

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра физики

Н.Т.Квасов

**ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

Учебное пособие
по курсу «Физика»
для студентов всех специальностей и форм
обучения БГУИР

Минск 2004

УДК 530.145.6+53:519.25(075.8)
ББК 22.314+22.317
К 32

Рецензент:

декан физического факультета БГУ, заведующий кафедрой физики
твёрдого тела, д-р физ.-мат.наук, профессор В.М.Анищик

Квасов Н.Т.

К 32 Элементы квантовой механики и статистической физики: Учеб. пособие по курсу «Физика» для студ. всех спец. и форм обуч. БГУИР /Н.Т.Квасов. – Мн.: БГУИР, 2004. – 63 с.: ил.
ISBN 985-444-592-5

В данном учебном пособии, предназначенном для студентов технических университетов, предложена современная трактовка квантовой механики и ее формальная схема. Из материала полностью исключены традиционные для большинства изданий по этой теме полуклассические (полуквантовые) положения, являвшиеся в свое время переходными. Дан общий алгоритм расчета физических характеристик квантовых систем. Рассмотрен метод Гиббса в статистической физике и его применение для определения физических характеристик различных макроскопических систем. В работе особо подчеркивается роль вероятностных законов, лежащих в основе описания закономерностей микро- и макромира.

УДК 530.145.6+53:519.25(075.8)
ББК 22.314+22.317

ISBN 985-444-592-5

© Квасов Н.Т., 2004
© БГУИР, 2004

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Квантовая механика

1. Предпосылки создания новой теории микромира
2. Уравнение Шредингера
3. Математические основания квантовой механики
 - 3.1. Многомерные линейные пространства операторов
 - 3.2. Линейные самосопряженные операторы
4. Физико-математический формализм квантовой механики
5. Операторы квантовой механики
6. Описание квантово-механических систем с помощью уравнения Шредингера
 - 6.1. Свободное движение частицы
 - 6.2. Движение частицы через потенциальный барьер
 - 6.3. Движение атомных частиц внутри потенциального ящика
 - 6.4. Движение одномерного гармонического осциллятора
 - 6.5. Атом водорода
7. Собственный механический и магнитный момент электрона
8. Системы из одинаковых частиц
9. Атом гелия

Статистическая физика

10. Общие положения теории
11. Функции распределения в статистической физике
 - 11.1. Микроканоническое распределение
 - 11.2. Каноническое распределение
 - 11.3. Большое каноническое распределение
 - 11.4. Статистические распределения Ферми и Бозе
 - 11.5. Распределение Максвелла–Больцмана
12. Использование функций распределения для оценки физических характеристик систем
 - 12.1. Средние значения некоторых характеристик движения молекул в идеальном газе
 - 12.2. Вычисление свободной энергии идеального газа
 - 12.3. Средняя энергия квантового осциллятора
 - 12.4. Уравнение состояния для Ферми- и Бозе-газов
13. Теплоемкость твердого тела

Литература

ВВЕДЕНИЕ

В этом небольшом по объему пособии собраны наиболее значимые лекции по нерелятивистской квантовой механике и статистической физике, читаемые автором в нашем университете. Очень трудно изложить основы этой науки в течение одного семестра, когда надо остановиться не только на формальной схеме теории, но и ее применении в физике ядра, атома, молекулы, твердого тела, жидкости, газа, электромагнитного поля и т.д. Упрощения, дающие возможность зримо, «на пальцах» изложить основные положения квантовой механики, неприемлемы, так как выпускники нашего университета в своей практике будут иметь дело с приборами и устройствами, работающими на квантово-механических принципах. Тем более, что в современной, бурно развивающейся информатике грядет эра квантовых компьютеров, и постепенно цивилизация переходит на технические устройства, в которых «строительным кирпичиком» является небольшая группа атомов (наноэлектроника). Здесь без знания принципов квантовой теории просто не обойтись. Кроме того, квантовая теория дает наиболее общий взгляд на устройство всего мироздания, и законы классической физики выводятся как частные случаи или приближения этой теории.

При построении «здания» квантовой физики было, естественно, много «строительного мусора», который исторически переходит из одной книги в другую, являясь причиной серьезной путаницы в умах студентов. В данной работе исторический экскурс сведен к минимуму и парадоксы, связанные с применением старых (классических) понятий и категорий не рассматриваются вообще. Исключение составляет лишь соотношение неопределенностей Гейзенберга, которое наиболее ярко характеризует проблему «состыковки» старой и новой физики.

Следует отметить также, что квантовая физика как вершина наших физических представлений об окружающей реальности поднялась до уровня философской теории познания мира, когда в выстроенной системе представлена не только объективно (вне нас) существующая действительность, но и познающий субъект – человек с созданными им приборами. Специфика получения информации путем контакта прибора с исследуемым объектом также представляла большую научную проблему, решенную в конечном итоге квантовой теорией.

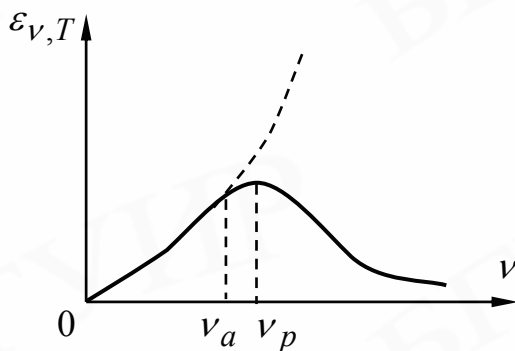
В этих лекциях, выражаясь словами Р.Фейнмана, «...я буду рассказывать, как устроена Природа, но если вам не нравится, как она устроена, это будет мешать вашему пониманию. Физики научились решать эту проблему: они поняли, что нравится им теория или нет – неважно. Важно другое – дает ли теория предсказания, которые согласуются с экспериментом. Тут не имеет значения, хороша ли теория с философской точки зрения, легка ли для понимания, безупречна ли с точки зрения здравого смысла ...»

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

1. Предпосылки создания новой теории микромира

То, что человечество узнало о законах природы до XX века, носит название классической физики. Она дает количественное описание природы на макроскопическом уровне, когда микроструктуру материи можно не учитывать. В классической физике материя представлена двумя не связанными между собой формами: веществом, состоящим из дискретных частиц, описываемых уравнениями Ньютона, и непрерывным электромагнитным излучением, описываемым уравнениями Максвелла. Единое описание природы, согласованное с универсальным принципом атомизма на микроуровне и вместе с тем приводящее к качественно различным макроскопическим формам материи, было достигнуто в рамках квантовой физики – одного из величайших достижений человечества в XX веке.

Создание квантовой механики началось с решения двух проблем: построения теории равновесного теплового излучения и интерпретации линейчатых спектров излучения атомов. Согласно законам статистической физики, во всякой системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, энергия распределяется равномерно по всем степеням свободы. Поскольку у электромагнитного поля число степеней свободы бесконечно велико, то отсюда следовал парадоксальный и не соответствующий экспериментам вывод, что система частиц (имеющая всегда конечное число степеней свободы) не может находиться в равновесии с электромагнитным полем. Вся энергия вещества должна перейти в излучение.



Рассмотрим более подробно эту проблему и ее решение М.Планком в 1900 г. Спектр теплового излучения, как известно, имеет вид непрерывной кривой с широким пиком (рис.1), где $\varepsilon_{\nu,T}$ - лучеизлучательная способность.

Этот пик соответствует частоте ν_p , которая пропорциональна абсолютной температуре ($\nu_p \sim T$); величина ν_p с ростом температуры сдвигается в

сторону более коротких волн. Кроме того,

$$\varepsilon_T = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\nu,T} d\nu = \sigma T^4, \quad (1)$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} (\text{К})^{-4}$; ε_T - интегральная излучательная способность.

Формула (1) представляет собой закон Стефана.

Рассмотрим излучение в полости нагретого резервуара и введем спектральную плотность энергии $u(\nu)$:

$$u(\nu) = \frac{4}{c} \varepsilon_{\nu, T}. \quad (2)$$

Проанализируем поведение вещества, с которым излучение находится в равновесии. Как предположил М.Планк, электроны атомов в стенке резервуара

являются гармоническими осцилляторами с частотой $\nu = \left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$. Осцилляторы имеют различные частоты и каждый из них находится в равновесии с электромагнитным излучением. Очевидно, что средняя энергия осциллятора $\overline{E_{\nu}}$ должна быть пропорциональна спектральной плотности энергии $u(\nu)$. Действительно, соответствующие оценки показывают, что

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \overline{E_{\nu}}, \quad (3)$$

где c - скорость света.

Величину $\overline{E_{\nu}}$ можно получить исходя из распределения Больцмана:

$$\overline{E_{\nu}} = \frac{\int E_{\nu} e^{-\frac{E_{\nu}}{k_0 T}} d\nu_x d\nu_y d\nu_z dx dy dz}{\int e^{-\frac{E_{\nu}}{k_0 T}} d\nu_x d\nu_y d\nu_z dx dy dz}. \quad (4)$$

Полную энергию E_{ν} осциллятора представим следующим образом:

$$E_{\nu} = \frac{m}{2}(\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2) + \frac{K}{2}(x^2 + y^2 + z^2). \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4) и произведя интегрирование, получим

$$\overline{E_{\nu}} = 3k_0 T. \quad (6)$$

Очевидно, что для одномерного осциллятора можно положить

$$\overline{E_{\nu}} = k_0 T. \quad (7)$$

Используя (7), формулу (3) перепишем как

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_0 T. \quad (8)$$

Это так называемый закон Рэлея – Джинса, который хорошо согласуется с законом Вина:

$$u(\nu) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (9)$$

При низких частотах (участок 0 - ν_a на рис.1) зависимость $\varepsilon_{\nu, T}$ хорошо согласуется с экспериментом. Однако при высоких частотах наблюдается различие в поведении экспериментальной и теоретической кривых $\varepsilon_{\nu, T}$. В экс-

перименте при определенной частоте ν_p значение $\varepsilon_{\nu,T}$ достигает максимума, а затем начинает уменьшаться, стремясь к нулю. Согласно же закону Рэля – Джинса (8) при $\nu \rightarrow \infty$ величина $\varepsilon_{\nu,T}$ становится бесконечной (бесконечен и интеграл (1)). Такая парадоксальная ситуация получила название ультрафиолетовой катастрофы. Для того чтобы построить теорию, соответствующую эксперименту, М.Планк в 1900 г. предложил идею о квантовании энергии осциллятора. Предполагалось, что гармонический осциллятор имеет энергетические уровни E_n :

$$E_n = n\varepsilon_0, \quad (10)$$

где $n=0, 1, 2, 3, \dots$; ε_0 - квант энергии;

$$\varepsilon_0 = h\nu.$$

Величина h впоследствии получила название постоянной Планка, $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (в физике чаще используется значение $\eta = h/2\pi$). В этом случае можно говорить, что при переходе осциллятора из состояния E_n в состояние E_{n-1} излучается квант электромагнитной энергии $h\nu$:

$$E_n - E_{n-1} = h\nu. \quad (11)$$

Среднюю энергию осциллятора теперь надо вычислять не путем интегрирования (см. формулу (4)), а беря сумму по всем состояниям. Как и прежде, вероятность данного энергетического состояния определяется множителем Больцмана $e^{-\frac{E_n}{k_0T}}$.

$$\overline{E_n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{k_0T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_0T}}}. \quad (12)$$

Подставляя (10) в (12), получим

$$\overline{E_n} = \overline{E_\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_0T}} - 1}. \quad (13)$$

С учетом выражения для средней энергии осциллятора (13) формула (3) переписывается следующим образом:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_0T}} - 1}. \quad (14)$$

Формула (14) представляет закон равновесного теплового излучения Планка.

При низких температурах, когда $h\nu \ll k_0T$, величину $e^{\frac{h\nu}{k_0T}}$ можно разложить в ряд Маклорена:

$$e^{\frac{h\nu}{k_0T}} = 1 + \frac{h\nu}{k_0T} + \dots \quad (15)$$

Подставляя (15) в (14), получим закон Рэлея – Джинса:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_0T. \quad (16)$$

При больших частотах, когда $h\nu \gg k_0T$, единицей в знаменателе формулы (14) можно пренебречь и спектральная плотность энергии $u(\nu)$ при $\nu \rightarrow \infty$ будет стремиться к нулю (что хорошо согласуется с экспериментом):

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h\nu}{k_0T}}. \quad (17)$$

Максимум интенсивности лежит на частоте ν_p , для которой можно получить следующее соотношение:

$$h\nu_p = 5k_0T. \quad (18)$$

В лампе накаливания температура нити имеет значение около 2000 К. Из формулы (18) следует, что максимум интенсивности излучения в этом случае будет на длине волны $\lambda_p = 1,4$ мкм (область ИК-излучения). Это свидетельствует о малоэффективности таких источников света.

Введение М.Планком кванта энергии ε_0 , формирующего дискретные уровни энергии осциллятора, было революционным шагом в физике. «И я думаю, – писал впоследствии М.Планк, – что не слишком далеко захожу, утверждая, что этой гипотезой заложен фундамент для новой теории, которой суждено пролить новый свет на частности процессов в мире молекул». Не «частности процессов в мире молекул» осветила великая идея М.Планка - она дала людям совершенно новое видение устройства материального мира и явилась основой нового витка развития цивилизации на Земле.

Проблема интерпретации линейчатых спектров восходит к 1885 г., когда Бальмер показал, что длины волн λ известных в то время спектральных линий атомного водорода могут быть представлены формулой

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad n=3, 4, 5, \dots, \quad (19)$$

где B - некоторая постоянная.

Позднее Ридберг записал эту закономерность в следующем виде:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (20)$$

Обозначая через χ обратную длину волны $\frac{1}{\lambda}$, связанную с частотой ν через скорость света c , $\nu = c\chi$, получим соотношение

$$\chi = R' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (21)$$

или

$$\chi = \frac{R'}{2^2} - \frac{R'}{n^2}. \quad (22)$$

Ритцем было показано, что не только серия Бальмера, но и другие известные серии спектральных линий атомного водорода могут быть представлены общей формулой:

$$\chi = \frac{R'}{n'^2} - \frac{R'}{n^2} = T_{n'} - T_n, \quad (23)$$

$n - n' \geq 1$; T - называется термом. Эта формула записывается еще в следующем виде:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (24)$$

где ν - обыкновенная частота. R и R' называются постоянными Ридберга, $R = cR'$; $R = 3,288 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Серии образуются в соответствии с (23) следующим образом (табл.1):

Таблица 1

Серия	n'	n
Лаймана	1	2, 3, ...
Бальмера	2	3, 4, ...
Ритца - Пашена	3	4, 5, ...
Брэккета	4	5, 6, ...
Пфунда	5	6, 7, ...

Формула (24) выражает закон, называемый комбинационным принципом. Он находится в резком противоречии с основными положениями классической механики и электродинамики. Действительно, вращающийся вокруг ядра электрон, имея ускорение a , должен терять на излучение энергию ε , определяемую соотношением

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 c^3} a^2, \quad (25)$$

где e - заряд электрона; ε_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость (не путать с квантом энергии в формуле (10)). В результате таких потерь энергии он обязан за очень малое время упасть на ядро, чего на самом деле не наблюдается. Строгое решение этой проблемы было найдено в рамках квантовой теории на базе уравнения Шредингера.

XVIII и XIX в.в. были ознаменованы триумфальным развитием волновой теории света. Разнообразные явления интерференции и дифракции могли быть объяснены только на основе волнового подхода и гипотеза Ньютона (который «гипотез не измышлял») о корпускулярной природе света была надолго забыта. И только в 1905 г. для объяснения явления фотоэффекта пришлось вновь обратиться к ньютоновской идее. Как известно, фотоэффект (внешний) заключается в испускании металлами электронов при воздействии света, падающего на поверхность. Наблюдающиеся закономерности этого физическое явления в принципе не могут быть объяснены с точки зрения волновой теории света. При составлении закона сохранения энергии для фотоэффекта А. Эйнштейн предположил, что свет поглощается и излучается квантами $\eta\omega$. При этом смысл квантовой теории света состоит не в том, что распространяющийся световой поток надо рассматривать как рой частиц, каждая из которых имеет энергию $\eta\omega$ и импульс $\eta k \left(k = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$, а в том, что обмен энергией и импульсом между веществом и светом является процессом генерации и поглощения квантов света. В случае фотоэффекта энергия поглощенного металлом кванта света $\eta\omega$ идет на преодоление работы выхода A данного металла и сообщает электрону кинетическую энергию $\frac{mv^2}{2}$,

$$\eta\omega = A + \frac{mv^2}{2}. \quad (26)$$

В 1922 г. А.Комптон, рассматривая рассеяние рентгеновского излучения на электронах, для интерпретации результатов эксперимента предположил, что квант излучения рассеивается на электроне целиком, как в случае столкновения двух бильярдных шаров. Рассеяние рентгеновских лучей осуществляли в веществах, где электроны слабо связаны с ядром (парафин, графит). В этом случае при большой энергии кванта рентгеновского излучения по крайней мере для внешних электронов их энергией можно пренебречь и рассматривать как свободные покоящиеся частицы.

Для такой системы можно записать:

$$\vec{p}_\gamma + \vec{p}_e = \vec{p}'_\gamma + \vec{p}'_e; \quad (27)$$

$$E_\gamma + E_e = E'_\gamma + E'_e, \quad (28)$$

где \vec{p}_γ , \vec{p}_e - соответственно импульсы кванта излучения и электрона; E_γ , E_e - соответствующие энергии. Величины без штрихов характеризуют систему до столкновения, штрихованные импульсы и энергии – после столкновения.

Решая совместно уравнения (27) и (28) с учетом релятивистских эффектов, А.Комптон получил, что при рассеянии рентгеновского излучения на электроне происходит изменение длины волны $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi\eta}{mc} \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad (29)$$

где Θ - угол между импульсом исходного и рассеянного кванта. Эти опыты являются прямым подтверждением наличия у кванта рентгеновского излучения импульса

$$\vec{p} = \eta \vec{k} = \frac{\hbar \nu}{c}.$$

Однако как совместить корпускулярные представления о свете с волновым характером его распространения, что особенно ярко проявляется при интерференции и дифракции? Так как волновой подход не позволяет описать корпускулярные свойства света, а описание движения фотона как частицы не может использоваться для рассмотрения интерференции и дифракции, то в фундамент новой теории необходимо положить качественно иные понятия и категории, на базе которых возможна непротиворечивая интерпретация результатов экспериментов. «И если эти понятия покажутся непривычными, а в некоторых случаях даже абсурдными, то это никоим образом не должно смущать нас. Главное, чтобы предсказания теории совпадали с экспериментом. Ведь не смущает же нас такое понятие, как плотность населения в стране, равная, например, 29,3 человека на квадратный километр. Мы не сможем вразумительно объяснить, что такое 29,3 человека, находящиеся на этом квадратном километре, так как физического смысла эта величина не имеет. Но главное то, что величина 29,3, умноженная на площадь всей территории, позволяет получить количество людей, проживающих в этой стране, что имеет вполне определенный физический смысл» (Р.Фейнман). И таких примеров можно привести достаточно много.

Корпускулярно-волновая природа света была не единственным сюрпризом, который природа преподнесла человеку. Еще более серьезная проблема обозначилась при описании движения микрочастиц. Понятие частицы считалось незыблемым и потому проблемы с описанием их движения оказались более чем странными. Движение частиц и их систем в классической физике, как известно, описывается законом Ньютона:

$$\sum_i \vec{F}_i = m \vec{a}, \quad (30)$$

где \vec{F}_i - силы, действующие на тело; \vec{a} - ускорение, $\vec{a} = \frac{d^2 \vec{S}}{dt^2}$.

Решая это дифференциальное уравнение, мы получим, в частности, траекторию движения частицы, то есть последовательность точек, проходимых при движении. Однако такой подход оказался не универсальным и эксперименты показывают, что при уменьшении размеров движущейся частицы ей нельзя приписать определенное положение в пространстве. Рассмотрим в связи с этим движение микрочастиц через две близко расположенные щели в экране и проанализируем их дальнейшее поведение (рис.2).

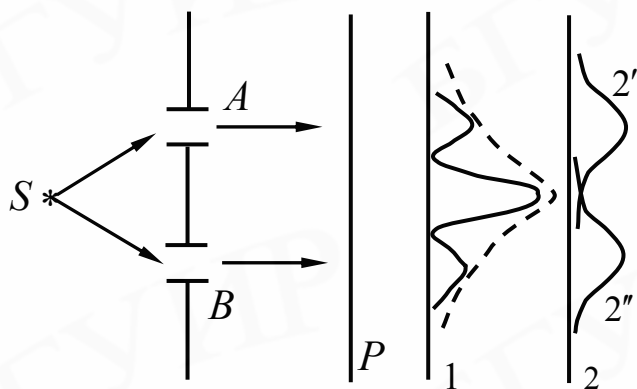


Рис.2

же время - щель B ($2'$ - закрыта щель B , $2''$ - закрыта щель A).

Уменьшая должным образом интенсивность источника, можно убедиться, что дифракционные полосы образуются в результате последовательных ударов отдельных частиц, каждая из которых поглощается в определенной точке пластинки P . Кроме того, оказывается, что уменьшение интенсивности источника не изменяет характера дифракционной картины, поэтому исключается влияние частицы, проходящей через одну щель, на частицу, проходящую через вторую щель.

Если бы частицы представляли собой движущиеся точки, каждая из которых должна пройти либо через щель A , либо через щель B (но не через обе щели сразу), то тогда дифракционная картина, возникающая при прохождении равного числа частиц через каждую из щелей, не зависела бы от того, открыта или закрыта в это время другая щель. Следовательно, когда открыты обе щели, мы можем исключить возможность того, что частица, проходя сквозь экран, обладает определенным положением (либо A , либо B). С другой стороны, очевидно, что каждая частица попадает в определенную точку пластинки P . Таким образом, мы можем лишь заключить, что частица не имеет определенного положения, за исключением тех мест, где расположены экспериментальные устройства, предназначенные для ее определения. Отсюда следует, что прохождение частицы сквозь щели A и B экрана есть волновой процесс. В этой связи мы не в состоянии даже предсказать, через какую именно щель проходит данная частица, так как в месте расположения экрана она не имеет определенного положения. Конечно, если передвинуть пластинку непосредственно к экрану, то можно экспериментально убедиться в том, что данная частица прошла через эту, а не через другую щель. Однако это изменит наше экспериментальное устройство и воспрепятствует наблюдению дифракционных полос, о которых говорилось выше.

Такое поведение микрочастиц во всех тонкостях аналогично дифракции волн на щелях, и в связи с этим Луи де Бройль в 1923 г., основываясь на единстве природы в микромире, предложил рассматривать движущуюся микрочастицу как некую волну ψ , распространяющуюся в пространстве и ведущую себя в соответствии с таким (волновым) статусом.

Пусть, например, электроны испускаются источником S и после прохождения двух, имеющихся в экране щелей A и B , поглощаются фотопластинкой P . Было обнаружено, что в результате поглощения большого числа частиц, на пластинке P возникает дифракционная картина 1, совершенно не похожая на картину 2, которая возникает на фотопластинке, когда сначала закрывают щель A , а затем на то

$$\psi(x, t) = Ce^{i(\omega t - kx)}, \quad (31)$$

где C - некоторая комплексная постоянная.

$$\omega = \frac{E}{\eta}; \quad k = \frac{p}{\eta} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (32)$$

где ω - частота волны де Бройля; k - волновое число; E - энергия частицы; p - ее импульс; λ - длина волны де Бройля.

Формулы (32) представляют собой связь между волновыми (ω, k) и корпускулярными (E, p) характеристиками частицы.

Революционная гипотеза де Бройля в скором времени (1927 г.) была блестяще подтверждена в многочисленных экспериментах по дифракции микрочастиц (электронов, атомов, молекул) Дэвиссоном, Джермером, Тартаковским, Томсоном, Штерном, Эстерманом и др. Однако проблема корпускулярно-волнового дуализма оказалась весьма необычной для традиционного восприятия.

Для выяснения более глубоких закономерностей волновой природы микрочастиц А.Д.Суханов предлагает провести более подробное сопоставление опытов по дифракции с одиночными электронами и с потоком «одинаковых» электронов. «До сих пор мы сравнивали лишь вероятности прохождения одиночных электронов через различные щели в целом, по существу не вдаваясь в детали их распределения по экрану. Этого оказалось достаточно, чтобы убедиться в том, то способностью к интерференции обладает даже одиночный электрон. Вместе с тем, очевидно, что сам по себе одиночный электрон не в состоянии дать на экране целостную дифракционную картину, ибо, согласно принципу атомизма, он всегда регистрируется локально (в одном счетчике). Однако при длительном наблюдении обнаруживается полное соответствие между распределением вероятностей попадания на экран одиночных электронов и распределением чисел попавших на экран электронов в потоке «одинаковых» электронов. Подобное соответствие, разумеется, не случайно. Здесь заключена глубокая физическая идея, которую мы раньше не подчеркивали. Волновыми свойствами обладает каждый электрон, но эти свойства потому и носят вероятностный характер, что они отражают его принадлежность к совокупности (ансамблю) «одинаковых» электронов». Поэтому для более наглядного проявления волновых свойств одиночного электрона необходимо проводить наблюдения над всем ансамблем. Тем самым волны де Бройля одновременно являются характеристикой и одиночного электрона, и ансамбля «одинаковых» электронов. В опытах по дифракции наша уверенность в «одинаковости» всех одиночных электронов была основана на том, что эти электроны специально отбирались или «приготавливались» к измерению. Практически это делалось с помощью макроскопического устройства, выделявшего электроны с одинаковыми физическими характеристиками (E и \hbar). После такого отбора каждый одиночный электрон способен проявить на опыте лишь те свойства, которыми он потенциально обладает как член определенным образом приготовленного ансамбля «одинаковых» электронов».

Задачей номер один теперь стало создание физико-математического формализма, с помощью которого оказалось бы возможным описание столь необычного поведения микрочастиц. Нам нужно вывести уравнение, «зарядив» в которое начальные и граничные условия для волновой функции $\psi(\vec{r}, t)$, мы могли бы получить развитие физического состояния микрообъекта в пространстве и времени.

2. Уравнение Шредингера

Рассмотрим ансамбль, состоящий из N частиц, и для его описания введем конфигурационное $3N$ -мерное пространство. В таком пространстве состояние всего ансамбля будет представлено изображающей точкой. Вероятность dW изображающей точки быть в элементе dV $3N$ -мерного объема будет определяться формулой

$$dW(\vec{r}, t) = w(\vec{r}, t)dV, \quad (33)$$

где w - плотность вероятности. Здесь $\vec{r} = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ - $3N$ -мерный вектор.

Эволюция такой системы описывается уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial w(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla_j^{\vec{r}} j^j(\vec{r}, t) = 0, \quad (34)$$

где j^j - плотность потока точек.

$$j^j(\vec{r}, t) = w(\vec{r}, t)\vec{v}, \quad (35)$$

здесь \vec{v} - $3N$ -мерная скорость.

$$\vec{v} = \left\{ \frac{dr_1}{dt}, \frac{dr_2}{dt}, \dots, \frac{dr_N}{dt} \right\}.$$

В рамках данного формализма перейдем к описанию движения одной частицы ($N = 1$) в трехмерном декартовом пространстве. Так как величина w характеризует интенсивность числа частиц, то представляет интерес определить амплитуду ψ частиц, описывающую их распространение, и соответствующее уравнение, определяющее пространственно-временную эволюцию ψ .

Здесь мы проводим аналогию с электромагнитным полем интенсивностью \mathfrak{S} , которую можно представить через напряженность \vec{E} этого поля ($\mathfrak{S} \sim \vec{E} \cdot \vec{E}^*$). Как известно, эволюция \vec{E} описывается волновым уравнением

$$\frac{\partial^2 E(\vec{r}, t)}{\partial t^2} - v_s^2 \Delta E(\vec{r}, t) = 0, \quad (36)$$

где v_s - скорость электромагнитной волны в среде; Δ - оператор Лапласа,

са, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Уравнение (36) описывает распространение

электромагнитных волн в свободном пространстве без источников.

В соответствии с этим представим w следующим образом:

$$w = \psi \cdot \psi^*, \quad (37)$$

где * - означает комплексное сопряжение.

Попытаемся теперь определить уравнение для ψ , аналогичное уравнению (36), которое описывает эволюцию \vec{E} в пространстве и времени.

Представим скорость \vec{v} в следующем виде:

$$\vec{v} = A \vec{\nabla} \ln \frac{\psi}{\psi^*} = A \left(\frac{\vec{\nabla} \psi}{\psi} - \frac{\vec{\nabla} \psi^*}{\psi^*} \right), \quad (38)$$

где $\vec{\nabla} = \vec{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_3 \frac{\partial}{\partial z}$; \vec{e}_i - орты системы координат.

С учетом (38) плотность потока \vec{j} (35) можно записать

$$\vec{j} = w \vec{v} = A (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*). \quad (39)$$

Подставляя (39) в (34), получим

$$\frac{\frac{\partial \psi}{\partial t} + A \Delta \psi}{\frac{\partial \psi^*}{\partial t} - A \Delta \psi^*} = - \frac{\psi}{\psi^*}. \quad (40)$$

Для амплитуды ψ из соотношения (40) получим следующее выражение:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + A \Delta \psi + \Phi \psi = 0, \quad (41)$$

где величины A и Φ предстоит определить из независимых условий.

Величина w , как указывалось выше, характеризует плотность вероятности обнаружить частицу в данной точке пространства. Причем для случая $N = 1$ следует предположить, что w распределена по определенному объему и в описательном отношении частица как бы «размазана» по пространству. В этой связи траектория как таковая отсутствует.

Таким образом, возможны два способа описания движения частиц: с помощью уравнения (30) и уравнения (41), каждое из которых наиболее адекватно в зависимости от определенных условий. Взаимоотношения между этими двумя подходами аналогичны взаимосвязи между геометрической и волновой оптикой при описании распространения света.

В волновой оптике электромагнитное поле описывается векторами напряженностей электрического и магнитного полей, которые можно определить из уравнений Максвелла. В геометрической оптике предполагается, что свет распространяется по строго определенным траекториям. Переход от волновой оптики к геометрической осуществляется в пределе $\lambda \rightarrow 0$. В нашем случае это соответствует движению частицы по траектории. А используя выражение

для волны де Бройля $\left(\lambda = \frac{h}{p} \right)$, можно говорить, что переход к классическому

движению по траектории происходит также при условии $\lambda \rightarrow 0$, когда возрас-

тает импульс \hbar частицы и соответственно ее кинетическая энергия $\frac{p^2}{2m}$. Очевидно, что в такой ситуации (при возрастании импульса) траектория «вырисовывается» все более четко.

Рассмотрим теперь, как в электродинамике осуществляется переход от волновой к геометрической оптике. Амплитуду электрического поля в волне возьмем в виде $E = E_0 e^{i\varphi}$. Переход к геометрической оптике в рамках такого формализма, как уже указывалось выше, связан с переходом к малым длинам волн. Это, в свою очередь, соответствует большой величине фазы φ . В геометрической оптике распространение света осуществляется в соответствии с принципом Ферма, когда разность фаз в начальной и конечной точке минимальна. Движение же частиц в механике подчиняется принципу наименьшего действия, когда реальной траекторией тела является та, вдоль которой величина действия S является минимальной:

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt, \quad (42)$$

где L - функция Лагранжа; $L = T - U$; T - кинетическая энергия; U - потенциальная энергия частицы. L является функцией обобщенных координат q , скоростей \dot{q} и времени t .

Если в моменты времени t_1 и t_2 система имеет определенные положения, характеризующиеся соответствующим набором $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$, то истинное движение между указанными ее положениями будет таким, что величина S примет минимальное для данных условий значение. Изменение действия для механической системы при ее смещении во времени определяет полную энергию $H = T + U$ (H - функция Гамильтона).

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H. \quad (43)$$

Таким образом, можно предположить, что фаза φ волны, характеризующей распространение частицы, должна быть пропорциональна действию S . Но так как φ является безразмерной величиной, а квант действия равен η , то можно записать:

$$\psi = c_1 e^{i \frac{S}{\eta}}. \quad (44)$$

Это волновая функция квазиклассической физической системы. Она «работает» в рамках действия принципа соответствия, утверждающего совпадение результатов классического и квантового описаний в определенных областях перекрытия. Следует отметить также, что переход от волнового описания к классическому может быть формально представлен как случай «движения» плотности вероятности w по законам классической механики со скоростью \dot{q} в каждой точке (см. уравнение (34)).

С учетом всего вышесказанного для определения величин A и Φ (41), подставим в уравнение выражение для ψ (44). При условии малости величины $|i\eta\Delta S|$, что означает начало «вырисовывания» классической траектории, когда кинетическая энергия частицы велика, а изменения импульса малы, получим следующие выражения:

$$A = -\frac{i\eta}{2m}; \quad \Phi = \frac{i}{\eta}U. \quad (45)$$

С учетом (45) уравнение для амплитуды вероятности ψ запишется следующим образом:

$$i\eta \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\eta^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (46)$$

Такое уравнение в 1926 г. ввел Э.Шредингер и оно с тех пор носит его имя.

В этом уравнении волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ (или амплитуда вероятности, или вектор состояния, или ψ - функция – с этими названиями она встречается в литературе) сама по себе физического смысла не имеет. Статистическому толкованию подлежит лишь квадрат ее модуля (см. формулу (37)). Это плотность вероятности обнаружить частицу в данной точке пространства. Такой статус ψ накладывает на нее свойства конечности, непрерывности и однозначности. Но самым важным является то, что, характеризуя физическое состояние микроскопической системы (ее энергию, импульс, момент импульса, спин частицы), волновая функция в описательном отношении представляет нам саму систему как объект исследования.

«Вывод» уравнения Шредингера, приведенный в данном разделе, не предполагает волнового поведения отдельной микрочастицы, а поэтому и не является собственно выводом. Это только иллюстрация другого способа описания движения частиц, в котором используются волновые представления, «работающие», в частности, в электродинамике.

Уравнение Шредингера можно представить следующим образом:

$$i\eta \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t), \quad (47)$$

где \hat{H} - оператор полной энергии или оператор Гамильтона:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\eta^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}, t). \quad (48)$$

Из уравнения (47) следует, что действие оператора \hat{H} на волновую функцию приводит к ее изменению во времени и поэтому можно записать

$$\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \quad (49)$$

Оператор \hat{H} есть оператор сдвига во времени.

О сущности операторов как математических объектов и их свойствах будет рассказано ниже.

Если оператор Гамильтона не зависит от времени, то закономерности движения атомных частиц могут быть получены из решения стационарного уравнения Шредингера. Для этого перепишем уравнение (47) для одномерного случая:

$$i\eta \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x)\psi(x,t). \quad (50)$$

При этом возможно разделение переменных у волновой функции $\psi(x,t)$:

$$\psi(x,t) = \psi(x)f(t). \quad (51)$$

Подставляя (51) в (50), получим:

$$i\eta \frac{df(x,t)}{dt} = Ef(t); \quad (52)$$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (53)$$

Уравнение (53) есть уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона и называется стационарным уравнением Шредингера. Если обозначить собственные функции через $\psi_n(x)$, а собственные значения через E_n , то выражение для волновой функции $\psi_n(x,t)$ с учетом решения уравнения (52) будет иметь вид

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-i\frac{E_n t}{\eta}}. \quad (54)$$

Таким образом, состояния с определенным значением энергии E_n гармонически зависят от времени с частотой $\omega_n = \frac{E_n}{\eta}$. Такие состояния называются стационарными. Ниже будет показано, что эти состояния («чистые» состояния) описываются ортогональными собственными функциями оператора \hat{H} , по которым (как по ортам системы координат) можно разложить любое (произвольное «смешанное») состояние системы.

Так как уравнение (50) линейно, то его общее решение может быть представлено как суперпозиция стационарных состояний:

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t}{\eta}}, \quad (55)$$

где амплитуду c_n определяют через начальную функцию $\psi(x,0)$:

$$c_n = \int \psi(x,0)\psi_n^*(x)dx. \quad (56)$$

Стационарные состояния определим как такие состояния, в которых вероятность положения частицы ($\psi^* \psi$) и ток вероятности

$j = -\frac{i\eta}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$ не зависят от времени (хотя сама амплитуда вероятности (54) от времени зависит гармонически). В качестве физического примера стационарного состояния системы возьмем два состояния молекулы аммиака CH_4 , изображенные на рис.3.

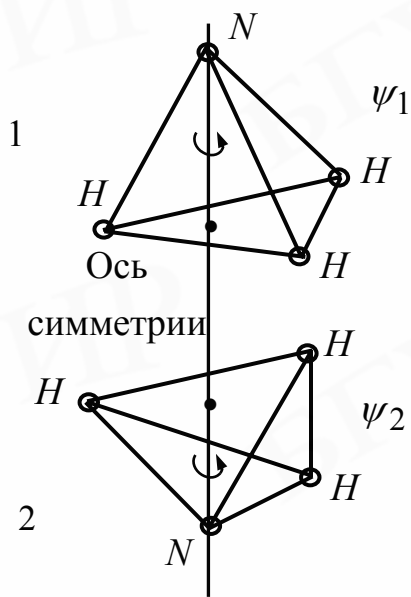


Рис.3

Состояние 1, когда молекула азота вверх, описывается волновой функцией ψ_1 и представляет собой первое стационарное состояние. Состояние 2, когда молекула азота вниз, соответственно описывается волновой функцией ψ_2 и представляет собой второе стационарное состояние. Произвольное состояние молекулы ψ может быть представлено в базисе состояний ψ_1 и ψ_2 как

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \quad (57)$$

где c_1 и c_2 - в общем комплексные, зависящие от времени множители и, как будет показано ниже, характеризующие вероятность каждого из состояний. Из

(57) следует, что произвольное физическое состояние микросистемы ψ может быть представлено суперпозицией стационарных состояний ψ_1 и ψ_2 с весовыми множителями c_1 и c_2 .

Обратимся еще раз к аналогиям из волновой оптики. Стационарное уравнение Шредингера можно переписать следующим образом:

$$\Delta\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(x) = 0. \quad (58)$$

Интересно, что распространение электромагнитной волны $f = A(x)e^{-i\omega t}$ в среде с коэффициентом преломления n описывается совершенно аналогичным уравнением:

$$\Delta A(x) + k^2 A(x) = 0, \quad (59)$$

где $k = nk_0$; k_0 - волновое число электромагнитной волны в вакууме;

$n = \frac{k}{k_0} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$. Сравнивая (58) и (59), можно говорить, что уравнение Шредингера описывает распространение амплитуды вероятностей $\psi(\mathbf{r}, t)$ в среде с

коэффициентом преломления $n = \sqrt{\frac{E - U}{E}}$. «Преломляющие свойства среды»

определяются потенциальной энергией поля $U(x)$.

На сегодняшний день квантовая механика далеко отошла от той «сырой» формы, которая имела место в 20–30-х годах XX столетия. Она представляет собой строго формализованную систему, базирующуюся на вышеприведенных положениях. Тем не менее, квантовая механика полностью сохранила схему классической физики с ее понятиями состояния и динамических переменных, придав им, однако, качественно новый смысл.

3. Математические основания квантовой механики

Предмет квантовой механики как теории состоит, в частности, в предсказании результатов физических измерений, которые производятся над микроскопическими системами. В этом смысле сами измерения можно рассматривать как некие операции, производимые над физическими объектами с целью получения информации об их состоянии. В эксперименте процедура получения информации о физическом состоянии объекта заключается в действии измерительного прибора на исследуемую систему. В описательном подходе квантовой механики этот же процесс представляется действием соответствующего оператора \hat{F} на волновую функцию $\psi(\mathcal{R}, t)$, представляющую объект и характеризующую его физическое состояние. Таким образом, прибору в эксперименте соответствует оператор в теории, а физическому объекту соответственно функция (или вектор) состояния $\psi(\mathcal{R}, t)$. На рис.4 представлена схема такого соответствия.

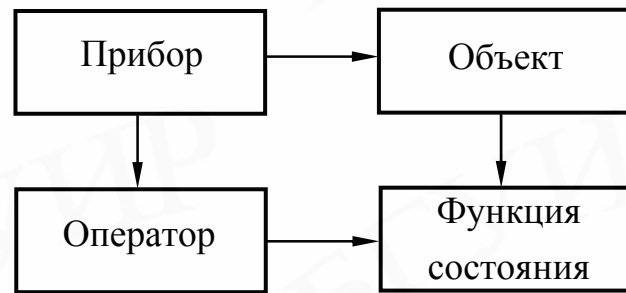


Рис.4

Результатом воздействия оператора \hat{F} на волновую функцию $\psi(\mathcal{R}, t)$ будут собственные значения F этого оператора, полученные при решении уравнения на собственные функции и собственные значения:

$$\hat{F}\psi(\mathcal{R}, t) = F\psi(\mathcal{R}, t). \quad (60)$$

Определение значений полной энергии E микросистемы мы уже видели на примере стационарного уравнения Шредингера (53), которое по сути является уравнением на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии H (оператор Гамильтона или гамильтониан).

Схема, приведенная на рис.4, является всего лишь наглядной иллюстрацией необходимости привлечения в теоретическую структуру квантовой механики таких математических объектов, как операторы и, конечно же, не отражает глубокого физического смысла, заложенного в их сущности.

Так как измерение различных физических величин, характеризующих атомные системы, осуществляется различными приборами (зачастую не совместимыми между собой), то в описательном отношении каждой физической величине в квантовой механике сопоставляется свой, изображающий ее оператор. И теперь теоретическое определение нужной физической величины осуществляется по известной процедуре получения собственных значений этого оператора из уравнения на собственные функции и собственные значения.

3.1. Многомерные линейные пространства операторов

Линейное пространство определяется как совокупность математических объектов $\psi, \varphi, \eta, \chi, \dots$, называемых векторами и подчиняющихся следующим условиям:

- суммой двух векторов ψ и φ называется вектор η , принадлежащий этому множеству, что обозначается как $\psi + \varphi = \eta$;

- произведением комплексного числа α на вектор φ называется вектор ψ этого же множества, что обозначается как $\psi = \alpha\varphi$;

- для любых векторов $\psi + \varphi = \varphi + \psi$;

- существует нулевой вектор 0 , такой что $\psi + 0 = \psi$;

- для каждого вектора ψ существует противоположный вектор $(-\psi)$, такой что:

$$\psi + (-\psi) = 0;$$

- $1 \cdot \psi = \psi$; $\alpha(\beta\psi) = \alpha\beta\psi$; $\alpha(\varphi + \psi) = \alpha\varphi + \alpha\psi$;

- векторы $\psi, \varphi, \dots, \chi$ называются линейно независимыми, если равенство

$$\alpha\psi + \beta\varphi + \dots + \gamma\chi = 0 \quad (61)$$

справедливо только тогда, когда все числа $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ равны нулю;

- скалярное произведение векторов трехмерного декартова пространства, определяется как

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos(\angle \vec{a}, \vec{b});$$

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) = (\vec{b} \cdot \vec{a}); \quad (62)$$

$$(\vec{a} \cdot \vec{a}) \geq 0; (\vec{a}, \beta\vec{b} + \gamma\vec{c}) = \beta(\vec{a} \cdot \vec{b}) + \gamma(\vec{a} \cdot \vec{c});$$

$$(\vec{a} \cdot \vec{a}) = 0 \text{ только в случае } \vec{a} = 0;$$

- в n -мерном пространстве векторов

$$(\varphi \cdot \psi) = \varphi_1^* \psi_1 + \varphi_2^* \psi_2 + \dots + \varphi_n^* \psi_n = \sum_{i=1}^n \varphi_i^* \psi_i; \quad (63)$$

- в системе вещественных функций $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x), \dots$ при условии, что интеграл от этих функций в конечном или бесконечном интервале $a < x < b$, а также интеграл от их квадрата существуют, скалярное произведение определяется как

$$(f_m, f_n) = \int f_n(x) f_m(x) dx. \quad (64)$$

Скалярное произведение определяется для введения в линейное пространство метрических соотношений.

В квантовой механике, как правило, используются бесконечномерные пространства, а именно такие, которые являются обобщением n -мерного

евклидова пространства для бесконечномерного случая ($n = \infty$). Такие пространства называются пространствами Гильберта.

Пространство Гильберта задано при условии выполнения следующих требований:

- пространство векторов $\psi, \varphi, \eta, \dots$ линейно в соответствии с введенными выше положениями;
- пространство бесконечномерно ($n \rightarrow \infty$);
- в пространстве определено скалярное произведение

$$(\varphi \cdot \psi) = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i^* \psi_i, \quad (65)$$

если φ, ψ, \dots - бесконечное множество комплексных чисел $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots\}$; для множества комплексных функций, квадратично интегрируемых на всем интервале изменения переменной

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) \psi(x) dx, \quad (66)$$

причем

$$(\varphi, \alpha\psi + \beta\eta) = \alpha(\varphi\psi) + \beta(\varphi\eta),$$

$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$ - свойство эрмитовости.

3.2. Линейные самосопряженные операторы

Оператор \hat{F} представляет собой правило, согласно которому каждому вектору данного пространства ψ ставится в соответствие вектор φ этого же пространства ($\hat{F}\psi = \varphi$). При действии оператора \hat{F} на функцию ψ иногда получается ситуация, когда

$$\hat{F}\psi = F\psi, \quad (67)$$

где F - какое-то число. Если при этом функция ψ удовлетворяет условиям конечности, однозначности и непрерывности, а также квадратично интегрируема

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty, \quad (68)$$

то ψ называется собственной функцией оператора \hat{F} , а F - его собственным значением, соответствующим собственной функции ψ . Если при выполнении соотношения (67) и условия конечности, непрерывности и однозначности ψ

тем не менее условие квадратичной интегрируемости (68) не выполняется, то ψ называется обобщенной собственной функцией оператора \hat{F} , а F - точкой непрерывного сплошного спектра этого оператора.

В квантовой механике уравнения на собственные функции и собственные значения – это, как правило, дифференциальные уравнения. Решения этих уравнений существуют лишь при избранных значениях параметра F и образуют дискретную совокупность чисел (дискретный спектр собственных значений). Однако встречаются ситуации, когда спектр собственных значений непрерывен. Это будет показано ниже на конкретных примерах. Задачи о нахождении спектров операторов энергии, импульса, момента импульса, проекций момента импульса, спина частицы образуют фундамент квантовой механики.

В квантовой механике применяются линейные, самосопряженные (или эрмитовы) операторы. Операторы, удовлетворяющие требованию

$$\hat{F}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\hat{F}\psi_1) + c_2(\hat{F}\psi_2), \quad (69)$$

называются линейными.

Суммой операторов \hat{F} и \hat{S} называют оператор $\hat{P} = \hat{F} + \hat{S}$, который каждой функции состояния (вектор состояния) ставит в соответствие функцию $\hat{F}\psi + \hat{S}\psi$.

Произведением операторов \hat{F} и \hat{S} называется оператор $\hat{R} = \hat{F}\hat{S}$, удовлетворяющий равенству

$$\hat{R}\psi = \hat{F}(\hat{S}\psi). \quad (70)$$

Следует отметить, что в общем случае произведение операторов некоммутативно:

$$\hat{F}\hat{S} \neq \hat{S}\hat{F}. \quad (71)$$

Оператор $\hat{K} = \hat{F}\hat{S} - \hat{S}\hat{F}$ называется коммутатором этих операторов.

Закон линейности (69) отражает фундаментальный принцип физики - принцип суперпозиции: «при сложении внешних воздействий их результаты ТАКЖЕ складываются».

Для любого линейного оператора \hat{F} можно построить сопряженный с ним оператор \hat{F}^+ по следующей формуле:

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F}^+ \psi)^* \varphi dX, \quad (72)$$

$dX = dx_1 dx_2 \dots$ - элементарный объем пространства; звездочкой, как обычно, обозначены комплексно-сопряженные величины.

В том случае, когда оператор, сопряженный с данным, совпадает с ним, он называется самосопряженным или эрмитовым (по имени французского математика Ш.Эрмита).

С учетом такого требования выражение (72) переписется следующим образом:

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi dX = \int (\hat{F}\psi)^* \varphi dX. \quad (73)$$

Важным свойством эрмитовых операторов является тот факт, что их собственные значения являются действительными числами. Это крайне важно, так как энергия, импульс, момент импульса, спин частицы должны выражаться действительными числами, будучи собственными значениями соответствующих операторов. Кроме того, фундаментальным свойством линейных самосопряженных операторов является то, что их собственные функции взаимно ортогональны. Это значит, что скалярное произведение двух функций $f_m(x)$ и $f_n(x)$ (64) удовлетворяет следующему равенству:

$$(f_m(x)f_n(x)) = 0 \quad \text{при } m \neq n. \quad (74)$$

Если кроме этого выполняется еще и равенство

$$(f_n(x)f_n(x)) = 1, \quad (75)$$

то такие функции называются ортонормированными (условие (75) есть условие нормировки).

Случается так, что одному и тому же собственному значению оператора F соответствует несколько собственных функций. Такая ситуация называется вырождением. Собственные функции в этом случае, строго говоря, не будут ортогональными.

Исходя из рассмотренных свойств собственных функций линейных самосопряженных операторов можно сформулировать важнейшее положение квантовой механики: если спектр оператора дискретный, то по его собственным функциям ψ_n можно разложить любую другую функцию состояния, которая удовлетворяет условиям интегрируемости как сама, так и ее квадрат.

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x) + \dots + c_n\psi_n(x). \quad (76)$$

Выше приводился физический пример молекулы аммиака, когда любое ее произвольное состояние можно разложить по двум базисным ψ_1 и ψ_2 . При этом

$$c_n = \int \psi_n^* \psi dX. \quad (77)$$

В случае непрерывного спектра суммирование в (76) заменяется интегрированием.

Возьмем частный случай волновой функции ψ в уравнении (53) как собственной функции оператора полной энергии \hat{H} , где совокупность собственных значений E представляет собой энергетический спектр системы. С учетом вышеприведенных рассуждений сформулируем ее основные качества:

- волновая функция $\psi(\vec{r}, t)$ есть вектор состояния, характеризующий физические параметры системы (энергию, импульс, момент импульса, спин);
- волновая функция должна быть конечной, непрерывной, однозначной;
- квадрат модуля волновой функции $\psi^* \psi = w$ - есть плотность вероятности обнаружить частицу в определенном месте пространства;
- вероятность W обнаружить частицу в некотором конечном объеме v' определяется формулой

$$W(v') = \int_{v'} w(F) dx dy dz. \quad (78)$$

Если частица находится в пределах объема V , то интеграл по всему этому объему от w есть вероятность достоверного события.

$$\int_V w(F) dx dy dz = 1. \quad (79)$$

Формула (79) представляет собой условие нормировки волновой функции.

Если система в одном состоянии описывается функцией ψ_1 , а в другом состоянии волновой функцией ψ_2 , то физической реальностью обладает также состояние $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$. Это, как уже отмечалось выше, есть принцип суперпозиции. В классической и квантовой физике принцип суперпозиции имеет одинаковую форму, однако по содержанию здесь имеются весьма существенные отличия, на что особенно обращал внимание П. Дирак (об этом подробнее см. литературу, приведенную в конце).

Пусть система находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(x)$. В результате проведенного измерения механической величины F было обнаружено значение $F = F_n$. Какова вероятность (на единицу объема) $w(F_n)$ получить это значение? Используя принцип суперпозиции и разлагая $\psi(x)$ по ортогональным собственным функциям оператора F

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (80)$$

получим

$$w(F_n) = |c_n|^2. \quad (81)$$

В случае непрерывного спектра собственных значений суммирование в (80) заменяется интегрированием:

$$\psi(x) = \int c(F) \psi(x, F) dF, \quad (82)$$

но с тем же результатом

$$w(F) = |c(F)|^2. \quad (83)$$

Завершая тему о волновой функции как собственной функции линейного эрмитовского оператора (энергии, импульса, момента импульса, спина, проекции момента импульса) следует отметить ее важную роль в определении средних значений этих величин, которые (средние значения) измеряются экспериментальными приборами. В классической механике при измерении какой-либо величины мы получаем определенное число, характеризующее ее значение. Если состояние системы не меняется, мы при каждом измерении получаем одно и то же значение. «В квантовой механике, - пишет П. Дирак, - ... Законом природы является то, что если опыт повторять большое число раз, каждый результат будет получен в определенной доле от общего числа случаев, так что имеется определенная вероятность получения данного результата. Эту вероятность и будет вычислять теория». При этом предполагается, что система все это время находится в заданном состоянии. «Из этого следует, что динамиче-

ской переменной в квантовой механике, вообще говоря, нельзя приписать определенного значения, но всегда можно приписать определенную вероятность получения данного результата при измерении. А раз известна вероятность, то можно вычислить среднее значение конкретной физической величины». Соответствующие расчеты показывают, что если волновая функция нормирована к единице (см. условие (79)), то среднее значение \bar{F} любой физической величины, которой соответствует оператор \hat{F} , можно определить по формуле

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dX, \quad (84)$$

где X - совокупность переменных. Доказательство этого выражения приведено в цитируемой литературе.

Говоря об операторах, представляющих измеряемые физические величины, необходимо упомянуть об условиях, когда несколько механических величин могут иметь (а могут и не иметь) одновременно определенные значения. Как показывает соответствующий анализ, если операторы \hat{F} и \hat{L} имеют общие собственные функции, то коммутатор \hat{K} таких операторов равен нулю.

$$\hat{K} = \hat{F}\hat{L} - \hat{L}\hat{F} = 0. \quad (85)$$

В этом случае соответствующие динамические переменные имеют одновременно определенные значения. Максимальное число независимых одновременно измеренных наблюдаемых образуют совокупность, называемую полным набором наблюдаемых. Если имеет место противоположная ситуация, то есть $\hat{K} \neq 0$, то динамические переменные, изображаемые операторами, не могут быть одновременно измерены. Так, например, операторы координаты $\hat{x}(\hat{y}, \hat{z})$ и проекции импульса $\hat{p}_x(\hat{p}_y, \hat{p}_z)$ не коммутируют между собой, и поэтому либо одна из них имеет определенное значение и тогда другая будет неопределенной, либо обе одновременно имеют некоторую степень неопределенности. Эту степень неопределенности можно оценить из так называемого соотношения неопределенностей, установленного В.Гейзенбергом:

$$((\overline{\Delta x})^2)^{1/2} \cdot ((\overline{\Delta p_x})^2)^{1/2} \geq \frac{\eta}{2}; \quad (86)$$

$$((\overline{\Delta y})^2)^{1/2} \cdot ((\overline{\Delta p_y})^2)^{1/2} \geq \frac{\eta}{2}; \quad (87)$$

$$((\overline{\Delta z})^2)^{1/2} \cdot ((\overline{\Delta p_z})^2)^{1/2} \geq \frac{\eta}{2}. \quad (88)$$

Черта означает усреднение по совокупности измерений. Соотношение неопределенностей Гейзенберга определяет верхний предел точности, которого можно достигнуть, одновременно измеряя, например, координату x и импульс p . Этот принцип есть следствие использования в квантовой механике «старых» классических понятий.

4. Физико-математический формализм квантовой механики

В основе этого формализма лежит принцип суперпозиции, в рамках которого физическое состояние системы описывается такими математическими объектами, которые складываясь и умножаясь на комплексные числа, дают в итоге величины того же рода. С учетом всего вышерассмотренного материала этот принцип можно раскрыть в виде ряда фундаментальных положений, как формальную схему квантовой механики.

1. Физическое состояние квантовой системы описывается векторами состояний $\psi(F, t)$, заданными в пространстве Гильберта.

2. Для теоретической оценки значения физических величин в квантовой механике каждой динамической переменной ставится в соответствие линейный эрмитов оператор \hat{F} , действующий в пространстве векторов состояний, и составляется уравнение на собственные функции и собственные значения этого оператора:

$$\hat{F}\psi = F\psi. \quad (89)$$

3. Совокупность собственных значений оператора $\hat{F} : F_1, F_2, F_3, \dots$, полученных при решении уравнения (89), тождественно совокупности всех возможных результатов измерений механической величины F , изображенной оператором \hat{F} .

4. Среднее значение \bar{F} величины F , изображаемой оператором \hat{F} , определяется по формуле

$$\bar{F} = \int \psi^* \hat{F} \psi dX. \quad (90)$$

При этом вероятность получить при измерении определенное значение F квантовой системы, находящейся в состоянии ψ , оценивается как квадрат модуля соответствующей проекции вектора ψ на орт базиса собственных векторов оператора \hat{F} .

$$w = |c_n|^2; \quad (91)$$

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi dX.$$

5. Для оператора координаты x и импульса p существуют перестановочные соотношения:

$$\hat{x}_i \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{x}_i = i\eta \delta_{ij} I, \quad (92)$$

где i, j - означают компоненты операторов; I - единичный оператор. Из этого соотношения следует принцип неопределенности Гейзенберга.

6. Динамика любой квантово-механической системы, находящейся в состоянии, описываемом вектором $\psi(F, t)$, определяется так называемым динамическим постулатом квантовой механики:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + [\hat{H}, \hat{F}], \quad (93)$$

где $[\hat{H}, \hat{F}]$ - квантовые скобки Пуассона:

$$[\hat{H}, \hat{F}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}). \quad (94)$$

Введение квантовых скобок Пуассона позволяет описывать динамику квантово-механической системы совершенно аналогично классической физике, только для усредненных по большому числу измерений величин:

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx. \quad (95)$$

Если $\frac{d\bar{F}}{dt} = 0$, то данная динамическая переменная является интегралом движения, то есть сохраняется во времени.

В квантовой механике существует несколько способов введения зависимости от времени. В подходе Шредингера, например, от времени зависят векторы состояний (или волновые функции), операторы при этом считаются стационарными. Динамика векторов состояний описывается уравнением Шредингера. Можно построить теорию, в которой со временем меняются операторы, а векторы состояний постоянны. Этот подход предложил В.Гейзенберг. Существует также формализм, в рамках которого и операторы и векторы состояния зависят от времени. Это так называемая картина взаимодействия, предложенная П.Дираком.

Все три подхода физически эквивалентны и в зависимости от определенных условий используются при решении различных задач квантовой физики, когда в качестве базиса выбираются собственные векторы операторов либо координаты, либо импульса, либо полной энергии.

5. Операторы квантовой механики

Эволюция любой квантово-механической системы в пространстве и времени описывается координатой x , импульсом \hat{p} , моментом импульса \hat{L} и полной энергией E .

Если вектор состояния ψ - есть функция координаты, то оператор координаты \hat{x} есть сама переменная x :

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x). \quad (96)$$

Для такой же волновой функции оператор импульса может быть записан в следующей форме:

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla, \quad (97)$$

где $\nabla = \hat{e}_1 \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_2 \frac{\partial}{\partial y} + \hat{e}_3 \frac{\partial}{\partial z}$; \hat{e}_i - орты системы координат.

Пусть частица массой m движется вдоль оси x . Тогда $\hat{p} = \hat{p}_x$ и уравнение на собственные функции и собственные значения оператора импульса (97) можно записать как

$$\hat{p}_x \psi(x) = p_x \psi(x). \quad (98)$$

Исходя из явного вида оператора импульса, получим

$$\psi(x) = \frac{1}{(2\pi\eta)^{1/2}} \lambda^{i p_x / \eta}. \quad (99)$$

Очевидно, что свободное движение частицы (99) описывается плоской волной де Бройля.

Операторы момента импульса \hat{L} и его проекции определяются по формулам:

$$\hat{L} = [\hat{p} \times \hat{p}]; \quad (100)$$

$$\hat{L}_x = i\eta \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad (101)$$

$$\hat{L}_y = i\eta \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right); \quad (102)$$

$$\hat{L}_z = i\eta \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (103)$$

Для операторов проекций момента импульса \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z имеют место так называемые перестановочные соотношения:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\eta \hat{L}_z; \quad (104)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\eta \hat{L}_y; \quad (105)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\eta \hat{L}_x. \quad (106)$$

Из соотношений (104)-(106) следует, что операторы проекций момента импульса некоммумутативны между собой и поэтому не определяемы одновременно в эксперименте.

Оператор квадрата момента импульса выражается следующей формулой:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\eta^2 \left\{ \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right\}. \quad (107)$$

Многие объекты микромира имеют сферическую симметрию и их удобно описывать в сферической системе координат.

$$x = r \sin \Theta \cos \varphi; \quad y = r \sin \Theta \sin \varphi; \quad z = r \cos \Theta, \quad (108)$$

где Θ - угол между осью oz и радиусом-вектором \vec{r} ; φ - угол, отсчитываемый в плоскости XU от оси ox .

В сферической системе координат операторы проекций момента импульса имеют следующий вид:

$$\hat{L}_x = i\eta \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} + \operatorname{ctg} \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (109)$$

$$\hat{L}_y = -i\eta \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} - \operatorname{ctg} \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad (110)$$

$$\hat{L}_z = -i\eta \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (111)$$

Оператор квадрата момента импульса в этой системе запишется как

$$\hat{L}^2 = -\eta^2 \left[\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (112)$$

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi. \quad (113)$$

Используя явный вид оператора квадрата момента импульса (112), перепишем (113):

$$\frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{L^2}{\eta^2} \psi = 0. \quad (114)$$

С учетом условий конечности, непрерывности и однозначности собственная функция оператора \hat{L}^2 имеет следующий вид:

$$\psi_{\lambda m}(\Theta, \varphi) = Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi) = \left[\frac{(\lambda - |m|)!(2\lambda + 1)}{(\lambda + |m|)!4\pi} \right]^{1/2} P_{\lambda}^{|m|}(\cos \Theta) \lambda^{im\varphi}, \quad (115)$$

где $Y(\Theta, \varphi)$ - сферические функции; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \lambda$; $\lambda = 0, 1, 2, \dots$; λ - орбитальное квантовое число; m - магнитное квантовое число (не путать с традиционным обозначением массы m ; их легко различать по смыслу в формулах).

$$P_{\lambda}^{|m|}(\eta) = (1 - \eta^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\eta^{|m|}} P_{\lambda}(\eta),$$

где $P_{\lambda}(\eta)$ - полином Лежандра.

$$P_{\lambda}(\eta) = \frac{1}{2^{\lambda} \lambda!} \frac{d^{\lambda}}{d\eta^{\lambda}} [(\eta^2 - 1)^{\lambda}]. \quad (116)$$

Сферические функции нормированы к единице на поверхности сферы.

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\lambda' m'}^* Y_{\lambda m} \sin \Theta d\Theta d\varphi = \delta_{\lambda' \lambda} \delta_{m' m}, \quad (117)$$

где $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j. \end{cases}$

Собственные значения оператора квадрата момента импульса при этом определяются из формулы

$$L^2 = \eta^2 \lambda(\lambda+1). \quad (118)$$

Каждому собственному значению (118) принадлежит $2\lambda+1$ собственных функций, которые различаются числом m . Это случай вырождения, о чем говорилось выше.

Представим собственную функцию оператора L^2 в виде произведения двух функций $\Theta(\Theta)$ и $\Phi(\varphi)$:

$$\psi_{\lambda m}(\Theta, \varphi) = \Theta_{\lambda m}(\Theta)\Phi(\varphi). \quad (119)$$

Так как операторы L^2 и \hat{L}_z имеют общие собственные функции, то из уравнения

$$\hat{L}_z \psi = L_z \psi \quad (120)$$

можно получить

$$\Phi(\varphi) = c_1 e^{i \frac{L_z}{\eta} \varphi}, \quad (121)$$

где c_1 - некоторая постоянная.

Очевидно, что поворот системы на угол 2π не должен приводить к изменению ее физического состояния и поэтому

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi), \quad (122)$$

или

$$e^{i \frac{L_z}{\eta} \varphi} = e^{i \frac{L_z}{\eta} (\varphi + 2\pi)}. \quad (123)$$

Из последнего уравнения следует, что

$$e^{i \frac{L_z}{\eta} 2\pi} = 1,$$

откуда получим выражение для собственных значений оператора проекции момента импульса

$$L_z = m\eta, \quad (124)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Таким образом, проекция момента импульса на выбранное направление (в нашем случае на ось oz) имеет строго дискретные значения (имеет место пространственное квантование).

В квантовой механике полная энергия принимается как одно целое, не подразделяясь на кинетическую T и потенциальную U , что имеет место в классической физике. Как уже указывалось ранее, функция Гамильтона H (или полная энергия системы) имеет следующий вид:

$$H = T + U. \quad (125)$$

Оператор \hat{H} строится по известной схеме

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (126)$$

Так как потенциальная энергия $U(\mathcal{R}, t)$ есть функция координат, то действие соответствующего ей оператора на волновую функцию сводится к простому умножению:

$$\hat{U}\psi(\mathbf{r}, t) = U\psi(\mathbf{r}, t). \quad (127)$$

Оператор кинетической энергии \hat{T} может быть получен исходя из явного вида оператора импульса \hat{p} (97):

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\eta^2}{2m}\Delta,$$

где Δ - оператор Лапласа.

Тогда оператор полной энергии (гамильтониан) имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}, t). \quad (128)$$

Если силы, действующие на квантово-механическую систему зависят от скорости (а такие силы возникают в электромагнитном поле), то оператор полной энергии выражается следующей формулой:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - eV + U, \quad (129)$$

где \mathbf{A} и V - соответственно векторный и скалярный потенциалы электромагнитного поля.

Рассмотрим теперь конкретные случаи решения уравнения на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии \hat{H} с целью определения спектров энергии квантово-механических систем.

6. Описание квантово-механических систем с помощью уравнения Шредингера

6.1. Свободное движение частицы

Пусть вдоль оси x движется микрочастица массой m . Оценим спектр ее энергии E , для чего запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии \hat{H} .

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (130)$$

Так как в этом случае потенциальная энергия равна нулю, то

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\eta^2}{2m}\Delta = -\frac{\eta^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Подставляя выражение для явного вида оператора \hat{H} в уравнение (130), получим линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\eta^2}\psi(x) = 0. \quad (131)$$

Его решение будет

$$\psi(x) = A_1 e^{ik_0 x} + A_2 e^{-ik_0 x}, \quad (132)$$

где A_1, A_2 - в общем случае комплексные постоянные; $k_0 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$.

Как следует из полученного решения (132), спектр энергии E в случае свободного движения микрочастицы непрерывен. Само решение $\psi(x)$ представлено как суперпозиция двух базовых состояний: состояния, в котором частица движется в положительном направлении оси x и состояния, когда движение происходит вдоль отрицательного направления.

6.2. Движение частицы через потенциальный барьер

Пусть на пути частицы массой m , имеющей энергию E и движение которой описывается волновой функцией (132), расположен потенциальный барьер прямоугольной формы шириной L и высотой U_0 (рис.5).

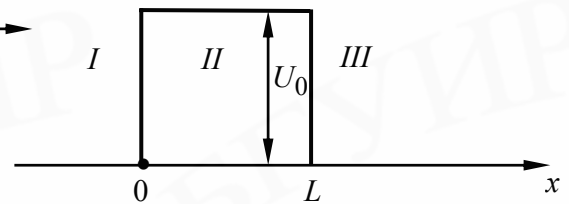


Рис.5

Запишем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии \hat{H} :

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (133)$$

где

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x). \quad (134)$$

Путь движения частицы разобьем на три области (см. рис.5). Для каждой из этих областей оператор \hat{H} имеет следующий вид:

$$(I) \quad \hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad x < 0; \quad (135)$$

$$(II) \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0, \quad 0 \leq x \leq L; \quad (136)$$

$$(III) \quad \hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad x > 0. \quad (137)$$

С учетом явного вида оператора \hat{H} перепишем уравнение (133):

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi(x) = 0. \quad (138)$$

Решая уравнение (138) с учетом соотношений (135)-(137), получим выражения для волновых функций в каждой из областей:

$$\psi_I(x) = A_1 e^{ik_0 x} + A_2 e^{-ik_0 x}; \quad (139)$$

$$\psi_{II}(x) = A_3 e^{ikx} + A_4 e^{-ikx}; \quad (140)$$

$$\psi_{III}(x) = A_5 e^{ik_0x} + A_6 e^{-ik_0x}, \quad (141)$$

где

$$k = \left(\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (142)$$

«Сшивая» на границах $x = 0$ и $x = L$ решения (139)-(141) и полагая $A_1 = 1$, а $A_6 = 0$ (у волны ψ_{III} нет физической причины для отражения), получим условие для оценки коэффициента прозрачности D :

$$D = \frac{|A_5|^2}{|A_1|^2}. \quad (143)$$

Коэффициент D фактически представляет собой вероятность прохождения частицы с энергией E потенциального барьера высотой U_0 . Если энергия частицы не превышает U_0 , то по законам классической механики $D = 0$ и частица потенциальный барьер не проходит в принципе. В квантовой механике для этой ситуации величина D имеет вполне определенное значение:

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U_0 - E)} dx}. \quad (144)$$

Из выражения (144) следует, что при $E < U_0$ частица имеет вероятность проникнуть через потенциальный барьер. Такое явление получило название туннельного эффекта.

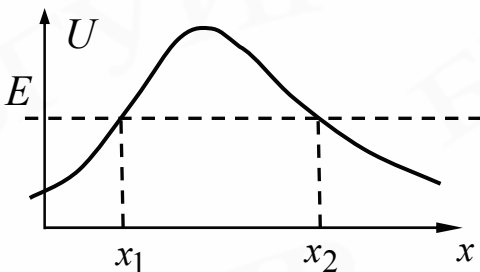


Рис.6

Для потенциального барьера произвольной формы (см. рис.6) можно получить следующее выражение для коэффициента прозрачности D :

$$D = D_0 e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x) - E]} dx}, \quad (145)$$

где x_1 - координата точки, где частица вступает в область действия потенциального поля, а x_2 - координата точки, где частица выходит из области действия поля.

6.3. Движение атомных частиц внутри потенциального ящика

Пусть частица находится в области, ограниченной потенциальными стенками, сквозь которые она не может проникнуть (рис.7). Условия на границах при этом можно записать в следующем виде:

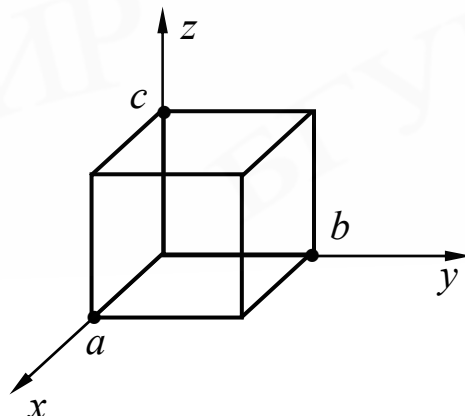


Рис.7

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 - \text{внутри ящика,} \\ \infty - \text{на стенках ящика.} \end{cases}$$

Для нахождения спектра энергии частицы запишем традиционное уравнение на собственные функции и собственные значения оператора полной энергии \hat{H} :

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (146)$$

где

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Решая это уравнение с учетом граничных условий, получим:

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a \cdot b \cdot c}} \sin\left[\frac{\pi(n_1 + 1)}{a}x\right] \sin\left[\frac{\pi(n_2 + 1)}{b}y\right] \left[\frac{\pi(n_3 + 1)}{c}z \right], \quad (147)$$

где $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$ числа, обозначающие энергетическое состояние системы при движении вдоль осей x, y, z соответственно.

$$E = \frac{\pi^2 \eta^2}{2m} \left[\frac{(n_1 + 1)^2}{a^2} + \frac{(n_2 + 1)^2}{b^2} + \frac{(n_3 + 1)^2}{c^2} \right]. \quad (148)$$

Как следует из уравнения (148), у запертой в потенциальном ящике частицы энергия квантуется. При $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ энергия частицы нулю не равна, а имеет значение E_0 :

$$E_0 = \frac{\pi^2 \eta^2}{2m} \left[\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right]. \quad (149)$$

Это энергия основного (наинизшего, «нулевого») энергетического состояния, которая определяется размерами a, b, c потенциального ящика.

6.4. Движение одномерного гармонического осциллятора

Одномерный гармонический осциллятор можно представить как частицу, совершающую малые колебания вдоль оси x . Его полную энергию в этом случае можно представить следующим образом:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \quad (150)$$

где $k = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{x=0}$; U - потенциальная энергия.

Для гармонических колебаний

$$x(t) = A \cos(\omega_0 t + \alpha), \quad (151)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$; A - амплитуда колебаний; α - фаза.

Как и в предыдущих задачах, энергии (150) ставим в соответствие оператор \hat{H} :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0}{2} \hat{x}^2 \quad (152)$$

и записываем уравнение на собственные функции и собственные значения этого оператора:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (153)$$

Учитывая явный вид оператора \hat{H} (152), получим

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\eta^2} \left(E - \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 \right) \psi(x) = 0. \quad (154)$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$\psi_k(\xi) = \frac{e^{-\frac{\xi^2}{2}}}{\sqrt{x_0}} H_k(\xi), \quad (155)$$

где $\xi = \frac{x}{x_0}$; $x_0 = \sqrt{\frac{\eta}{m\omega_0}}$; $H_k(\xi)$ - полином Чебышева – Эрмита k -го порядка:

$$H_k(\xi) = \frac{(-1)^k}{\sqrt{2^k k! \sqrt{\pi}}} e^{\xi^2} \frac{d^k e^{-\xi^2}}{d\xi^k}. \quad (156)$$

Собственные значения оператора \hat{H} в этом случае определяются следующей формулой:

$$E_n = \left(k + \frac{1}{2} \right) \eta\omega_0, \quad (157)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots$ - квантовое число, характеризующее состояние системы. При $k = 0$

$$E_0 = \frac{1}{2} \eta\omega_0, \quad (158)$$

где E_0 - энергия основного (наинизшего, «нулевого») энергетического состояния.

6.5. Атом водорода

Атом водорода представляет простейшую атомную систему и в истории физики XX века он играл важную роль пробного камня для атомных теорий. Движение электрона в атоме водорода представляет собой движение в поле центральной силы, которое характеризуется тем, что потенциальная энергия $U(r)$ частицы в таком поле зависит лишь от ее расстояния r до некоторого силового центра.

В нашем случае движения электрона в окрестности атомного ядра гамильтониан системы будет содержать слагаемое с оператором момента количества движения \hat{L} (100). Так как атом водорода обладает сферической симметрией, то оказывается целесообразным перейти в сферическую систему координат (108). В такой системе координат выражение для оператора \hat{H} будет иметь следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r). \quad (159)$$

Далее, как и в предыдущих примерах, напомним уравнение на собственные функции и собственные значения оператора (159):

$$\hat{T}_r \psi + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \psi + U(r) \psi = E \psi. \quad (160)$$

Нам необходимо найти непрерывные, конечные и однозначные решения ψ уравнения (160) во всей области изменения переменных r, Θ, φ ($0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \Theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Анализ показывает, что операторы \hat{H} и \hat{L}^2 коммутируют между собой, то есть $\hat{H}\hat{L}^2 - \hat{L}^2\hat{H} = 0$. Как отмечено в разделе 3.2, в таком случае \hat{H} и \hat{L}^2 имеют общие собственные функции и поэтому можно записать

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi. \quad (161)$$

Тогда уравнение (160) с учетом (118) переписывается в следующем виде:

$$\hat{T}_r \psi + \frac{\eta^2 \lambda(\lambda+1)}{2mr^2} \psi + U(r) \psi = E \psi. \quad (162)$$

Учитывая независимость движения «вдоль» переменных r, Θ, φ , волновую функцию ψ можно представить в виде произведения радиальной и угловой частей:

$$\psi(r, \Theta, \varphi) = R(r)Y(\Theta, \varphi). \quad (163)$$

Тогда с учетом этого, уравнение (162) переписывается как

$$\hat{T}_r R + \frac{\eta^2 \lambda(\lambda+1)}{2mr^2} R + U(r)R = ER. \quad (164)$$

Потенциальная энергия электрона в кулоновском поле ядра равна

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r}, \quad (165)$$

где z - зарядовое число ядра (для атома водорода $z = 1$).

С учетом всех вышеперечисленных рассуждений и явного вида оператора \hat{T}_r :

$$\hat{T}_r = -\frac{\eta^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (166)$$

запишем окончательно уравнение для определения радиальной части $R(r)$ волновой функции R :

$$-\frac{\eta^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - [E - V(r)]R(r) = 0, \quad (167)$$

где
$$V(r) = \frac{e^2}{r} \left[-\frac{z}{4\pi\epsilon_0} + \frac{a_0(\lambda+1)\lambda}{2r} \right];$$

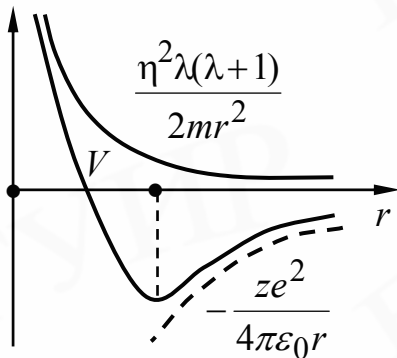


Рис.8

$a_0 = \frac{\eta^2}{me^2}$ - боровский радиус для атома водорода; $V(r)$ - эффективный потенциал (рис.8). Определение $R(r)$ для различных λ ($\lambda = 0, 1, 2, \dots$) представляет собой весьма громоздкую задачу, имеющую скорее математический интерес, и мы его не приводим.

Существенным здесь является то, что непрерывные конечные и однозначные решения $R(r)$ существуют лишь при следующих собственных значениях оператора H :

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{mz^2 e^4}{2\eta^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (168)$$

где $n = n_r + \lambda + 1 = 1, 2, 3, \dots$ - главное квантовое число; $n_r = 0, 1, 2, \dots$ - радиальное квантовое число.

Анализ показывает, что главное n , орбитальное λ и магнитное m квантовые числа электрона в атоме связаны между собой следующими соотношениями:

$$\lambda = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad (169)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \lambda. \quad (170)$$

В табл.2 приведены принятые в атомной физике обозначения.

Таблица 2

Значение n	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	K	L	M	N	O
Значение λ	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	s	p	d	f	g

При каждом λ имеется $2\lambda+1$ (см.(170)) волновых функций, различающихся числом m . Само λ , как следует из (169), пробегает n значений. В связи с этим общее число функций, принадлежащих квантовому уровню E_n , будет равно

$$\sum_{\lambda=0}^{n-1} (2\lambda+1) = n^2. \quad (171)$$

Как уже отмечалось ранее, такая ситуация называется вырождением и согласно (171) каждый энергетический уровень, характеризуемый главным квантовым числом n , в атоме водорода n^2 кратно вырожден (с учетом спина s , о котором речь пойдет ниже, кратность вырождения равна $2n^2$).

Магнитное квантовое число m , как указывалось выше, определяет величину проекции момента импульса электрона на выделенном направлении.

Совокупность электронов, имеющих одинаковое значение главного квантового числа, образует слой. Слой состоит из оболочек, каждая из которых характеризуется определенным значением λ .

Из закона сохранения энергии следует, что энергия кванта света $h\nu$, излученного атомом, равна разности энергий $E_n - E_{n'}$ электрона, находящегося в состояниях с главными квантовыми числами n и n' , соответственно ($n > n'$).

$$h\nu = E_n - E_{n'}. \quad (172)$$

С учетом формулы (168) для E_n (при $z = 1$ для атома водорода) получим

$$\nu = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (173)$$

где $R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}$ - постоянная Ридберга. Формула (173) есть не что иное, как

комбинационный принцип (24) (в различных изданиях он еще называется комбинационным принципом Ритца или формулой Бальмера – Ридберга).

Таким образом, в рамках квантовой механики, решая уравнение Шредингера, оказалось возможным теоретически определить постоянную Ридберга (Ридберга – Ритца) и строго описать без привлечения дополнительных условий линейчатые спектры атома водорода.

Переходы на уровень $n' = 1$ с уровнями $n = 2, 3, \dots$ образуют серию Лаймана (ультрафиолетовая часть спектра). Переходы на уровень $n' = 2$ с уровнями $n = 3, 4, \dots$ образуют серию Бальмера (см. табл.1). Переходы на уровень $n' = 3$ с уровнями $n = 4, 5, \dots$ - образуют серию Ритца – Пашена. Аналогично образуются серии Брэккэта и Пфунда путем переходов с высших уровней на уровни $n' = 4$ и $n' = 5$ соответственно. Три квантовых числа n, λ, m полностью определяют волновую функцию $\psi_{n\lambda m}$ (и соответственно физическое состояние системы) и поэтому образуют полный набор величин, число которых равно числу степеней свободы.

Вероятность обнаружить электрон между r и $r + dr$ равна $4\pi r^2 |\psi|^2 dr$. Полная вероятность обнаружить электрон в окрестности точки r, Θ, φ , очевидно, будет определяться формулой

$$dW_{n\lambda m}(r, \Theta, \varphi) = |\psi_{n\lambda m}(r, \Theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \Theta d\Theta d\varphi. \quad (174)$$

Вероятность $dW_{\lambda m}(\Theta, \varphi)$ того, что электрон находится в области телесного угла $d\Omega$ в окрестности луча (Θ, φ) определяется аналогично:

$$dW_{\lambda m}(\Theta, \varphi) = |Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (175)$$

Из анализа функции $Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi)$ (115) следует, что вероятность $dW_{\lambda m}$ не зависит от угла φ и, следовательно, распределение по углам обладает симметрией тела вращения около той оси, на которой фиксирована проекция момента импульса. Как правило, это ось z .

Движение электрона в атоме водорода создает круговой электрический ток, плотность которого j в соответствии с (39) можно определить как

$$j = \frac{ie\eta}{2m} (\psi_{n\lambda m} \overset{p}{\nabla} \psi_{n\lambda m}^* - \psi_{n\lambda m}^* \overset{p}{\nabla} \psi_{n\lambda m}). \quad (176)$$

Такой круговой ток, в свою очередь, создает магнитный момент атома μ . Соответствующие расчеты показывают, что проекция этого момента на выделенное направление (ось oz) будет определяться формулой

$$\mu_z = -m\mu_0, \quad (177)$$

где μ_0 - магнетон Бора; m - магнитное квантовое число;

$$\mu_0 = \frac{e\eta}{2m_e c}, \quad (178)$$

m_e - масса электрона.

Для протона, например, в атомном ядре:

$$\mu_0 = \frac{e\eta}{2m_p c}, \quad (179)$$

здесь m_p - масса протона.

Знак (-) в формуле (177) обусловлен отрицательным значением заряда электрона. Как следует из формулы (177), проекция магнитного момента на ось oz так же, как и проекция момента импульса L_z , квантуется. Для электрона в атоме

$$\frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{e}{2m_e c}. \quad (180)$$

7. Собственный механический и магнитный момент электрона

В 1921 г. Штерн и Герлах наблюдали экспериментально расщепление на двое пучка атомов водорода, заведомо находящихся в s -состоянии. В этом со-

стоянии механический, а вместе с ним и магнитный моменты, как известно, равны нулю ($m = 0$, $\lambda = 0$, и как следствие: $L = 0$, $\mu = 0$). Между тем факт отклонения пучка атомов в магнитном поле показывает, что эти атомы тем не менее обладают магнитным моментом. Расщепление же на два пучка свидетельствует о том, что проекция этого магнитного момента μ_z на направление магнитного поля может принимать только два значения. Из эксперимента следует, что $\mu_z = \pm\mu_0$. Учитывая, что в s -состоянии $\lambda = 0$, следует предположить, что этим магнитным моментом обладает электрон.

Так как в классической физике магнитный момент есть результат кругового движения заряда (что связано с механическим моментом), то свойство, аналогичное собственному механическому моменту, было приписано и электрону и названо спином \mathcal{K} .

Если проекция \mathcal{K} на направление oz определялась бы целым числом постоянных Планка η (как это имеет место для орбитального момента), то следовало бы ожидать по крайней мере трех ориентаций спина. Факт же только двух ориентаций спина электрона привел Уленбека и Гаудсмита в 1926 г. к предположению, что проекция \mathcal{K} на направление z измеряется полуцелым числом постоянных Планка и может принимать лишь два значения:

$$s_z = \pm \frac{\eta}{2}. \quad (181)$$

Так как в квантовой физике для аналитического описания эволюции микросистем каждой величине ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор, то необходимо ввести также и оператор спина электрона. Обозначим операторы проекций спина на оси координат через $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$. Потребуем, чтобы операторы подчинялись тем же правилам перестановки, что и компоненты оператора орбитального момента $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x \hat{s}_y - \hat{s}_y \hat{s}_x &= i\eta \hat{s}_z; \\ \hat{s}_z \hat{s}_x - \hat{s}_x \hat{s}_z &= i\eta \hat{s}_y; \\ \hat{s}_y \hat{s}_z - \hat{s}_z \hat{s}_y &= i\eta \hat{s}_x. \end{aligned} \quad (182)$$

В связи с тем, что проекция \mathcal{K} на любое направление может принимать два значения $\pm \frac{\eta}{2}$, то операторы $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ должны изображаться двухрядными матрицами, так как двухрядная матрица, будучи приведена к диагональному виду, содержит два диагональных члена и, стало быть, имеет только два собственных значения:

$$\hat{s}_x = \frac{\eta}{2} \sigma_x; \quad \hat{s}_y = \frac{\eta}{2} \sigma_y; \quad \hat{s}_z = \frac{\eta}{2} \sigma_z. \quad (183)$$

Из перестановочных соотношений (182) следует, что спиновые матрицы σ имеют следующий вид:

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix},$$

$$\hat{s}^2 \psi = \eta^2 s(s+1) \psi, \quad s = \frac{1}{2}. \quad (184)$$

Волновая функция, описывающая спиновые состояния, также выражается матрицей:

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_1 & 0 \\ \psi_2 & 0 \end{vmatrix}, \quad (185)$$

где

$$\psi_1 = \psi_1(x, y, z, s_z = \frac{\eta}{2}, t);$$

$$\psi_2 = \psi_2(x, y, z, s_z = -\frac{\eta}{2}, t). \quad (186)$$

Уравнение Паули

При наличии электромагнитного поля оператор Гамильтона имеет вид (129). Исходя из выражений для векторного \vec{A} и скалярного V потенциалов, можно определить напряженность электрического $\vec{\mathcal{E}}$ и магнитного \vec{H}_m полей:

$$\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{H}_m = \text{rot} \vec{A}. \quad (187)$$

Так как электрон обладает магнитным моментом $\vec{\mu} = -\frac{e}{mc} \vec{S}$, то в магнитном поле напряженности \vec{H}_m он приобретает дополнительную потенциальную энергию

$$\Delta U = -\vec{\mu} \vec{H}_m. \quad (188)$$

Оператор этой энергии

$$\Delta U = \frac{e}{mc} (\vec{S} \vec{H}_m) = \frac{e\eta}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{H}_m) = \frac{e\eta}{2mc} (\sigma_x H_{mx} + \sigma_y H_{my} + \sigma_z H_{mz}). \quad (189)$$

С учетом этого можно записать:

$$i\eta \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi - eV \psi + U \psi + \frac{e\eta}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{H}_m) \psi. \quad (190)$$

Это уравнение называется уравнением Паули. Из него следует, что при помещении атома в магнитное поле его энергетические уровни будут расщепляться. Расщепление уровней в магнитном поле есть снятие вырождения. Волновая функция ψ выражается здесь формулой (185).

8. Система из одинаковых частиц

Одинаковыми называются такие частицы, которые имеют одинаковые массы, заряды, спины и т.д., так что в равных условиях они ведут себя одина-

ковым образом. Пусть координаты, принадлежащие произвольной k -й частице, будут q_k ($q_k = x_k, y_k, z_k$). Тогда оператор Гамильтона системы N таких частиц может быть записан следующим образом:

$$\hat{H}(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t) = \sum_{k=1}^N \left[-\frac{\eta^2}{2m} \nabla_k^2 + U(q_k, t) \right] + \sum_{k>j=1}^N W(q_k, q_j). \quad (191)$$

Если в \hat{H} переставить местами координаты k -й и j -й частиц, то очевидно, что гамильтониан не изменится. Это свойство называется инвариантностью относительно перестановки координат любой пары частиц.

Введем оператор перестановки частиц \hat{p}_{kj} . Под этим оператором будем подразумевать символ, указывающий на то, что координаты k -й и j -й частиц должны быть переставлены:

$$\hat{p}_{kj} f(\dots, q_k, \dots, q_j, \dots) = f(\dots, q_j, \dots, q_k, \dots). \quad (192)$$

Этот оператор является линейным и, кроме того,

$$\hat{p}_{kj} \hat{H} = \hat{H} \hat{p}_{kj}. \quad (193)$$

Отсюда следует, что волновая функция $\psi' = \hat{p}_{kj} \psi$ также является решением уравнения Шредингера. Оно отличается тем, что k -я частица находится в состоянии, ранее занимаемом j -й частицей, а j -е состояние занято частицей, находившейся в k -м состоянии.

Тщательный анализ проблемы описания поведения одинаковых частиц показывает, что состояния системы одинаковых частиц всегда таковы, что можно говорить лишь о состоянии всей совокупности в целом, а не о распределении частиц по состояниям. Из этого вытекает так называемый принцип тождественности: в совокупности одинаковых частиц реализуются лишь такие состояния, которые не меняются при обмене одинаковых частиц местами.

Пусть $\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_j, \dots, q_N, t)$ есть волновая функция, описывающая состояние системы из N одинаковых частиц. Если поменять местами k -ю и j -ю частицы, то получим новое состояние, описываемое функцией ψ' . Принцип тождественности частиц утверждает, что это новое состояние не отличается от прежнего, т.е. ψ и ψ' описывают одно и то же состояние системы. Волновые функции, описывающие одно и то же физическое состояние системы, могут отличаться друг от друга только постоянным множителем:

$$\psi' = \lambda \psi \quad \text{или} \quad \hat{p}_{kj} \psi = \lambda \psi. \quad (194)$$

Это есть уравнение на собственные функции и собственные значения оператора \hat{p}_{kj} . Из его решения следует, что собственные функции оператора \hat{p}_{kj} подразделяются на два класса:

$$I \quad \hat{p}_{kj} \psi = +\psi \quad \Rightarrow \quad \lambda = +1; \quad (195)$$

$$II \quad \hat{p}_{kj} \psi = -\psi \quad \Rightarrow \quad \lambda = -1. \quad (196)$$

Первые функции (195) называются симметричными ψ_s , а вторые (196) – антисимметричными ψ_a .

Опытным путем установлено, что весь мир элементарных частиц делится в этом отношении на два класса. При этом наблюдается следующее правило: частицы, обладающие спином, равным целому числу постоянных Планка ($s = 0, \eta, 2\eta, \dots$), описываются симметричными функциями. Такие частицы называются частицами Бозе, а их совокупности – ансамблями Бозе – Эйнштейна. Частицы, имеющие спин, равный полуцелому числу постоянных Планка ($s = \frac{1}{2}\eta, \frac{3}{2}\eta, \dots$), описываются антисимметричными функциями. Такие частицы называются частицами Ферми, а их совокупность – ансамблями Ферми – Дирака.

К ферми-частицам относятся электроны, протоны, нейтроны, гипероны, μ - мезоны, нейтрино и их античастицы. Спин 0 имеет π -мезоны и K -мезоны. Спин η имеет фотон.

Основной особенностью частиц типа Ферми является то, что они подчиняются принципу Паули. Этот принцип (в элементарной форме) утверждает, что в данной системе в одном и том же квантовом состоянии, характеризуемом квантовыми числами n, λ, m, s , не может быть более одной частицы.

9. Атом гелия

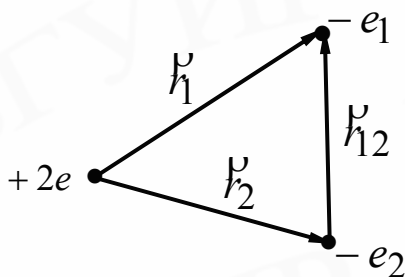


Рис.9

Рассмотрим атом гелия, имеющий два электрона e_1 и e_2 , вращающиеся вокруг ядра с зарядом $2e$ (рис.9). Обозначим координаты электронов через $x_1, y_1, z_1(r_1)$ и $x_2, y_2, z_2(r_2)$, а их спины через s_1 и s_2 . Оператор кулоновских взаимодействий будет равен

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (197)$$

Оператор магнитных взаимодействий, связанный со спинами положением и скоростями электронов, очень мал и учитывать его не будем.

Тогда оператор Гамильтона для атома гелия можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}(p_1, p_2) = -\frac{\eta^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\eta^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (198)$$

Полная волновая функция двух электронов должна содержать координатную $\Phi(r_1, r_2)$ и спиновую $s(s_{z1}, s_{z2})$ части:

$$\psi(r_1, r_2, s_{z1}, s_{z2}) = \Phi(r_1, r_2) s(s_{z1}, s_{z2}). \quad (199)$$

Так как электроны подчиняются принципу Паули, то волновая функция должна быть антисимметричной (см. раздел 8). В этом случае из (199) следует, что возможны два вида антисимметричных волновых функций:

$$\psi_I = \Phi_s(k_1, k_2) s_a(s_{z1}, s_{z2}); \quad (200)$$

$$\psi_{II} = \Phi_a(k_1, k_2) s_s(s_{z1}, s_{z2}), \quad (201)$$

где значки s и a обозначают симметричные и соответственно антисимметричные функции.

В общем виде спиновую функцию s двух электронов можно записать в виде

$$s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{\alpha_1}(s_{z1}) s_{\alpha_2}(s_{z2}), \quad (202)$$

где α_1 и α_2 указывают направление спина электрона по оси z ($\alpha_1, \alpha_2 = \pm \frac{1}{2}$).

Пусть спины электронов противоположны друг другу. Тогда волновая функция (202) имеет вид

$$s'(s_{z1}, s_{z2}) = s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (203)$$

Возможна и обратная ориентация спинов:

$$s''(s_{z1}, s_{z2}) = s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (204)$$

Оба эти состояния отвечают суммарному спину по оси z , равному нулю, и оба принадлежат одной и той же энергии E . Поэтому этой же энергии может принадлежать и любая суперпозиция этих состояний. Среди них единственная, описываемая антисимметричной функцией s_a , имеет вид

$$s_a(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) - s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}) \right]. \quad (205)$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ введен из условия нормировки s_a к единице.

Для случая параллельных спинов антисимметричные состояния, невозможны, и в этом случае существуют следующие варианты:

$$s'_s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}); \quad (206)$$

$$s''_s(s_{z1}, s_{z2}) = s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}). \quad (207)$$

По спину электронов эти состояния очевидно симметричны. Кроме того, из них можно образовать еще одну симметричную по спинам функцию:

$$s'''_s(s_{z1}, s_{z2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s_{+\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{-\frac{1}{2}}(s_{z2}) + s_{-\frac{1}{2}}(s_{z1}) s_{+\frac{1}{2}}(s_{z2}) \right]. \quad (208)$$

Таким образом, построены три симметричные по спину функции. В каждом из этих состояний суммарный спин равен единице, только в случае (206) он

направлен в положительном направлении оси z , в случае (207) – в отрицательном, а в случае (208) – перпендикулярно оси z .

Согласно же (200) и (201), состояния, симметричные в координатах центров тяжести электронов Φ_s , есть состояния с суммарным спином электронов, равным нулю. Состояния, антисимметричные в координатах центров тяжести электронов Φ_a , есть состояния с параллельными спинами электронов, когда суммарный спин равен единице. Таким образом, существует два сорта гелия – с параллельными и антипараллельными спинами. Первый сорт гелия называют ортогелием, а второй – парагелием. Из условия минимума энергии атома гелия следует, что гелий в нормальном состоянии есть парагелий. Для этого состояния энергия атома гелия будет равна

$$E = 2E_1 + K + A, \quad (209)$$

где E_1 - энергия первого уровня электрона;

$$K = \int \frac{\rho_{nn}(r_1)\rho_{mm}(r_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2, \quad (210)$$

$\rho_{nn}(r_1) = -e|\psi_n(r_1)|^2$ - плотность электрического заряда (в точке r_1), создаваемого электроном, находящимся в состоянии $\psi_n(r)$. $\rho_{mm}(r_2) = -e|\psi_m(r_2)|^2$ - плотность электрического заряда (в точке r_2), создаваемого электроном, находящимся в состоянии $\psi_m(r)$. Величина K есть не что иное, как кулоновская энергия двух зарядов, один из которых распределен в пространстве с плотностью ρ_{nn} , а второй - с плотностью ρ_{mm} . Это энергия кулоновского взаимодействия двух электронов, заряды которых «размазаны» в пространстве.

Величина A имеет гораздо более сложный смысл:

$$A = \int \frac{\rho_{mn}(r_1)\rho_{mn}^*(r_2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2, \quad (211)$$

где $\rho_{mn}(r_1) = -e\psi_m^*(r_1)\psi_n(r_1)$; $\rho_{mn}^*(r_2) = -e\psi_m(r_2)\psi_n^*(r_2)$. Это плотности зарядов, обусловленные тем, что каждый из электронов может находиться частью в состоянии $\psi_n(r)$, частью в состоянии $\psi_m(r)$. Эти плотности называются обменными плотностями, а энергию называют обменной энергией.

Если предположить, что между электронами имеет место не электрическое, а какое-либо другое взаимодействие, то все равно имеет место энергетическая добавка A (см. формулу (209), связанная с одинаковостью взаимодействующих частиц.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

10. Общие положения теории

Термодинамика – это макроскопическая феноменологическая теория тепла. В ее основе лежит феноменологический или описательный метод. Физическая система в термодинамике изображается некоторой ограниченной совокупностью макроскопически измеряемых параметров. Связь между этими параметрами и общие закономерности, которым они подчиняются, выводятся из аксиом, рассматриваемых как факты опыта. Термодинамика фактически является теорией равновесных состояний и поэтому правильнее было бы ее называть термостатикой.

В отличие от термодинамики статистическая физика является атомистической или модельной теорией тепловой формы движения материи. В основу теории кладется определенная динамическая модель вещества и делаются некоторые статистические предположения об априорных вероятностях тех или иных микроскопических состояний динамической системы.

Далее теория строится как статистическая теория динамической микросистемы, то есть ее объектом являются не сами динамические переменные и микроскопические состояния, а их вероятности и статистические средние.

Статистическая физика делится на теорию равновесных состояний и теорию неравновесных процессов. Соответственно в первом случае теория оперирует с вероятностями и средними, не зависящими от времени, во втором же случае – с вероятностями и средними, зависящими от времени. Существует и другое деление статистической физики – на классическую и квантовую, в зависимости от характера выбираемой модели вещества.

Все изложение современной статистической физики строится на основе метода Гиббса, как единственно последовательного и всеобщего метода, основанного на формализме статистических ансамблей и вероятностей их распределения.

Одной из задач статистической физики является вычисление на основе молекулярных представлений средних значений макроскопических характеристик системы: давления P , температуры T , теплоемкости C , энергии E , восприимчивости χ и др. Для этого, в частности, используется метод термодинамических потенциалов, который позволяет установить связь между термодинамическими переменными системы с помощью введения ограниченного числа некоторых величин – термодинамических потенциалов и действий дифференцирования над ними. Основными термодинамическими потенциалами являются:

1. Внутренняя энергия $E(S, V)$ как функция энтропии и объема:

$$dE = TdS - PdV; \quad (212)$$
$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V; \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S; \quad \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S}.$$

2. Свободная энергия $F(T, V)$ как функция температуры и объема:

$$dF = -SdT - PdV; \quad (213)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T; \quad \frac{dS}{dV} = \frac{\partial P}{\partial T}.$$

3. Термодинамический потенциал $\Phi(T, P)$ (потенциал Гиббса) как функция температуры и давления:

$$d\Phi = -SdT + VdP; \quad (214)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T; \quad \frac{dS}{dP} = \frac{\partial V}{\partial T}.$$

4. Энтальпия (тепловая функция) $H(S, P)$ как функция энтропии и давления:

$$dH = TdS + VdP; \quad (215)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S; \quad \frac{dT}{dP} = \frac{\partial V}{\partial S}.$$

К правым частям уравнений (212) – (215) в общем случае необходимо добавить слагаемое $(-\sum_i F_i da_i)$, где F_i - обобщенные силы, действующие на систему, а a_i - внешние параметры системы. Если, например, система находится в каком-то поле, то a - напряженность этого поля.

В качестве примера рассмотрим алгоритм получения информации о термодинамическом состоянии системы исходя из ее свободной энергии F (не смешивать с обозначением операторов \hat{F} и их собственных значений F в разделе «Квантовая механика»).

Среднюю энергию системы \bar{E} можно определить по формуле

$$\bar{E} = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (216)$$

энтропия системы S определяется как

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (217)$$

давление P можно оценить из соотношения

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (218)$$

теплоемкость C_V при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}. \quad (219)$$

Для магнитных систем намагниченность \bar{M} можно определить из выражения

$$\bar{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial H_m}\right)_T, \quad (220)$$

где H_m - напряженность магнитного поля.

Восприимчивость χ_m такой системы выражается формулой

$$\chi_m = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H_m^2} \right)_T. \quad (221)$$

Химический потенциал μ_s определяется дифференцированием F по числу частиц N :

$$\mu_s = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (222)$$

Определение же F является прямой задачей статистической физики, которая учитывает микроструктуру вещества. В основу статистической теории У.Гиббс положил метод статистических ансамблей и каноническое распределение, которое определяло вероятность w (а точнее плотность вероятности) состояния системы, обладающей r степенями свободы ($r = 3N$). Ансамбль определяется как совокупность тождественных (с одинаковым значением функции Гамильтона) систем. Исходя из плотности вероятности w по известной процедуре, можно определить средние значения физических величин, характеризующих систему. Сразу следует подчеркнуть аналогию с квантовой механикой, где плотность вероятности $w = \psi^* \psi$ также играет фундаментальную роль.

Для описания эволюции статистических ансамблей вводится так называемое фазовое пространство. Фазовое пространство (Γ - пространство) – это абстрактное пространство, по ортогональным осям которого отложено r обобщенных координат q_j и r сопряженных этим координатам импульсов p_j . Размерность фазового пространства, таким образом, равна $2r$. Механическое состояние системы изображается в фазовом пространстве точкой (так называемая изображающая или фазовая точка), а ее развитие описывается как движение изображающей точки в $2r$ -мерном пространстве по одномерной кривой. Эта кривая представляет собой фазовую траекторию. Размерность Γ пространства для системы с r степенями свободы равна $(q \times p)^r = (\text{координата} \times \text{импульс})^r = (\text{действие})^r$. Так как квант действия равен постоянной Планка $h = 2\pi\eta$, то фазовое пространство является дискретным, состоящим из «клеток», число которых равно $\frac{\Gamma}{(2\pi\eta)^r}$. Числу N тождественных систем в фа-

зовом пространстве соответствует N изображающих точек. В этой связи можно ввести понятие о плотности распределения w :

$$w(p, q, t) = \frac{\Delta N}{N \Delta \Gamma}, \quad (223)$$

где ΔN - число изображающих точек в элементе фазового пространства $\Delta \Gamma$. Функция $w(p, q, t)$ нормирована условием

$$\int w(p, q, t) d\Gamma = 1. \quad (224)$$

Если между частицами системы взаимодействие практически отсутствует, то для описания такой системы оказывается удобным ввести 6 -мерное μ -пространство (x, y, z, p_x, p_y, p_z) , в котором система из N частиц описывается движением N изображающих точек.

На протяжении всего периода развития статистической теории, начиная от Гиббса, были получены конкретные выражения для w , описывающие состояние различных физических систем.

11. Функции распределения в статистической физике

11.1. Микроканоническое распределение

Для адиабатической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, функция $w(p, q)$ вводится постулативно на основе совпадения всех результатов вычислений с данными эксперимента:

$$w(p, q) = A \delta[E - H(p, q)], \quad (225)$$

где A - постоянная величина, определяемая из условия нормировки (224); $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака, обладающая следующими свойствами:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \text{ и } x > 0, \\ \infty & \text{при } x = 0. \end{cases} \quad (226)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1; \quad (227)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0); \quad (228)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) f(x) dx = f(a); \quad (229)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x), \quad a \neq 0; \quad (230)$$

$$\delta[f(x)] = \frac{1}{|f'(x)|} \delta(x); \quad (231)$$

E - энергия системы; $H(p, q)$ - функция Гамильтона.

Формула (225) получила название микроканонического распределения, которое описывает системы с постоянным, строго фиксированным значением энергии E . Практическое использование этого распределения приводит к значительным трудностям, связанным при определении средних значений физических величин с необходимостью интегрирования по многомерной поверхности $H(p, q) = E$.

11.2. Каноническое распределение

Проблема с использованием распределения (225) снимается введением канонического распределения, когда энергия E не имеет строго определенно-го значения, как в предыдущем случае, а постоянной является температура (изотермические системы).

$$w(p, q) = e^{-\frac{F-H(p, q)}{k_0 T}}, \quad (232)$$

где F - свободная энергия системы:

$$F = -k_0 T \ln Z, \quad (233)$$

Z - статистический интеграл или интеграл состояний, получающийся из условия нормировки для (232),

$$Z = \int e^{-\frac{H(p, q)}{k_0 T}} d\Gamma. \quad (234)$$

Определив с помощью (234) свободную энергию (233), по формулам (216) – (222), можно оценить физические характеристики системы.

11.3. Большое каноническое распределение

Для систем с переменным числом частиц вводится так называемое большое каноническое распределение. Обозначим через w_{kN} вероятность того, что система из N частиц находится в k -м энергетическом состоянии (то есть обладает энергией E_k). При этом предполагается, что число частиц по k уровням может изменяться. Тогда статистическое распределение для этой системы будет иметь вид

$$w_{kN} = e^{-\frac{\Omega + \mu_s N - E_{kN}}{k_0 T}}, \quad (235)$$

где Ω - термодинамический потенциал, зависящий от T, V и μ_s .

Из условия нормировки (224) для (235) получим

$$\Omega = -k_0 T \sum_N \left[e^{\frac{\mu_s N}{k_0 T}} \sum_k e^{-\frac{E_{kN}}{k_0 T}} \right]; \quad (236)$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_s} \right)_{T, V}. \quad (237)$$

Выражение (235) описывает квантовую статистику. В классическом случае

$$w_N = \frac{1}{(2\pi\eta)^r} e^{-\frac{\Omega + \mu_s N - E_N(p, q)}{k_0 T}}, \quad (238)$$

где

$$\Omega = -k_o T \ln \left[\sum_N e^{\frac{\mu_s N}{k_o T}} \cdot \int e^{-\frac{E_{N(p,q)}}{k_o T}} d\Gamma_N \right]. \quad (239)$$

Здесь учтено, что каждому N сопоставляется свое фазовое пространство.

Для определения средних значений физических величин, характеризующих систему, принципиально применимы все три распределения, однако наиболее удобным с математической точки зрения является большое каноническое распределение Гиббса (235), (238).

11.4. Статистические распределения Ферми и Бозе

При описании квантовых систем используется статистика, основанная на квантовой модели вещества. Так как в замкнутых квантовых системах энергетический спектр дискретен, то статистический интеграл (234) заменяется статистической суммой.

Квантовое каноническое распределение в этом случае может быть записано в следующем виде:

$$w_k = e^{\frac{F - E_k}{k_o T}} g_k, \quad (240)$$

где $F = -k_o T \ln Z$, Z - статистическая сумма,

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{k_o T}}, \quad (241)$$

g_k - кратность вырождения. Однако учет одной лишь дискретности энергетического спектра недостаточен для объяснения специфики поведения квантовых систем. Для систем тождественных частиц необходимо учитывать также их принципиальную неразличимость. В этом случае статистика будет различной в зависимости от того, какого рода волновыми функциями описываются частицы рассматриваемой системы.

Как известно (см. раздел 8) волновые функции должны быть либо симметричными, либо антисимметричными по отношению к перестановке любой пары частиц. Симметричные волновые функции имеют место для частиц с целым, а антисимметричные – для частиц с полуцелым спином. Пусть n_k - число частиц, находящихся в k -м квантовом состоянии (энергия k -го уровня равна $n_k \varepsilon_k$). Величины n_k называются числами заполнения k -х квантовых состояний.

Из аддитивности потенциала Ω (236) ($\Omega = \sum_k \Omega_k$) для Ω_k можно записать

$$\Omega_k = -k_o T \ln \sum_{n_k} \left[e^{\frac{(\mu_s - \varepsilon_k)}{k_o T}} \right]^{n_k}. \quad (242)$$

Для Ферми-частиц (спин $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) согласно принципу Паули число заполнения n_k может принимать значения либо 0, либо 1. С учетом этого

$$\Omega_k = -k_o T \ln \left(1 + e^{\frac{(\mu_s - \varepsilon_k)}{k_o T}} \right). \quad (243)$$

Среднее число частиц на k -м квантовом уровне можно определить из соотношения (237)

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu_s}. \quad (244)$$

Подставляя (243) в (244), получим

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_o T}} + 1}. \quad (245)$$

Это, так называемое распределение Ферми, которое нормировано условием

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_o T}} + 1} = N. \quad (246)$$

Для Бозе-частиц (спин $s = 0, \eta, \dots$) числа заполнения квантовых состояний ничем не ограничены ($0 \leq n_k \leq \infty$). Тогда из выражения (242) и (244) получим

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu_s}{k_o T}} - 1}. \quad (247)$$

Формула (247) представляет статистику Бозе и называется распределением Бозе. Оно подчиняется тому же условию нормировки (246).

В общем случае величина \bar{n}_k в формулах (245) и (247) есть не что иное, как вероятности w заполнения k -го энергетического уровня для частиц, подчиняющихся статистикам Ферми и Бозе соответственно.

11.5. Распределение Максвелла – Больцмана

Это распределение определяет вероятность $w d\Gamma$ того, что импульсы и координаты всех N , не взаимодействующих между собой частиц системы (идеальный газ), лежат внутри заданного элемента $6N$ -мерного фазового пространства $d\Gamma = dq \cdot dp$ (где $dq = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N$; $dp = dp_{x1} \times dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} dp_{y2} dp_{z2} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}$). Функция Гамильтона $H(p, q)$ для такого идеального газа, состоящего из атомов одного сорта массой m , может быть записана следующим образом:

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(q_i) \right]. \quad (248)$$

Подставляя это выражение в каноническое распределение Гиббса, получим следующую формулу:

$$f(p, q) = \left(\frac{1}{2\pi m k_o T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_o T}} \cdot c \cdot e^{-\frac{U(x, y, z)}{k_o T}}. \quad (249)$$

Формула (249) представляет собой известное распределение Максвелла – Больцмана, которое можно представить как произведение двух распределений f_p^B и f_q^B :

$$f_p^B = \left(\frac{1}{2\pi m k_o T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{p^2}{2m k_o T}}; \quad (250)$$

$$f_q^B = c \cdot e^{-\frac{U(x, y, z)}{k_o T}}, \quad (251)$$

где f_p^B - распределение Максвелла (1860 г.); f_q^B - распределение Больцмана (1868 г.).

Формула (250) позволяет оценить вероятность определенных значений импульса, а (251) – вероятность определенных значений координат.

Чтобы узнать число атомов, у которых известны конкретные значения импульсов и координат (в расчете на единичные интервалы), надо величину N умножить соответственно на f_p^B или f_q^B .

Из распределения Максвелла можно также определить вероятность значения данных конкретных величин скорости v (так как $\vec{p} = m\vec{v}$):

$$f_p^B = \left(\frac{m}{2\pi k_o T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_o T}}. \quad (252)$$

Число молекул dN в системе, скорости которых лежат в интервале значений от v до $v + dv$, таким образом, можно определить по формуле

$$dN = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_o T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_o T}} \cdot v^2 dv. \quad (253)$$

Это распределение Максвелла для модуля скорости. Переход от (252) к (253) осуществляется заменой элементарного объема $dv_x dv_y dv_z$ в декартовой системе координат величиной $v^2 \sin \Theta d\Theta d\varphi$ - в сферической системе. Множитель 4π в (253) есть результат интегрирования по координатам Θ и φ .

12. Использование функций распределения для оценки физических характеристик систем

12.1. Средние значения некоторых характеристик движения молекул в идеальном газе

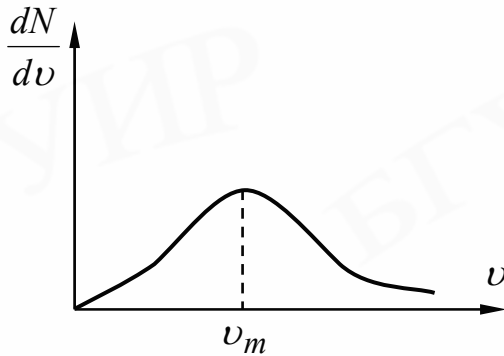


Рис.10

На рис.10 приведена функция распределения Максвелла $\frac{dN}{dv}$ (253).

Несмотря на то, что наиболее вероятное значение некоторой декартовой компоненты скорости равно нулю, наиболее вероятное значение абсолютной величины скорости v_m равно вполне определенной величине:

$$v_m = \left(\frac{2k_o T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (254)$$

Такой парадокс является следствием различного выбора элемента объема: кубик $dv_x dv_y dv_z$ в декартовом пространстве или сферический слой $4\pi v^2 dv$ в сферических координатах. Плотность числа молекул в декартовом пространстве скоростей будет наибольшей в нуле и уменьшаться при удалении от начала координат. Объем же шарового слоя увеличивается пропорционально росту площади его поверхности, и число молекул в элементе объема, которое равно плотности числа молекул, умноженное на элемент объема, будет иметь максимум при некотором значении $v = v_m$.

Формула (254) получена из условия $\frac{dw(v)}{dv} = 0$, где $w(v) = \frac{dN}{dv}$, а dN определяется из формулы (253). Среднее значение скорости \bar{v} можно определить из соотношения

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v w(v) dv = \left(\frac{8k_o T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (255)$$

Среднеквадратичное значение скорости определяется аналогично:

$$(\bar{v}^2)^{\frac{1}{2}} = \left[\int_0^{\infty} v^2 w(v) dv \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3k_o T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (256)$$

12.2. Вычисление свободной энергии идеального газа

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в сосуде объемом V . Функция Гамильтона такой системы имеет вид (248). Если на газ действуют только внешние упругие силы стенок при столкновении с ними, то потенциальную энергию можно положить равной нулю – внутри объема и бесконечности – на его стенках. Для удобства вычислений обозначим $k_o T$ через Θ . Тогда статистический интеграл Z (234) для данного случая запишем следующим образом:

$$Z = \int e^{-\frac{1}{\Theta} \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} + U(x_i, y_i, z_i) \right]} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} = \quad (257)$$

$$= \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m\Theta}} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x_i, y_i, z_i)}{\Theta}} dx_i dy_i dz_i.$$

Так как $U = 0$ внутри сосуда и равно бесконечности на его стенках, то каждый из интегралов по координатам x_i, y_i, z_i будет равен объему сосуда V , а произведение всех таких интегралов будет V^N . Интегралы по импульсам сводятся к интегралам Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \xi^2} d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (258)$$

и в связи с этим произведение интегралов по импульсам будет равно $(2\pi m \Theta)^{\frac{3}{2}N}$. В итоге величина статистического интеграла для идеального газа будет выражаться формулой

$$Z = V^N (2\pi m \Theta)^{\frac{3}{2}N}. \quad (259)$$

Свободная энергия (233) в этом случае запишется в следующем виде:

$$F = -N\Theta \ln V - \frac{3}{2} N\Theta \ln \Theta - \frac{3}{2} N\Theta \ln(2\pi m). \quad (260)$$

Из выражения (260) определим некоторые характеристики идеального газа:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_o N \frac{T}{V}; \quad S = -k_o \frac{\partial F}{\partial \Theta} = k_o N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \Theta + \frac{3}{2} \ln(2\pi m) + \frac{3}{2} \right], \quad (261)$$

$$\bar{E} = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} = \frac{3}{2} k_o N T; \quad C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} k_o N.$$

Из термодинамики известно, что для одного моля идеального газа теплоемкость равна $C_V = \frac{3}{2} R$ (где R - универсальная газовая постоянная). С учетом этого можно записать

$$R = k_o N_A, \quad (262)$$

где N_A - число Авогадро.

12.3.Средняя энергия квантового осциллятора

Как известно из квантовой механики, энергия квантового осциллятора выражается формулой (157):

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right)\eta\omega. \quad (263)$$

Для определения свободной энергии F вычислим статистическую сумму Z (241) с энергией (263):

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\frac{E_k}{\Theta}} = \frac{e^{-\frac{\eta\omega}{2\Theta}}}{1 - e^{-\frac{\eta\omega}{\Theta}}}. \quad (264)$$

Свободная энергия F в этом случае будет определяться формулой

$$F = -\Theta \left[\left(-\frac{\eta\omega}{2\Theta} - \ln(1 - e^{-\frac{\eta\omega}{\Theta}}) \right) \right]. \quad (265)$$

Для вычисления средней энергии \bar{E} воспользуемся уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$\bar{E} = F - \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta}. \quad (266)$$

Подставляя в эту формулу выражение для F , получим

$$\bar{E} = \frac{\eta\omega}{2} + \frac{\eta\omega}{e^{\frac{\eta\omega}{\Theta}} - 1}. \quad (267)$$

При высоких температурах, когда $k_o T \gg \eta\omega$

$$e^{\frac{\eta\omega}{k_o T}} \approx 1 + \frac{\eta\omega}{k_o T}. \quad (268)$$

Подставляя(268) в (267), получим

$$\bar{E} \approx k_o T, \quad (269)$$

то есть известное выражение для средней энергии классического осциллятора.

При очень низких температурах $k_o T \ll \eta\omega$; $e^{\frac{\eta\omega}{k_o T}} \gg 1$ и единицей в знаменателе второго слагаемого в (267) можно пренебречь. Тогда

$$\bar{E} = \frac{\eta\omega}{2} + \eta\omega e^{-\frac{\eta\omega}{k_o T}}. \quad (270)$$

В этом случае при $T \rightarrow 0$ $\bar{E} \rightarrow \frac{\eta\omega}{2}$, то есть в этой области температур «работают» законы квантовой механики.

12.4. Уравнение состояния для Ферми- и Бозе-газов

Число частиц dN в элементе фазового пространства $d\Gamma = dp_x dp_y dp_z dx dy dz$ равно

$$dN = \bar{n} g d\Gamma, \quad (271)$$

где \bar{n} - функция распределения Ферми- и Бозе-частиц,

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1}, \quad (272)$$

g - кратность вырождения ($g = 2S + 1$, S - спин), знак (+) относится к Ферми-частицам, а (-) – к Бозе-частицам. Здесь учитывается, что при данном значении импульса состояние частицы определяется также ее спином. Энергия ε частицы здесь квазиклассична и равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (273)$$

Интегрируя (271) по x, y, z и переходя в сферическую систему координат в пространстве импульсов после интегрирования по углам Θ и φ , в итоге получим

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2 \eta^3 \left(e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1 \right)}. \quad (274)$$

Так как $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, то формулу (274) можно переписать следующим образом:

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \eta^3 e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1}. \quad (275)$$

Полное число частиц N определится интегрированием этого выражения:

$$N = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \eta^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1}. \quad (276)$$

В формуле для потенциала Ω (236) от суммирования перейдем к интегрированию:

$$\Omega = \mu \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \eta^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu_s - \varepsilon}{\Theta}} \right) d\varepsilon. \quad (277)$$

После интегрирования получим

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \eta^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1}. \quad (278)$$

Найдем полную энергию газа E :

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon dN = \frac{gVm^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} \pi^2 \eta^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{\Theta}} \pm 1}. \quad (279)$$

Сравнивая формулы (278) и (279) и имея в виду, что $\Omega = -PV$, получим

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (280)$$

Это, как известно, есть основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.

13. Теплоемкость твердого тела

Существенной особенностью твердого тела, в противоположность газу и жидкости, является то, что его атомы колеблются около некоторых фиксированных в пространстве положений равновесия. Таким образом, при достаточно малых амплитудах колебаний атомов твердое тело можно рассматривать как механическую систему с большим числом степеней свободы. Из классической механики известно, что для такой системы из N атомов можно ввести нормальные координаты q_i , число которых равно числу степеней свободы системы $3N$. Функция Гамильтона такой системы в гармоническом приближении имеет вид

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2m_i} p_i^2 + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right), \quad (281)$$

где p_i - обобщенные импульсы, сопряженные с нормальными координатами q_i ; m_i - постоянные коэффициенты; ω_i - частоты нормальных колебаний. Можно сказать, что в гармоническом приближении тепловое движение N атомов твердого тела может быть представлено как совокупность $3N$ независимых нормальных колебаний или мод.

Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы следует, что если функция Гамильтона имеет вид (281), то энергия твердого тела может быть записана как

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\left\langle \frac{1}{2m_i} p_i^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{k_o T}{2} + \frac{k_o T}{2} \right) = 3Nk_o T. \quad (282)$$

Теплоемкость C_V одной грамм-молекулы твердого тела при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} = 3N_A k_o = 3R = 5,94 \text{ ккал/град} \cdot \text{моль}. \quad (283)$$

Это так называемый закон Дюлонга – Пти.

Однако экспериментальные исследования показали, что теплоемкость при понижении температуры (в области криогенных температур) уменьшается в решительном противоречии с выводами классической статистики (283).

Среднюю энергию грамм-молекулы твердого тела можно с учетом (267) записать

$$\tilde{E} = 3N_A \bar{E} = 3N_A \left[\frac{\eta\omega}{2} + \frac{\eta\omega}{e^{\frac{\eta\omega}{T}} - 1} \right], \quad (284)$$

тогда формула для теплоемкости C_V будет иметь следующее выражение:

$$C_V = \frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1 \right]^2}, \quad (285)$$

где $T_E = \frac{\eta\omega}{k_o}$ - характеристическая температура Эйнштейна.

При высоких температурах, когда $T > T_E$, получаем, что $C_V = 3R$, а при низких температурах, когда $T \ll T_E$,

$$C_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}. \quad (286)$$

Из (286) следует, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкость C_V стремится к нулю по экспоненциальному закону, хотя на опыте убывание C_V твердых тел происходит не так быстро.

Более строгая квантовая теория теплоемкости твердого тела требует учета всех возможных колебаний его атомов, то есть учета всего спектра нормальных колебаний. Так как твердое тело – система с огромным числом степеней свободы, то распределение частот нормальных колебаний носит квазинепрерывный характер. Энергию твердого тела в этом случае можно представить следующим образом:

$$\tilde{E} = \int_0^{\omega_{\max}} \bar{E} q(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\eta\omega}{2} q(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\eta\omega q(\omega) d\omega}{e^{\frac{\eta\omega}{T}} - 1}, \quad (287)$$

где ω_{\max} - максимальная частота колебаний атомов твердого тела; $q(\omega)$ - число колебаний на единичный интервал частот. Определение $q(\omega)$ для кристалла связано с большими трудностями. Экспериментально $q(\omega)$ может быть получена методами нейтрографии. Для теоретического определения $q(\omega)$ в

случае одноатомного тела П.Дебай в 1912 г. воспользовался моделью однородной изотропной непрерывной упругой среды. Эта модель хороша для длинных упругих волн. Он нашел, что в этом случае

$$q(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2\nu_0^3} \omega^2, \quad (288)$$

где $\frac{1}{\nu_0^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\nu_e^3} + \frac{2}{\nu_t^3} \right)$, ν_e , ν_t - скорость продольных и поперечных упругих волн в твердом теле. Максимальную частоту ω_{\max} Дебай определил из того условия, что полное число нормальных колебаний равно числу степеней свободы твердого тела:

$$\int_0^{\omega_{\max}} q(\omega) d\omega = 3N. \quad (289)$$

Подставляя (288) в (289), получим, что

$$\omega_{\max} = \nu_0 \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (290)$$

где $\Omega_0 = \frac{V}{N}$ - объем, приходящийся на один атом.

С учетом (288) оценим энергию твердого тела (287):

$$\tilde{E} = \tilde{E}_0 + 3RTD\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (291)$$

где $\tilde{E}_0 = \frac{3V\eta}{16\pi^2\nu_0^3} \omega_{\max}^4$; $D(t) = \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ - функция Дебая; $T_D = \frac{\eta\omega_{\max}}{k_0}$; T_D -

температура Дебая; $\omega_{\max} = \omega_D$ - частота Дебая.

Если произвести оценку теплоемкости, то для высоких температур получим классическое выражение $C_V = 3R$. Для низких температур

$$C_V \sim \left(\frac{T}{T_D} \right)^3, \quad (292)$$

что весьма удовлетворительно соответствует результатам эксперимента.

Литература

- 1.Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976.
- 2.Суханов А.Д. Лекции по квантовой физике. – М.: Высш. шк., 1991.
- 3.Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973.

4.Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: В 9 ч. – М.: Мир, 1976.

5.Шпольский Э.В. Атомная физика: В 2 т. – М.: Наука, 1974.

6.Квасов Н.Т. Загадка движения (Мир и его описание человеком). // Человек. Общество. Мир. 1997. №7. С.92-112.

7.Квасов Н.Т. Физика конденсированного состояния. – Мн.: БГУИР, 2003.

Учебное издание

Квасов Николай Трофимович

**ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

Учебное пособие
по курсу «Физика»
для студентов всех специальностей и
форм обучения БГУИР

Редактор Т.Н.Крюкова
Корректор Е.Н.Батурчик
Компьютерная верстка

Подписано в печать	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Печать ризографическая.	Гарнитура «Таймс».	Усл.печ.л.
Уч.-изд.л. 3,4.	Тираж 200 экз.	Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»
Лицензия ЛП №156 от 13.12.2003.
Лицензия ЛВ №509 от 03.08.2001.
220013, Минск, П.Бровки, 6