенсивность, либо более частый вариант  $w_{st} = B_{21} \rho_\omega$  – объёмная плотность энергии или спектральная плотность излучения,  $I_\omega = \rho_\omega c$ .

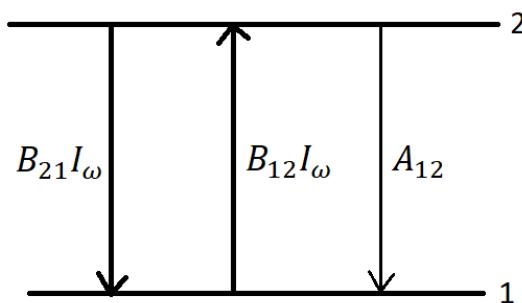


Рисунок 26. Переходы между двумя уровнями.

Рассмотрим выражения, полученные Эйнштейном в 1917 году. Соотношения основаны на принципе детального равновесия.  $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$  распределение Больцмана. Учитывая спонтанные переходы со второго на первый уровень, получаем  $N_1 B_{12} \rho_\omega = N_2 (A_{21} + B_{21} \rho_\omega)$ , без их учёта  $N_1 = N_2$ .

При  $T \rightarrow \infty$ ,  $B_{12} = B_{21} \equiv B$ ,  $A_{21} \equiv A$ .  $\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT$  – формула Планка. Когда  $kT \gg \hbar\omega$ ,

то  $\rho_\omega = \frac{A}{B \left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)}$  может быть разложена в ряд, откуда получается выражение  $A_{fi} =$

$B_{fi} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$ . Время жизни перехода  $\tau = \frac{1}{A} = \frac{\pi^2 c^3}{B \hbar \omega^3}$ , имея ввиду только спонтанные переходы.

По величине  $\tau$  можно оценить ширину уровня или ширину линии, вызванной естественным затуханием. Естественное затухание вызвано взаимодействием с электромагнитным вакуумом.

Эффекты, обусловленные взаимодействием с фотонным вакуумом.

Один из них – Лэмбовский сдвиг. В соответствии с теорией Дирака  $E =$

$$-\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \text{ смещение энергетических уровней обусловлено}$$

релятивистскими поправками, в том числе спин-орбитальным взаимодействием, и зависит от квантового числа  $j$ , и для одинаковых  $j$  соответствующие уровни должны совпадать. Т.е. по формуле выше уровень  $2s_{\frac{1}{2}}$  совпадает с уровнем  $2p_{\frac{1}{2}}$ . Но эксперимент показывает, что это не так. Это было обнаружено в опыте Уиллиса Лэмба и Роберта Ризерфорда. Данное отличие в энергии уровней обусловлено взаимодействием с электромагнитным вакуумом. Точное значение было рассчитано Бете в рамках

квантовой теории поля  $\delta E_{ns} = \frac{8}{3\pi} Z^4 \alpha^3 \frac{1}{n^3} Ry \ln \frac{2n^2}{Z^2 \alpha^2}$ .

Ещё один эффект, обусловленный взаимодействием с фотонным вакуумом – “аномальный” магнитный момент электрона. Он обусловлен тем, что электрон находится в облаке виртуальных фотонов и меняется как его заряд, так и масса. В результате можно оценить такие изменения исходя из квантовой теории поля  $\mu_{te} = \mu_0 \left[ 1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,32848 \frac{a^2}{\pi^2} + 1,184175 \frac{a^3}{\pi^3} \right]$ , где  $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2m}$ .

Рентгеновское излучение.

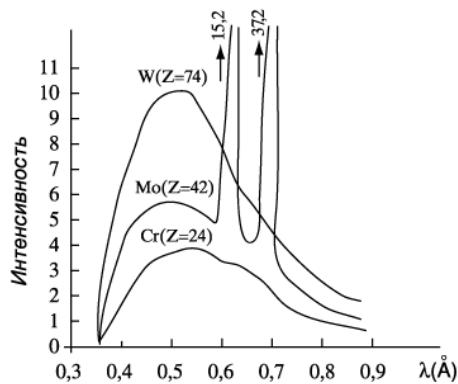


Рисунок 28. Интенсивность рентгеновского излучения.

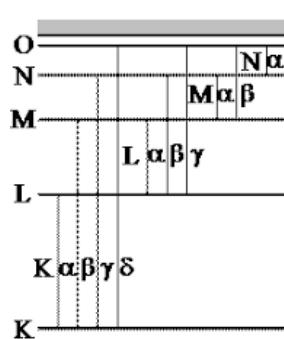


Рисунок 27.  
Рентгеновские  
характеристические  
переходы.

Спектр рентгеновского излучения происходит в результате торможения ускоренных электронов о анод. Коротковолновая граница сплошного спектра рентгеновского

излучения не зависит от типа анода. Это находит простое объяснение, если рассматривать коротковолновую границу, а излучение вторичны электронов, как обратный фотоэффект. Тогда можно записать следующее выражение  $e\Delta V = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}}$ , откуда  $\lambda_{min} = \frac{hc}{e\Delta V}$ .

Также интересным в данном процессе является характеристическое излучение, наблюдаемое для анодов некоторых типов, и не наблюдаемое для других типов анодов. Это связано с тем, что они имеют разные заряды, и соответствующие энергии характеристических линий можно получить, используя формулу Мозли  $\Delta E_{K\alpha} = Ry \frac{3}{4}(Z-1)^2$ ,  $\Delta E_{L\alpha} = Ry \frac{5}{36}(Z-7,5)^2$ . Рентгеновские характеристические переходы обусловлены переходом электронов, с соответствующим излучением, с вышестоящих уровней, при выбивании электрона на нижестоящем. Наряду с оптическими переходами, возможно Оже испускание электрона. Т.е. энергия полученного кванта тратится не на излучение, а на возбуждение какого-либо другого электрона, который вылетает за пределы атома.

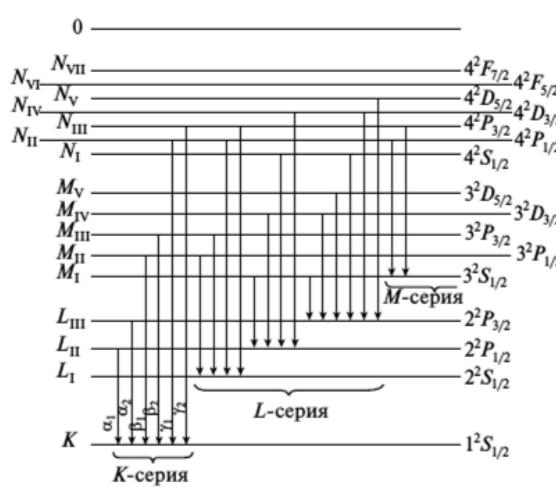


Рисунок 30. Расщепление линий рентгеновского излучения.

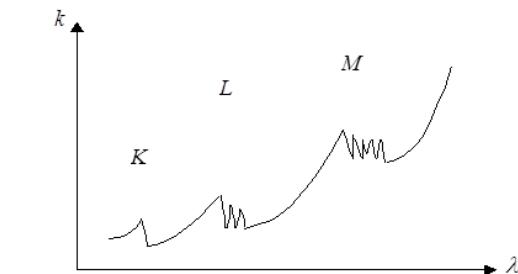


Рисунок 29. Реальный спектр поглощения рентгеновских лучей.

Соответствующие линии имеют тонкую структуру, которая обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Линия L

рентгеновского излучения ведётся себя как триплет, если рассматривать спектры поглощения. Линия K не расщеплена, т.к. там единственное значение  $j$ , но линия  $K\alpha$  оказывается дублетной, т.к. возможны два перехода, обусловленные спин-орбитальным расщеплением линии L.

## Поведение атома в магнитном поле.

Гамильтониан атома в магнитном поле можно рассмотреть в качестве суммы трёх гамильтонианов  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_M$ , где  $\hat{H}_0$  – гамильтониан, не учитывающий магнитное поле,  $\hat{H}_{LS} = A(\hat{L}\hat{S}) \sim \alpha^2 Ry$  – гамильтониан, обусловленный внутренним магнитным полем, релятивистскими эффектами и спин-орбитальным взаимодействием,  $\hat{H}_M \sim \mu_B B$  – обусловлен взаимодействием магнитных моментов с внешним магнитным полем. Сильным полем будем считать  $B \gg \frac{\alpha^2 Ry}{\mu_B}$ .

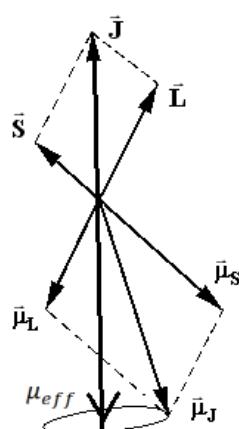


Рисунок 31.  
Магнитный и  
спиновый  
моменты в слабом  
магнитном поле.

### Слабое поле.

$B \ll \frac{\alpha^2 Ry}{\mu_B}$ . Формула для магнитного момента записывается следующим образом  $\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$ , где  $g_L = 1$ . Магнитный момент, связанный со спином,  $\vec{\mu}_S = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$ , где  $g_s = 2$ . В проекциях на оси  $\mu_{Lz} = -g_L \mu_B M_z$  и  $\mu_{Sz} = -g_s \mu_B M_S$ .  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$ . Тогда множитель Ланде (g-фактор) равен  $g = -\frac{1}{\mu_B} \frac{(\vec{\mu})}{J^2} = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ . И  $\mu_J = -g \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar}$ . Тогда расщепление в слабом магнитном поле будет определяться как величиной g-фактора, так и величиной проекции  $M_J$ . Для данной ситуации необходимо использовать  $|LSJM_J\rangle$  базис.

### Эффект Зеемана (простой).

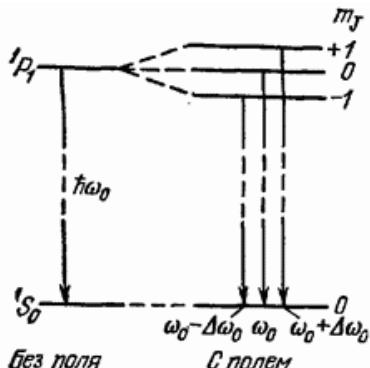


Рисунок 32. Эффект  
Зеемана (простой).

Если имеется уровень  $E_1 = E_{01} + g_1 \mu_B B M_{J_1}$ , где  $E_{01}$  – уровень в отсутствии поля, и  $E_2 = E_{02} + g_2 \mu_B B M_{J_2}$ . Тогда разность энергии между этими уровнями будет определяться формулой  $\omega = \omega_0 + \frac{\mu_B B}{\hbar} (g_1 M_{J_1} - g_2 M_{J_2})$ , которая также будет определять расщепление уровней в слабом магнитном поле. Если  $g_1 = g_2 = 1$  (для синглетных уровней), тогда будет наблюдаться Лоренцов триплет.

## Эффект Зеемана (сложный).

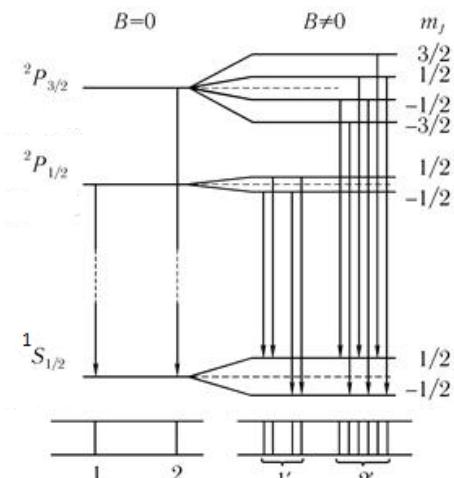


Рисунок 33. Эффект Зеемана (сложный).

Возникает если  $g_1 \neq g_2$ . В этом случае необходимо получать расщепление уровней и использовать правила отбора. Заметим, что поле действительно слабое, т.к. расщепление намного меньше расщепления спин-орбитального взаимодействия. Здесь наблюдается целая серия линий, обусловленная правилами отбора. Таким образом получим четыре линии, обусловленные переходом  $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 1s_{\frac{1}{2}}$ , и шесть линий, образованных переходом  $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 1s_{\frac{1}{2}}$ .

## Сильное поле.

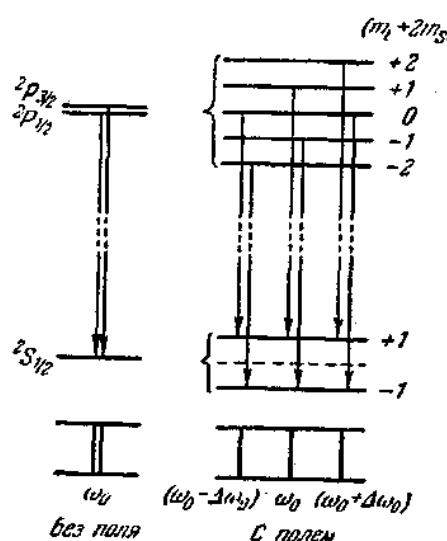


Рисунок 34. Эффект Пашена-Бака.

Ситуация меняется, если поле – сильное. Этот эффект называется эффектом Пашена-Бака. Если взять те же линии  $2p_{\frac{1}{2}}$  и  $2p_{\frac{3}{2}}$ , то спин-орбитальное взаимодействие будет много меньше расщепления, обусловленного воздействием поля. В случае сильного магнитного поля необходимо использовать другой базис, где проекции  $L_z$  и  $S_z$  сохраняются, и векторы  $L$  и  $S$  уже не связаны. Поэтому будет

использоваться базис  $|LL_zSS_z\rangle$  базис. Добавочный гамильтониан в таком базисе  $\hat{H}_M = \mu_B B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$ . Таким образом в эффекте Пашена-Бака всегда наблюдается Лоренцов триплет, т.е. L-S связь разрывается, и все возможные переходы будут определяться правилами отбора.

## Лекция 14. Физика молекул и молекулярных ионов.

Для рассмотрения механизмов, приводящих к образованию химических связей, рассмотрим простейшую молекулу – молекулярный ион водорода. Получаем, что электрон находится в электростатическом поле двух протонов, и тогда возможно такую

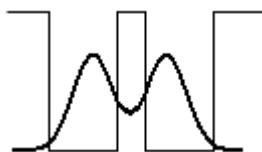


Рисунок 35. Модель двух прямоугольных ям.

модель описать с помощью модели двух прямоугольных ям. Также, при получении устойчивой молекулы, необходимо найти минимум такой системы, который соответствует устойчивому положению. Таким образом, необходимо получить волновые функции в данной модельной системе, и затем, уменьшая расстояния между ямами, смотреть, что происходит с энергией системы, возможно ли получить такое состояние, в котором два положительных протона должны отталкиваться друг от друга, и есть ли какой-нибудь механизм, который будет препятствовать этому отталкиванию и приведёт к созданию связи молекулярного иона. Рассмотрим случай, когда имеется один уровень, который является двукратно вырожденным. При большом расстоянии между протонами волновые функции могут быть определены следующим образом: волновая функция, соответствующая электрону в первой яме, и волновая функция, соответствующая электрону во второй яме. Поскольку потенциалы симметричны относительно начала координат, возможно менять протоны местами, и таким образом получаются два вырожденных состояния, которые имеют одну и ту же энергию. Если же сближать ямы, то появляется отличное от первого второе состояние. При том, волновая функция, описывающая второе состояние,  $\Psi_2$  находится выше по энергии и является антисимметричной. А функция  $\Psi_1$  симметрична. Также, для первой волновой функции плотность вероятности между ямами отлична от нуля, поэтому в данной области может концентрироваться электронное облако, и это электронное облако будет притягивать к себе два протона, препятствуя их взаимному отталкиванию. Таким образом, можно объяснить механизм притяжения двух протонов. Нахождение электрона между ямами обусловлено туннельным эффектом.

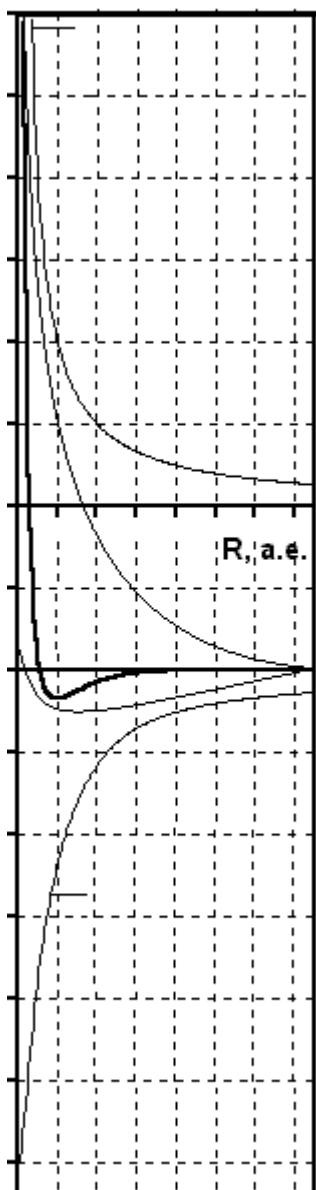


Рисунок 36. Волновые функции иона водорода.

### Волновые функции иона водорода.

Симметричная.

Данная волновая функция соответствует нахождению электрона около одного из протонов. Когда протоны разнесены на бесконечность данная функция – функция основного состояния атома водорода. При сближении двух протонов, получаем волновую функцию с плотностью вероятности между ними отличной от нуля. Когда же расстояние станет равно нулю, эти волновые функции совпадут и дадут волновую функцию гелия.

Антисимметричная.

Данная функция соответствует разности волновых функций основного состояния водорода. Теперь при сближении протонов между ними не возникает избыточной электронной плотности, которая могла бы притягивать протоны. В случае, когда расстояние равно нулю, получим состояние возбуждённое состояние  $2p$  для иона гелия.

Таким образом можно нарисовать график взаимодействия электрона с каждым из протонов и взаимодействия протонов между собой. Энергия взаимодействия протонов – положительная величина, имеет вид гиперболы  $V_p = \frac{e^2}{R}$ , где  $R$  – расстояние между протонами. Ситуации для симметричной (самая нижняя линия) и антисимметричной (вторая снизу)

сильно отличаются. Сумма энергий взаимодействия протонов и электрона, описанного антисимметричной волновой функцией, не имеет минимума, поэтому установления состояния равновесия невозможно (вторая линия сверху). При сложении симметричной волновой функции и энергии взаимодействия протонов, получается один минимум, т.е. обеспечивается стабильное состояние. Таким образом получаем, что образование молекулярного иона водорода возможно только для симметричной пространственно-волновой функции.

Для получения молекулы водорода необходимо брать симметричные волновые функции для электронов и антисимметричные спиновые функции.

Волновые функции иона водорода.

Теперь рассмотрим систему количественно. Расстояние между протонами  $R$ , расстояние между протонами и электроном  $r_a$  и  $r_b$ . Минимум энергии определяется взаимодействием электрона с протонами и его кинетической энергией  $\hat{H}(a, b) =$

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - e_M^2 \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right)$ , где  $e_M^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . Используем метод линейной комбинации атомных орбиталей и будем искать результирующую волновую функцию в виде суммы атомных орбиталей  $\varphi(r_a, r_b) = \sum_{\alpha=a,b} c_{\alpha} u_{\alpha}$ , которые являются волновыми функциями невозмущенного состояния для каждого из протонов  $\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e_M^2}{r_{\alpha}} \right) u_{\alpha} = E_0 u_{\alpha}$ .

Подставим полученные выражения в полный гамильтониан  $\hat{H}(a, b) \sum_{\alpha=a,b} c_{\alpha} u_{\alpha} =$

$E \sum_{\alpha=a,b} c_{\alpha} u_{\alpha}$ , откуда  $c_a \left( \Delta E - \frac{e_M^2}{r_a} \right) u_a + c_b \left( \Delta E - \frac{e_M^2}{r_b} \right) u_b = 0$ , где  $\Delta E = E_0 - E$ .

Умножая на  $u_a$ ,  $u_b$  и интегрируя, получим  $\begin{cases} (\Delta E + C)c_a + (\Delta E S + D)c_b = 0 \\ (\Delta E S + D)c_a + (\Delta E + C)c_b = 0 \end{cases}$ , где

интегралы  $S = \int dr u_a^*(r_a) u_b(r_b) \equiv \langle u_a | u_b \rangle \equiv \langle u_b | u_a \rangle$  – перекрытия,  $C =$

$\left\langle u_a \left| -\frac{e_M^2}{r_b} \right| u_a \right\rangle = \left\langle u_b \left| -\frac{e_M^2}{r_a} \right| u_b \right\rangle < 0$  – кулоновский,  $D = \left\langle u_a \left| -\frac{e_M^2}{r_a} \right| u_b \right\rangle = \left\langle u_b \left| -\frac{e_M^2}{r_b} \right| u_a \right\rangle <$

0 – обменный. Для разрешения данного уравнения необходимо  $\begin{vmatrix} \Delta E + C & \Delta E S + D \\ \Delta E S + D & \Delta E + C \end{vmatrix} =$

0. Получаем  $\Delta E_{\pm} \equiv E_0 - E = \frac{\pm D - C}{1 \mp S}$ , при чём  $c_b = \mp c_a$ , т.е.  $\varphi_{\mp}(r_a, r_b) = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_a \mp u_b)$ .

Отсюда получаем энергию связи  $E_s = \Delta E_{\pm} - E_0 + \frac{e_M^2}{R} = \frac{C \mp D}{1 \mp S} + \frac{e_M^2}{R} < 0$ , если  $\varphi_{\mp}(r_a, r_b)$ .

Основным и решающим членом при решении данных неравенств является обменный интеграл.

Обменная энергия в различных молекулах.

Рассмотрим случай гелия. Полная волновая функция определяется, как  $\Psi_{S,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_a(r_1) \Psi_{\beta}(r_2) \pm \Psi_a(r_2) \Psi_{\beta}(r_1) \}$ . Рассчитаем среднюю энергию взаимодействия  $\langle U \rangle = \int \Psi^* U \Psi d\nu_1 d\nu_2$  ( $U = \frac{e^2}{r_{12}}$ ), которая разбивается на плотности заряда электронов:

$\rho_{\alpha}(r_1) = -e |\Psi_{\alpha}(r_1)|^2$  и  $\rho_{\beta}(r_2) = -e |\Psi_{\beta}(r_2)|^2$ , и обменные плотности заряда электронов  $\rho_{\alpha\beta}(r_1) = -e \Psi_{\alpha}^*(r_1) \Psi_{\beta}(r_1)$  и  $\rho_{\alpha\beta}(r_2) = -e \Psi_{\alpha}(r_2) \Psi_{\beta}^*(r_2)$ . Тогда  $\langle U \rangle =$

$\int \frac{\rho_\alpha(r_1)\rho_\beta(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \pm \int \frac{\rho_{\alpha\beta}(r_1)\rho_{\alpha\beta}^*(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 = K \pm A$ , где A – кулоновская, A – обменная энергия.

В молекуле водорода можно точно так же написать энергию взаимодействия  $\langle U \rangle = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \langle U_1(R) \rangle$ , где  $\hat{U}_1(R) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$  – энергия взаимодействия электронов и протонов. Соответствующее среднее значение  $\langle U_1(R) \rangle = K \pm A$ . Таким образом, получаем для случая, когда спины параллельны, не существует минимума  $U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K + A$ , а для антисимметричного положения, минимум существует  $U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + K - A$ .

Такая задача с помощью метода теории возмущений была решена в 1927 году В.Гайтлером и Ф.Лондоном.

### Основные типы орбиталей двухатомных молекул.

В двухатомной молекуле потенциал характеризуется аксиальной симметрией (ось z совпадает с осью молекулы), поэтому:  $[\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0$ ,  $[\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0$ ,  $L_z = M_L \hbar$ ,  $M_L =$

$\Lambda$	0	1	2	3
$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	

Таблица 6. Термы  
в двухатомных  
молекулах.

$0, \pm 1, \pm 2, \dots \Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots$ , тогда соответствующие обозначения будут аналогичны атому водорода и его термам. Возможные термы для двух атомов водорода:  $\Lambda = M_{L_1} + M_{L_2} = 0$  и  $S = 0, 1$ . Тогда получаем термы  $(1)\Sigma$  и  $(3)\Sigma$ . Триплетное состояние соответствует разрыхляющей молекулярной орбитали, которая будет образована из двух атомных орбиталей. Если

связывать атомные орбитали, которые в состоянии  $1S$  имеют симметричный вид, то

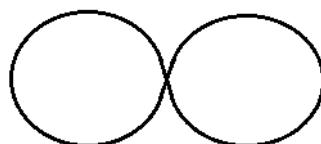
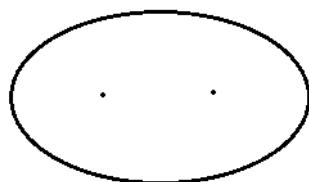


Рисунок 37. Орбитали в двухатомной молекуле.

молекулярные орбитали  
могут быть получены  
двумя способами: либо  $\sigma$   
связывающая (сумма  
волновых функций), либо  
 $\sigma^*$  разрыхляющая

(разность волновых функций). Также существуют связывающие  $\sigma_z$  и разрыхляющие  $\sigma_z^*$ , связывающие  $\pi_x$  ( $\pi_y$ ) и разрыхляющие  $\pi_x^*$  ( $\pi_y^*$ ) орбитали. Таким образом, используя

линейные комбинации атомных орбиталей возможно предсказать какими будут молекулярные орбитали, используя метод линейной комбинации атомных орбиталей.

### Ионная связь.

Ещё один тип связи и способ образования молекул. Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении разноимённо заряженных ионов – ионная связь.

Щелочные металлы имеют самый высокий ионизационный потенциал, т.к. им очень просто потерять электрон на внешнем уровне. Для галогенов аналог ионизационного потенциала – энергия сродства к электрону, т.е. это та энергия, которая выделяется, когда атом захватывает электрон. Поэтому, когда в реакцию вступает щелочной металл и галоген необходимо просто определить некий энергетический баланс.

Ионизационный потенциал натрия  $IP_{Na} = 5,1\text{эВ}$ , тогда при ионизации  $Na + 5,1\text{эВ} \rightarrow Na^+ + e^-$ . Аналогично для хлора  $Cl + e^- \rightarrow Cl^- + 3,6\text{эВ}$ . Таким образом нужны ещё  $1,5\text{эВ}$ , что бы произошла реакция  $Na + Cl + 1,5\text{эВ} \rightarrow Na^+ + Cl^-$ . Натрий и хлор – разноимённые заряженные ионы, поэтому потенциальная энергия, которой они обладают, будет отрицательной. Эта энергия на расстоянии четыре ангстрема

$V(R = 4A) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -3,6\text{эВ}$ , что с избытком покрывает необходимую энергию. В

результате образуется устойчивая система с ионной связью  $2,1\text{эВ}$ . На самом деле это не минимальное расстояние, отвечающее за минимум потенциальной энергии, а минимальное расстояния  $R_{\min} = 2,4A$ , при этом  $U_{\min} = 4,2\text{эВ}$ .

### Насыщение химической связи. Валентность.

Валентность химического элемента определяется числом неспаренных электронов во внешней оболочке атома и равна удвоенному спину атома. Насыщение связей происходит тогда, когда заканчиваются неспаренные атомы. Рассчитаем валентность элемента, например азота. Для него  $z = 7$ , его электронная конфигурация  $1S^2 2S^2 2P^3$ . Тогда основное состояние атома будет соответствовать валентности три, т.к. три неспаренных спина на внешней орбитали элемента. Всё это относится к основному состоянию, т.к. в возбуждённом состоянии валентность может меняться.

### Задача движения двух тел.

Рассмотрим двухатомную молекулу, аналогичную задаче механики. Два тела  $m_1$  и  $m_2$  могут быть рассмотрены в системе центра масс, с радиус вектором  $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$ , который

характеризует относительное смещение этих масс. Таким образом гамильтониан разбивается на два  $H = \frac{p^2}{2M} + \left[ \frac{p^2}{2\mu} + U(r) \right]$  ( $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $M = m_1 + m_2$ ), один из которых определяется движением центра масс, и гамильтониан относительного движения.

### Ядерная подсистема молекулы.

Рассмотрим ядерную подсистему молекулы, которая может быть рассмотрена отдельно, из-за того, что работает адиабатическое приближение, согласно которому электронная подсистема движется быстрее ядер и может быть рассмотрена при их неподвижных координатах. Тогда энергия и волновые функции могут быть фактизованы, т.е. они будут равны произведению волновых функций для соответствующих гамильтонианов, а гамильтониан разбивается на три части:

электронный, вращательный и колебательный. Энергия колебательного движения

$$E_\nu^{(vib)} = \hbar\Omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \text{ где } \nu \text{ -- колебательное квантовое число, частота колебаний}$$

молекулы  $\Omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . Для энергии вращательного движения ядер  $E^{(rot)} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} J(J + 1)$ ,  $J$  --

вращательное квантовое число, момент инерции  $I = \mu R_0^2$ ,  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ . Электронная энергия порядка Ридберга, значения для колебательной энергии на два порядка меньше, значения для вращательной энергии меньше ещё на два порядка. Между энергиями

$$\text{существует соотношение } E^{(e)} : E^{(vib)} : E^{(rot)} = 1 : \sqrt{\frac{m}{\mu}} : \frac{m}{\mu}, \text{ где } \mu \text{ -- приведённая масса.}$$

Использование энергии гармонического осциллятора -- идеализация системы, т.к. энергии совпадают только в области минимальной энергии. Хорошим приближением является потенциал Морзе  $V^{eff}(R) = D \left[ 1 - e^{-\alpha(R-R_0)} \right]^2$ , где  $D$  определяется энергией диссоциации молекулы. Тогда точное решение уравнения Шредингера с потенциалом Морзе  $E_\nu^{(vib)} = \hbar\Omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\hbar\Omega)^2}{4D} \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2$ .

### Вращательный спектр молекулы.

Вращательный спектр молекулы определяется правилами отбора для  $J$ :  $\Delta J = \pm 1$ .

Используя формулы  $\hat{E}_{rot} = \frac{J^2}{2I}$  и  $E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)$  можно получить изменения расстояния между уровнями.

## Структура энергетических уровней молекулы.

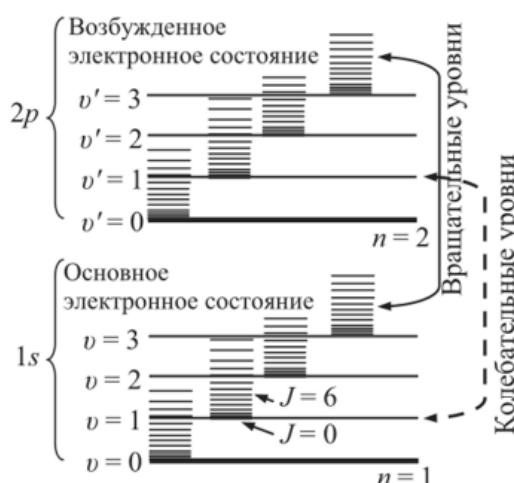


Рисунок 38. Полная структура энергетических уровней молекулы.

На данном графике представлена полная структура энергетических уровней молекулы. Энергия электронных переходов на 2 порядка больше энергии колебательных переходов, а между колебательными переходами расположены вращательные. Поэтому молекулярные спектры имеют сложный характер и включают в себе как электронные, так и колебательно-вращательные переходы.

Комбинационное рассеяние света, ИК поглощение и люминесценция.

ИК поглощение определяет переход с одного колебательного уровня на другой. При комбинационном рассеянии будут наблюдаться переходы с поглощением энергии  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_j$ . Таким образом будут наблюдаться линии относительно несмешённой компоненты, которая называется релеевской, в виде стоксовой компоненты, которая идёт с увеличением длины волны, и антистоксовой. Заселённости уровней разные, поэтому интенсивность антистоксовой компоненты много меньше интенсивности стоксовой компоненты и подчиняется закону распределения Больцмана.

Если  $\Omega$  - частота колебательного перехода, то  $\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-\frac{\hbar\Omega}{kT}}$ . Данные характерные частоты соответствуют химическим связям. Чем больше связей, тем больше частота колебаний, также частота уменьшается с увеличением приведённой массы.



ФИЗИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
МГУ ИМЕНИ  
М.В. ЛОМОНОСОВА



*teach-in*  
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ