

# Квантовая механика

О.Ю. Андреев

13 июня 2024 г.

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>7</b>
1.1	Список литературы . . . . .	7
1.2	Константы . . . . .	7
1.3	Экспериментальные данные, которые не могут быть объяснены в рамках классической механики . . . . .	8
1.3.1	Комбинационный принцип Ритца (Rydberg–Ritz combination principle). 1908 . . . . .	9
1.3.2	Опыты Франка–Герца (James Franck, Gustav Hertz). 1914 . . . . .	9
1.3.3	Опыты Штерна–Герлаха (Otto Stern, Walther Gerlach). 1922 . . . . .	10
1.4	Опыты, демонстрирующие волновые свойства электрона . . . . .	10
1.4.1	Гипотеза де Бройля (Louis de Broglie). 1924 . . . . .	10
1.4.2	Опыт Дж. П. Томсона (George Paget Thomson). 1927 . . . . .	11
1.4.3	Опыт Л. Бибермана, Н. Сушкина и В. Фабриканта. 1949 . . . . .	13
1.4.4	Опыт Дэвиссона–Джермера (Clinton Joseph Davisson, Lester Germer). 1928 . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Математический аппарат квантовой механики</b>	<b>14</b>
2.1	Гильбертово пространство . . . . .	14
2.2	Примеры гильбертова пространства. . . . .	19
2.2.1	Пространство $l_2$ : бесконечные последовательности комплексных чисел	19
2.2.2	Пространство функций $L_2$ . . . . .	20
2.3	Операторы в гильбертовом пространстве . . . . .	21
2.3.1	Примеры операторов . . . . .	21
2.4	Соотношения между операторами . . . . .	23
2.5	Свойства операторов . . . . .	25
2.6	Свойства самосопряжённого (эрмитовского) оператора . . . . .	27
2.7	Примеры самосопряжённых (эрмитовских) операторов . . . . .	32
2.8	Дельта-функция . . . . .	37
2.8.1	Дельтообразная последовательность $f_a(x) = \frac{1}{2a}$ (при $-a \leq x \leq a$ ) . . . . .	38
2.8.2	Дельтообразная последовательность $\Phi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}$ . . . . .	40

2.8.3	Дельтообразная последовательность $F_A(x) = \frac{\sin Ax}{\pi x}$ . . . . .	41
2.8.4	Общая процедура построения дельтообразных последовательностей . . . . .	43
2.9	Свойства дельта-функции . . . . .	44
2.10	Собственные функции операторов с непрерывным спектром . . . . .	48
2.10.1	Собственные функции оператора импульса . . . . .	48
2.10.2	Собственные функции оператора координаты . . . . .	49
2.11	Унитарные операторы . . . . .	50
2.12	Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора . . . . .	52
2.12.1	Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с дискретным спектром . . . . .	52
2.12.2	Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с непрерывным спектром . . . . .	54
2.12.3	Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с дискретным и непрерывным спектром . . . . .	57
2.13	Оператор координаты и импульса в импульсном представлении . . . . .	58
2.14	Функция от оператора . . . . .	61
2.15	Две теоремы о коммутирующих операторах . . . . .	62
2.16	Интегральный оператор в импульсном представлении . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Основы квантовой механики</b> . . . . .	<b>65</b>
3.1	Операторы в квантовой механике и физические величины. Вероятность и плотность вероятности нахождения физической величины. . . . .	65
3.2	Волновая функция . . . . .	67
3.2.1	Определение 1. . . . .	69
3.3	Бра- и кет-вектора . . . . .	72
3.3.1	Волновая функция. Определение 2. . . . .	74
3.3.2	Измеримость физической величины . . . . .	76
3.4	Редукция волнового пакета . . . . .	80
3.5	Оператор импульса . . . . .	80
3.5.1	Квантовые скобки Пуассона . . . . .	83
3.6	Одновременная измеримость физических величин. Соотношение неопределённости . . . . .	87
3.7	Уравнение Шрёдингера (Erwin Schrödinger). Производная по времени от оператора . . . . .	91
3.8	Оператор эволюции . . . . .	94
3.9	Стационарные состояния . . . . .	96
3.10	Уравнение неразрывности . . . . .	99
3.11	Примеры гамильтонианов . . . . .	102
3.12	Представление Гейзенберга (Werner Heisenberg) . . . . .	107
3.12.1	Операторы координаты и импульса представления Гейзенберга . . . . .	110
3.13	Уравнения Эренфеста (Paul Ehrenfest) . . . . .	113

3.14	Минимизирующий волновой пакет . . . . .	116
3.15	Эволюция во времени минимизирующего волнового пакета . . . . .	119
3.16	Расплывание минимизирующего волнового пакета. Пример свободной частицы. . . . .	122
3.17	Полный набор квантовых чисел. Физический смысл скалярного произведения волновых функций . . . . .	127
3.18	Матричное представление операторов . . . . .	130
<b>4</b>	<b>Свойства стационарного уравнения Шрёдингера</b>	<b>132</b>
4.1	Одномерное движение . . . . .	132
4.2	Качественный анализ спектра гамильтониана . . . . .	135
4.3	Симметрия (чётность) решений стационарного уравнения Шрёдингера . . . . .	140
4.4	Сравнение движения классической и квантовой частицы . . . . .	143
4.5	Непрерывность волновой функции и её первой производной . . . . .	145
4.6	Импульсное представление уравнения Шрёдингера . . . . .	147
4.7	Теорема вириала . . . . .	152
<b>5</b>	<b>Простейшие модели</b>	<b>156</b>
5.1	Прямоугольная потенциальная яма . . . . .	156
5.2	Прямоугольный потенциальный барьер . . . . .	162
5.3	Гармонический осциллятор . . . . .	167
5.4	Когерентные состояния гармонического осциллятора . . . . .	178
<b>6</b>	<b>Движение в центральном поле</b>	<b>182</b>
6.1	Оператор орбитального момента . . . . .	182
6.1.1	Операторы сдвига и поворота . . . . .	185
6.1.2	Инверсия . . . . .	187
6.2	Оператор орбитального момента в сферических координатах . . . . .	187
6.3	Оператор момента . . . . .	193
6.4	Орбитальный момент $l = 1$ . . . . .	197
6.5	Вектора. Спин $s = 1$ . . . . .	200
6.6	Явный вид оператора спина ( $s = 1$ ) . . . . .	206
6.7	Спиноры. Матрицы Паули. Спин $s = \frac{1}{2}$ . . . . .	209
6.8	Сложение моментов $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})$ . . . . .	216
6.9	Сложение моментов $(j_1 + j_2)$ . . . . .	221
6.9.1	Шаровые спиноры (spinor spherical harmonics) . . . . .	224
6.9.2	Шаровые векторы (vector spherical harmonics) . . . . .	225
6.10	Движение в центральном поле. Радиальное уравнение Шрёдингера . . . . .	226
6.10.1	Асимптотика волновой функции при $r \rightarrow 0$ . . . . .	229
6.10.2	Асимптотика волновой функции при $r \rightarrow \infty$ . . . . .	230
6.11	Движение в кулоновском поле. Дискретный спектр . . . . .	231

6.12	1s-электрон . . . . .	237
6.13	Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр ( $\psi_{Elm\mu}$ ) . . . . .	242
6.14	Свободная частица как частица в центральном поле . . . . .	247
6.15	Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр ( $\psi_{\mathbf{p}\mu}^{(\pm)}$ ) . . . . .	251
6.16	Частица в сферически-симметричной яме . . . . .	256
<b>7</b>	<b>Уравнение Дирака</b>	<b>260</b>
7.1	Уравнение Дирака для свободной частицы . . . . .	260
7.2	Спектр и стационарные состояния уравнения Дирака для свободного электрона . . . . .	266
7.3	Полный угловой момент электрона . . . . .	273
7.4	Зарядовое сопряжение . . . . .	279
7.5	Нерелятивистский предел уравнения Дирака. Уравнение Паули. . . . .	284
7.6	Нерелятивистский предел уравнения Дирака. Релятивистские поправки. . . . .	289
7.7	Уравнение неразрывности для уравнения Дирака . . . . .	296
7.8	Радиальное уравнение Дирака . . . . .	300
7.9	Собственные функции уравнения Дирака с определённой энергией, полным угловым моментом и чётностью . . . . .	305
7.10	Уравнение Дирака с кулоновским полем. Дискретный спектр . . . . .	307
7.11	Уравнение Дирака с кулоновским полем. Непрерывный спектр . . . . .	319
<b>8</b>	<b>Приближённые методы в квантовой механике</b>	<b>325</b>
8.1	Стационарная теория возмущений . . . . .	325
8.2	Квазивырожденная стационарная теория возмущений . . . . .	331
8.3	Низший порядок теории возмущений для случая двух квазивырожденных уровней . . . . .	336
8.4	Эффект Зеемана. Бесспиновая частица . . . . .	338
8.5	Аномальный эффект Зеемана . . . . .	342
8.6	Эффект Пашена-Бака . . . . .	347
8.7	Эффект Штарка . . . . .	350
8.7.1	Квадратичный эффект Штарка . . . . .	350
8.7.2	Линейный эффект Штарка . . . . .	353
8.8	Теория нестационарных возмущений . . . . .	354
8.9	Квантовые переходы под действием гармонического во времени возмущения . . . . .	358
8.10	Квантовые переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени . . . . .	366
8.11	Примеры внезапного включения возмущения: толчок ядра атома . . . . .	371
8.12	Примеры внезапного включения возмущения: $\beta$ -распад ядра атома . . . . .	373

<b>9</b>	<b>Движение в магнитном поле</b>	<b>380</b>
9.1	Спин в магнитном поле . . . . .	380
9.2	Движение в однородном магнитном поле . . . . .	384
9.3	Фаза Берри . . . . .	389
9.4	Плотность потока вероятности и векторный потенциал . . . . .	395
9.5	Эффект Ааронова-Бома . . . . .	400
<b>10</b>	<b>Теория рассеяния</b>	<b>408</b>
10.1	Рассеяние микрочастиц . . . . .	408
10.1.1	Сечение рассеяния . . . . .	408
10.2	Функция Грина и интегральная форма уравнения Шрёдингера. . . . .	416
10.3	Формула Борна . . . . .	421
10.4	Рассеяние заряженных частиц на экранированном кулоновском потенциале (потенциале Юкавы) . . . . .	423
10.5	Рассеяние заряженных частиц атомами . . . . .	424
10.6	Метод парциальных волн . . . . .	429
10.7	Эффект Рамзауера . . . . .	433
<b>11</b>	<b>Квантовая задача многих тел</b>	<b>439</b>
11.1	Система тождественных частиц. Принцип Паули. . . . .	439
11.2	Одночастичное приближение . . . . .	441
<b>12</b>	<b>Матрица плотности</b>	<b>448</b>
12.1	Матрица плотности . . . . .	448
12.2	Свойства матрицы плотности. Статистический оператор . . . . .	451
12.3	Примеры чистых и смешанных состояний частицы со спином $s = 1/2$ . . . . .	456
12.4	Квантовое уравнение Лиувилля . . . . .	458
12.5	Матрица плотности подсистемы . . . . .	460
<b>13</b>	<b>Введение в теорию молекул</b>	<b>463</b>
13.1	Адиабатическое приближение (приближение Борна-Оппенгеймера) . . . . .	463
13.2	Система двух электронов . . . . .	467
13.3	Молекула водорода. Ковалентная связь . . . . .	471
<b>14</b>	<b>Метод Хартри-Фока</b>	<b>478</b>
14.0.1	Детерминант Слэтера . . . . .	478
14.0.2	Вариационный принцип . . . . .	483
14.0.3	Уравнение Хартри-Фока . . . . .	484
14.1	Теорема Купманса . . . . .	491

<b>15</b>	<b>Метод функционала плотности</b>	<b>493</b>
15.1	Теорема Хоэнберга-Кона (Hohenberg-Kohn) . . . . .	493
15.2	Уравнение Кона-Шэма (Kohn-Sham) . . . . .	498

# Глава 1

## Введение

Андреев Олег Юрьевич

Кафедра квантовой механики

<http://fock.phys.spbu.ru/>

### 1.1 Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *“Теоретическая механика. Том 3. Квантовая механика (нерелятивистская механика)”*
2. Давыдов А.С. *“Квантовая механика”*
3. Абаренков И.В. *“Квантовая механика. Краткий конспект лекций И.В. Абаренкова”*
4. Абаренков И.В., Загуляев С.Н. *“Простейшие модели в квантовой механике”*
5. Иванов М.Г. *“Как понимать квантовую механику”*
6. Мессиа А. *“Квантовая механика. т.1,2”*

### 1.2 Константы

- постоянная Планка

$$\begin{aligned} \hbar &= \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s} = 1.05 \times 10^{-27} \text{ Erg s} \\ &= 6.6 \times 10^{-16} \text{ eV s} \end{aligned}$$



- масса электрона

$$m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.51 \text{ MeV}/c^2$$

- скорость света

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$

- заряд электрона

$$\text{SI: } e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}, \quad |\mathbf{F}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2}, \quad \text{div} \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho$$

$$\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

$$\text{CGS: } e = -4.8 \times 10^{-10} \text{ statC}, \quad |\mathbf{F}| = \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2}, \quad \text{div} \mathbf{E} = 4\pi \rho$$

- постоянная тонкой структуры

$$\text{SI: } \alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$\text{CGS: } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Мы будем использовать систему CGS.

- боровский радиус

$$a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

- радиус ядра

$$R_{\text{H}} = 0.84 \times 10^{-15} \text{ m}$$

$$R_{\text{U}} = 5.9 \times 10^{-15} \text{ m}$$

### 1.3 Экспериментальные данные, которые не могут быть объяснены в рамках классической механики

К концу 18 – началу 19 веков накопилась масса экспериментальных данных, указывающих на то, что классическая механика не может корректно описывать свойства микромира.

- Равновесное излучение. Излучение абсолютно чёрного тела.
- Молекулы. Твёрдые тела.

Рассмотрим несколько экспериментов.

### 1.3.1 Комбинационный принцип Ритца (Rydberg–Ritz combination principle). 1908

Длины волн ( $\lambda$ ) излучаемых фотонов удовлетворяют следующей эмпирической формуле

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 < n_2. \quad (1.1)$$

Уровни энергии атома водорода

$$E_n = -\frac{hcR_{\text{H}}}{n^2} \sim \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

$n$  – главное квантовое число,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} = 6.58 \times 10^{-16} \text{eV} \cdot \text{s} \quad - \quad \text{постоянная Планка}, \quad (1.3)$$

$$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{m/s} \quad - \quad \text{скорость света}, \quad (1.4)$$

$$R_{\text{H}} = 1.1 \times 10^7 \text{m}^{-1} \quad - \quad \text{постоянная Ридберга}. \quad (1.5)$$

$$\Delta E_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = hcR_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_{n_2 \rightarrow n_1}}. \quad (1.6)$$

### 1.3.2 Опыты Франка–Герца (James Franck, Gustav Hertz). 1914

Нобелевская премия 1925 года: За открытие законов соударения электрона с атомом.

[https://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Hertz\\_experiment](https://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Hertz_experiment)

- Franck, J.; Hertz, G. “Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben” [On the collisions between electrons and molecules of mercury vapor and the ionization potential of the same]. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (in German). **16**, 457–467 (1914).

<https://doi.org/10.1002/phbl.19670230702>

- Franck, J.; Hertz, G. (1914). “Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,6  $\mu\mu$  durch Elektronenstöße” [On the excitation of mercury resonance lines at 253.6 nm by electron collisions]. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (in German). **16**, 512–517 (1914).

### 1.3.3 Опыты Штерна–Герлаха (Otto Stern, Walther Gerlach). 1922

Gerlach, W., Stern, O. “*Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld.*” Z. Physik **9**, 349–352 (1922)

<https://doi.org/10.1007/BF01326983>

[https://en.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach\\_experiment](https://en.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach_experiment)

Атомы серебра ( ${}_{47}\text{Ag}=[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ ) пропускали через неоднородное магнитное поле и регистрировали их отклонение.

Результаты эксперимента объясняются наличием спина у атомов серебра (у электрона), проекция которого может принимать только два значения. Эксперимент также показал, что проекция спина может иметь определённое значение только на одну ось.

## 1.4 Опыты, демонстрирующие волновые свойства электрона

Дж. П. Томсон совместно с С. Дж. Дэвиссоном получили Нобелевскую премию 1937 года: За экспериментальное открытие дифракции электронов на кристаллах

### 1.4.1 Гипотеза де Бройля (Louis de Broglie). 1924

Каждой частице соответствует волна с длиной волны  $\lambda = h/p$

$$\psi(\mathbf{r}, t) \sim e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad (1.7)$$

Плотность вероятности найти частицу в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  есть  $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ .

### 1.4.2 Опыт Дж. П. Томсона (George Paget Thomson). 1927

Открытие электрона: Дж. Дж. Томсон (Joseph John Thomson), 1897 год.

Дж. Дж. Томсон получили Нобелевскую премию 1906 года: В знак признания его теоретических и экспериментальных исследований, посвящённых проводимости электричества газами.

G. P. Thomson, "Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film.", Nature **119**, 890 (1927)

<https://doi.org/10.1038/119890a0>

G. P. Thomson, "Experiments on the Diffraction of Cathode Rays" (1927)

<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1928.0022>

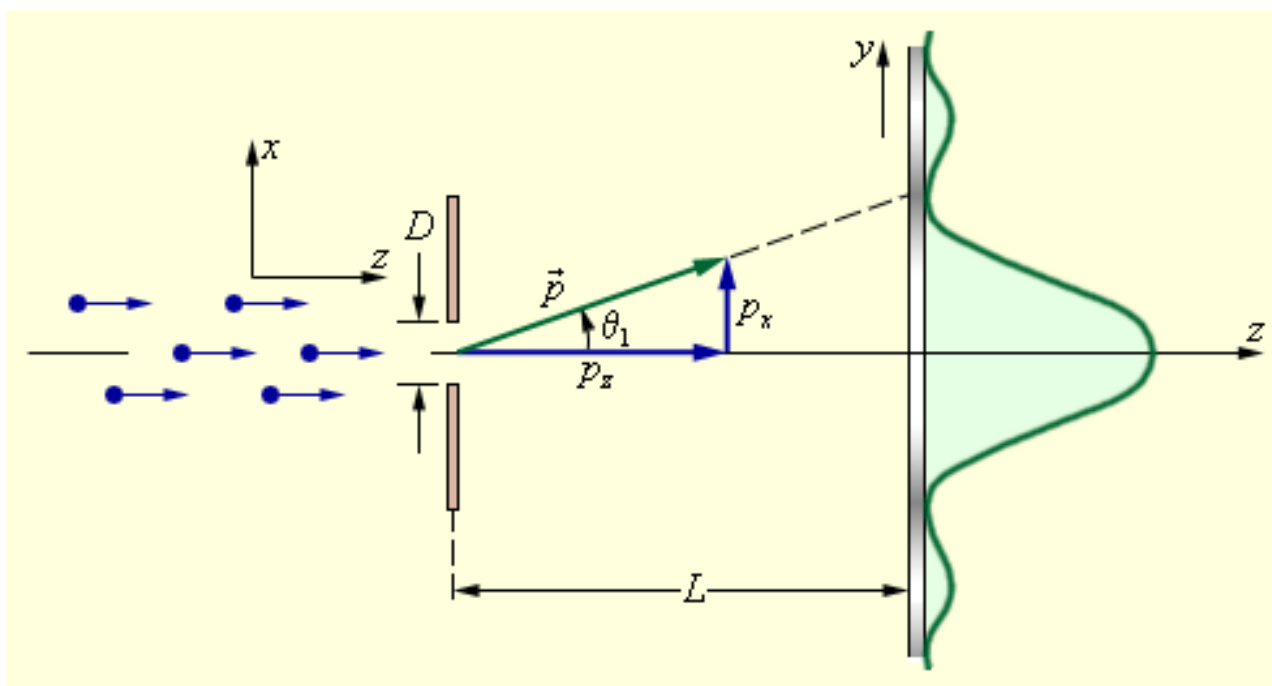


Рис. 1.1:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.8)$$

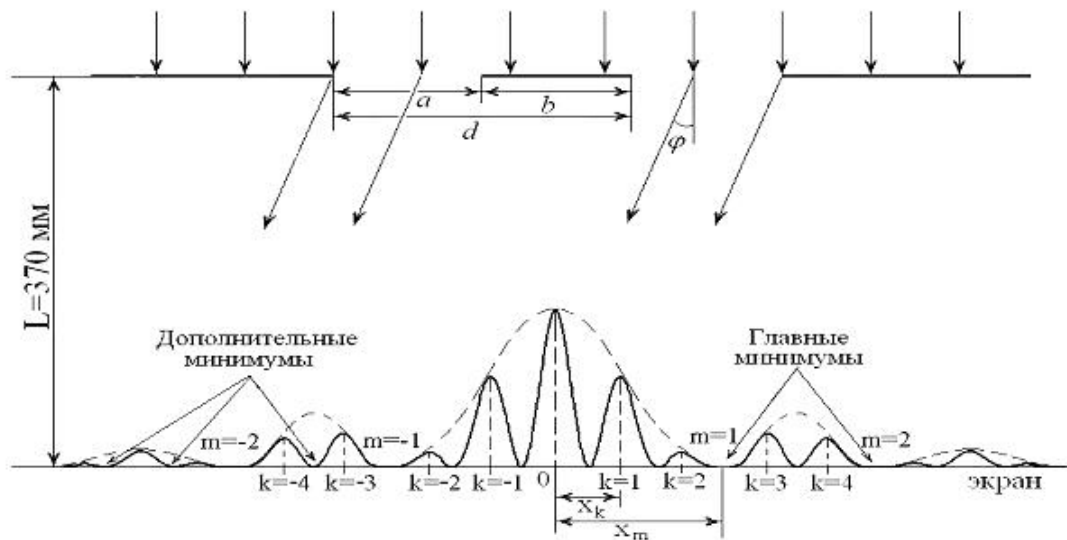
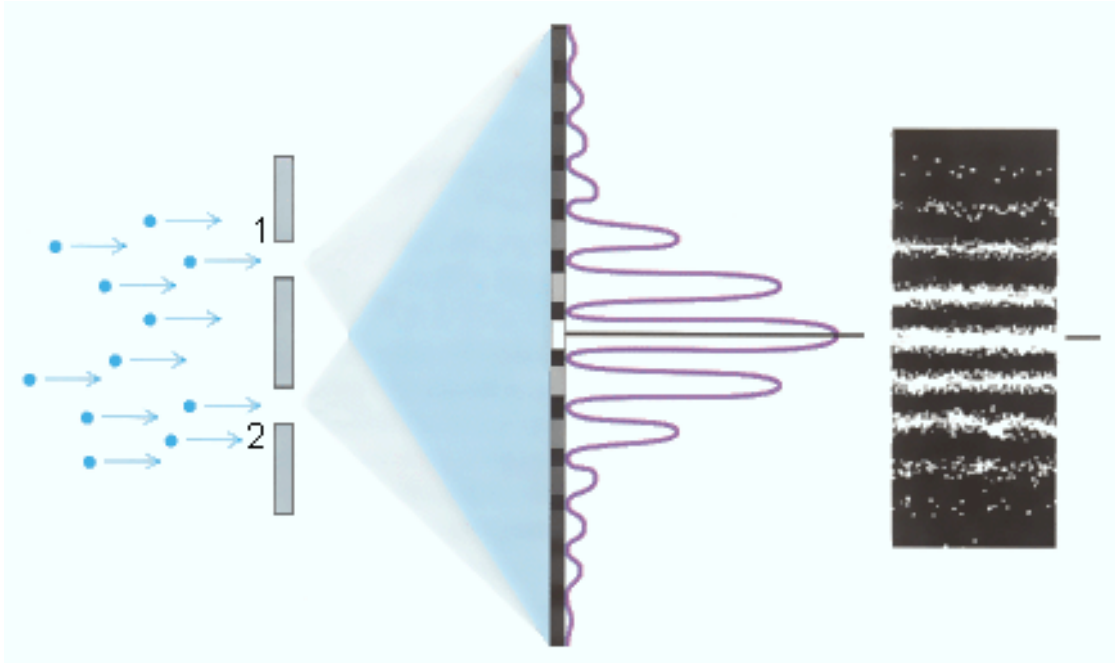


Рис. 2

Рис. 1.2:

### 1.4.3 Опыт Л. Бибермана, Н. Сушкина и В. Фабриканта. 1949

Л. Биберман, Н. Сушкин, В. Фабрикант, “Дифракция одиночных поочерёдно летящих электронов”, УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК **38** 570–571 (1949)

<https://doi.org/10.3367/UFNr.0038.194908e.0570>

### 1.4.4 Опыт Дэвиссона–Джермера (Clinton Joseph Davisson, Lester Germer). 1928

C. J. Davisson and L. H. Germer, “*Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel*”, PNAS **14**, 317-322 (1928)

<https://www.pnas.org/content/14/4/317>

C. J. Davisson, “*Are Electrons Waves?*”, Franklin Institute Journal **205**, 597 (1928)

[https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(28\)90979-5](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(28)90979-5)

# Глава 2

## Математический аппарат квантовой механики

### 2.1 Гильбертово пространство

Гильбертово пространство — линейное (векторное) пространство над полем комплексных чисел. Гильбертово пространство будем обозначать буквой  $\mathcal{H}$ . Элементы гильбертова пространства (вектора) мы будем обозначать буквами  $f, g, h, \psi, \varphi, \chi \in \mathcal{H}$ ; комплексные числа (скаляры) будем обозначать буквами  $a, b, c, x, y, z \in \mathbb{C}$ .

**I.** В гильбертовом пространстве определены операции сложения и умножения на комплексное число

$$f + g = h, \quad h \in \mathcal{H}, \quad \forall f, g \in \mathcal{H} \quad (2.1)$$

$$af = g, \quad g \in \mathcal{H}, \quad \forall f \in \mathcal{H}, \quad \forall a \in \mathbb{C}. \quad (2.2)$$

Эти операции обладают следующими свойствами

1.  $f + g = g + f, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}$  (коммутативность сложения);
2.  $f + (g + h) = (f + g) + h, \quad \forall f, g, h \in \mathcal{H}$  (ассоциативность сложения);
3.  $\exists \theta \in \mathcal{H} : f + \theta = f, \quad \forall f \in \mathcal{H}$  (существование нейтрального элемента относительно сложения);
4.  $\forall f \in \mathcal{H} \quad \exists (-f) \in \mathcal{H} : f + (-f) = \theta$  (существование противоположного элемента относительно сложения);
5.  $a(bf) = (ab)f, \quad \forall a, b \in \mathbb{C}, \forall f \in \mathcal{H}$  (ассоциативность умножения на скаляр);
6.  $1 \cdot f = f, \quad \forall f \in \mathcal{H}$  (умножение на нейтральный (по умножению) элемент поля  $\mathbb{C}$  сохраняет вектор).

7.  $(a + b)f = af + bf, \quad \forall a, b \in \mathbb{C}, \forall f \in \mathcal{H}$  (дистрибутивность умножения на вектор относительно сложения скаляров);
8.  $a(f + g) = af + ag, \quad \forall a \in \mathbb{C}, \forall f, g \in \mathcal{H}$  (дистрибутивность умножения на скаляр относительно сложения векторов).

**II.** В гильбертовом пространстве определено скалярное произведение

$$(f, g) = a, \quad a \in \mathbb{C}, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}. \quad (2.3)$$

По определению скалярное произведение обладает следующими свойствами

1.  $(f + g, h) = (f, h) + (g, h), \quad \forall f, g, h \in \mathcal{H};$
2.  $(af, g) = a^*(f, g), \quad \forall f, g \in \mathcal{H}, \quad \forall a \in \mathbb{C};$
3.  $(f, g) = (g, f)^*, \quad \forall f, g \in \mathcal{H};$
4.  $(f, f) \geq 0, \forall f \in \mathcal{H}, \quad \text{причём } (f, f) = 0 \iff f = \theta.$

Из свойств 2 и 3 следует, что

$$(f, ag) = a(f, g), \quad \forall f, g \in \mathcal{H}, \quad \forall a \in \mathbb{C}. \quad (2.4)$$

Мы также будем использовать следующие обозначения для скалярного произведения

$$(f, g) = \langle f | g \rangle. \quad (2.5)$$

**III.** Гильбертово пространство бесконечномерно.

Введём понятие линейно независимых элементов гильбертова пространства. Элементы  $f_1, f_2, \dots, f_n \in \mathcal{H}$  называются линейно независимыми, если из равенства

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = 0 \quad (2.6)$$

следует, что

$$c_1 = 0, \quad c_2 = 0, \quad \dots, \quad c_n = 0. \quad (2.7)$$

Из того, что гильбертово пространство бесконечномерно, следует, что для любого конечного  $n$  существует  $n$  линейно независимых элементов гильбертова пространства.

Введём несколько понятий.



- **Норма** элемента  $f \in \mathcal{H}$  есть

$$\|f\| = |\sqrt{(f, f)}|. \quad (2.8)$$

- Бесконечная последовательность элементов  $f_1, f_2, \dots$  **сходится к пределу**  $f$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f_n = f, \quad (2.9)$$

если

$$\forall \varepsilon > 0 \quad \exists N : \quad \|f - f_n\| \leq \varepsilon, \quad \forall n > N. \quad (2.10)$$

- **Ряд**  $\sum_{k=1}^{\infty} f_k$  **сходится**, если сходится последовательность конечных сумм

$$g_n = \sum_{k=1}^n f_k, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.11)$$

В этом случае сумма ряда есть

$$\sum_{k=1}^{\infty} f_k = \lim_{n \rightarrow \infty} g_n. \quad (2.12)$$

- Элементы  $f, g \in \mathcal{H}$  являются **ортгоналными**, если

$$(f, g) = 0. \quad (2.13)$$

- **Ортонормированные** системы элементов гильбертова пространства. Последовательность элементов  $f_1, f_2, \dots$  (конечная или бесконечная) называется ортонормированной, если

$$(f_i, f_j) = \delta_{i,j}, \quad \forall i, j. \quad (2.14)$$

- **Замкнутая ортонормированная система**  $(f_1, f_2, \dots \in \mathcal{H}, (f_i, f_j) = \delta_{i,j})$ .

Величины  $a_k = (f_k, g)$  называется Фурье коэффициентами элемента  $g \in \mathcal{H}$ .

– В качестве примера рассмотрим элемент, который имеет вид

$$g = a_1 f_1 + a_2 f_2. \quad (2.15)$$

Легко получить, что (см. Ур. (2.4))

$$\begin{aligned}(f_1, g) &= (f_1, a_1 f_1) + (f_1, a_2 f_2) = a_1(f_1, f_1) + a_2(f_1, f_2) = a_1 \delta_{1,1} + a_2 \delta_{1,2} \\ &= a_1,\end{aligned}\tag{2.16}$$

$$(f_2, g) = a_2\tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}(g, g) &= (a_1 f_1 + a_2 f_2, a_1 f_1 + a_2 f_2) \\ &= (a_1 f_1, a_1 f_1) + (a_1 f_1, a_2 f_2) + (a_2 f_2, a_1 f_1) + (a_2 f_2, a_2 f_2) \\ &= a_1^* a_1 (f_1, f_1) + a_1^* a_2 (f_1, f_2) + a_2^* a_1 (f_2, f_1) + a_2^* a_2 (f_2, f_2) \\ &= |a_1|^2 + |a_2|^2.\end{aligned}\tag{2.18}$$

Следующий ряд называется рядом Фурье для элемента  $g$

$$g^F = \sum_k a_k f_k = \sum_k (f_k, g) f_k.\tag{2.19}$$

Легко получить, что

$$\begin{aligned}\|g^F\|^2 &= (g^F, g^F) = \sum_{k,l} (a_k f_k, a_l f_l) = \sum_{k,l} a_k^* a_l (f_k, f_l) = \sum_{k,l} a_k^* a_l \delta_{kl} \\ &= \sum_k |a_k|^2.\end{aligned}\tag{2.20}$$

Бесконечная ортонормированная система элементов  $f_1, f_2, \dots$  называется **замкнутой**, если

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = \|g\|^2, \quad \forall g \in \mathcal{H}.\tag{2.21}$$

Иначе можно сказать: если  $\|g^F\| = \|g\|$ ,  $\forall g \in \mathcal{H}$ .

Замечание: если мы удалим несколько элементов из замкнутой системы элементов, она по-прежнему останется бесконечной, но уже не будет замкнутой.

В общем случае  $g^F \neq g$  и

$$\sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 \leq \|g\|^2.\tag{2.22}$$

- Бесконечная ортонормированная система элементов  $f_1, f_2, \dots$  называется **полной**, если в  $\mathcal{H}$  не существует элемента, за исключением нулевого, ортогонального ко всем элементам системы.

#### IV. Сходимость в себе.

Если для последовательности элементов  $f_1, f_2, \dots$  для любого  $\varepsilon > 0$  существует такое  $N$ , что  $\|f_n - f_m\| \leq \varepsilon$  для любых  $n, m > N$ , то эта последовательность сходится к пределу  $f$ , который является элементом гильбертова пространства.

V. Сепарабельность. В гильбертовом пространстве существует полная ортонормированная система элементов, представляющая собой счётное множество.

В гильбертовом пространстве полная система является замкнутой и замкнутая система является полной.

Введём ещё несколько определений.

- **Подпространство** гильбертова пространства.

Пусть имеется множество (конечное или бесконечное) элементов гильбертова пространства  $f_1, f_2, \dots$ . Всевозможные линейные комбинации этих элементов вместе с предельными точками (в смысле свойства IV) образуют подпространство.

Одномерное подпространство:  $\mathcal{L}_1 = \{af_1, a \in \mathbb{C}\}$ , где  $f_1 \in \mathcal{H}$ .

Двухмерное подпространство:  $\mathcal{L}_2 = \{a_1f_1 + a_2f_2, a_1, a_2 \in \mathbb{C}\}$ , где  $f_1, f_2$  – два линейно независимых элемента гильбертова пространства  $\mathcal{H}$ .

- **Ортогональные подпространства.** Два подпространства  $\mathcal{L}$  и  $\mathcal{M}$  называются ортогональными, если любой элемент подпространства  $\mathcal{L}$  ортогонален каждому элементу подпространства  $\mathcal{M}$ .

$$(f, g) = 0, \quad \forall f \in \mathcal{L}, g \in \mathcal{M}. \quad (2.23)$$

- **Ортогональное дополнение.** Если объединение двух ортогональных подпространств  $\mathcal{L}$  и  $\mathcal{M}$  образует всё гильбертово пространство ( $\mathcal{H} = \mathcal{L} \cup \mathcal{M}$ ), то  $\mathcal{L}$  называют ортогональным дополнением  $\mathcal{M}$ . Соответственно,  $\mathcal{M}$  называют ортогональным дополнением  $\mathcal{L}$ .

Если  $\mathcal{L}$  есть ортогональное дополнение  $\mathcal{M}$ , то любой элемент  $h \in \mathcal{H}$  может быть единственным образом представлен в виде суммы

$$h = f + g, \quad \text{где } f \in \mathcal{L}, g \in \mathcal{M}. \quad (2.24)$$

В этом случае  $f$  называют проекцией  $h$  на подпространство  $\mathcal{L}$ ,  $g$  называют проекцией  $h$  на подпространство  $\mathcal{M}$ .

Докажем единственность

$$h = f_1 + g_1 \quad (2.25)$$

$$h = f_2 + g_2 \quad (2.26)$$

$$f_1 + g_1 = f_2 + g_2 \quad (2.27)$$

$$f_1 - f_2 = g_2 - g_1 \quad (2.28)$$

$$\|f_1 - f_2\|^2 = (f_1 - f_2, f_1 - f_2) = (f_1 - f_2, g_2 - g_1) = 0 \quad (2.29)$$

$$f_1 - f_2 = \theta \quad (2.30)$$

$$f_1 = f_2. \quad (2.31)$$

- Подпространства гильбертова пространства (конечномерные или бесконечномерные) мы часто будем называть гильбертовыми пространствами.

## 2.2 Примеры гильбертова пространства.

### 2.2.1 Пространство $l_2$ : бесконечные последовательности комплексных чисел

Элементами гильбертова пространства  $\mathcal{H}$  являются бесконечные последовательности комплексных чисел

$$f = f_1, f_2, \dots, f_k, \dots \quad (2.32)$$

$$g = g_1, g_2, \dots, g_k, \dots \quad (2.33)$$

Сумма элементов

$$f + g = h = h_1, h_2, \dots, h_k, \dots \quad (2.34)$$

$$h_k = f_k + g_k. \quad (2.35)$$

Умножение элемента на комплексное число

$$af = g = g_1, g_2, \dots, g_k, \dots \quad (2.36)$$

$$g_k = af_k. \quad (2.37)$$

Скалярное произведение

$$(f, g) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k^* g_k. \quad (2.38)$$

Будем также требовать, чтобы для всех элементов гильбертова пространства было выполнено

$$(f, f) < \infty. \quad (2.39)$$

Все аксиомы гильбертова пространства выполнены.

Мы рассматриваем бесконечные последовательности, так как, строго говоря, гильбертово пространство бесконечномерно.

### 2.2.2 Пространство функций $L_2$

Элементами этого гильбертова пространства являются функции  $\varphi(x)$  вещественной переменной ( $-\infty < x < \infty$ ), интегрируемых с квадратом модуля

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi(x)|^2 < \infty. \quad (2.40)$$

Легко показать, что

$$\varphi + \psi = \chi \in L_2, \quad \forall \varphi, \psi \in L_2 \quad (2.41)$$

$$a\varphi = \psi \in L_2, \quad \forall \varphi \in L_2, a \in \mathbb{C}. \quad (2.42)$$

Скалярное произведение

$$(\varphi, \psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi(x)^* \psi(x). \quad (2.43)$$

Все аксиомы гильбертова пространства выполнены.

Гильбертовым пространством также будет аналогичное пространство функций  $n$  переменных  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n |\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 < \infty, \quad (2.44)$$

$$(\Phi, \Psi) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)^* \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (2.45)$$

## 2.3 Операторы в гильбертовом пространстве

Оператор – это правило, по которому одному элементу ( $f$ ) гильбертова пространства ( $\mathcal{H}$ ) сопоставляется другой элемент ( $g$ )

$$\hat{A}f = g. \quad (2.46)$$

$\mathcal{D}(\hat{A})$  – область определения оператора  $\hat{A}$ .

$\mathcal{R}(\hat{A})$  – область значений оператора  $\hat{A}$ .

$$\hat{A} : \mathcal{D}(\hat{A}) \rightarrow \mathcal{R}(\hat{A}). \quad (2.47)$$

Далее, для краткости изложения, мы будем говорить, что операторы определены на всём гильбертовом пространстве  $\mathcal{H}$ , т.е.  $\mathcal{D}(\hat{A}) = \mathcal{H}$ . Однако, очевидно, что это не всегда так.

### 2.3.1 Примеры операторов

1. Единичный оператор  $\hat{E}$  (или  $\hat{I}$ )

$$\hat{E}f = f, \quad \forall f \in \mathcal{H}. \quad (2.48)$$

Здесь мы можем утверждать, что  $\mathcal{D}(\hat{A}) = \mathcal{R}(\hat{A}) = \mathcal{H}$ .

2. Нулевой оператор

$$\hat{0}f = 0, \quad \forall f \in \mathcal{H}. \quad (2.49)$$

Далее нулевой элемент гильбертова пространства мы будем обозначать как 0.

Замечание: здесь важно, что равенство Ур. (2.49) должно быть выполнено для каждого элемента пространства  $\mathcal{H}$ .

3. Оператор проектирования на подпространство

Пусть имеется подпространство  $\mathcal{M}$  гильбертова пространства  $\mathcal{H}$ . Тогда любой элемент  $h \in \mathcal{H}$  можно представить в виде

$$h = f + g, \quad f \in \mathcal{M}, \quad (f, g) = 0. \quad (2.50)$$

Оператором проектирования на подпространство  $\mathcal{M}$  называется оператор  $\hat{P}_{\mathcal{M}}$  такой, что

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}h = f, \quad h \in \mathcal{H} \quad (2.51)$$

или

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}f = f, \quad f \in \mathcal{M}, \quad (2.52)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}g = 0, \quad g \notin \mathcal{M}. \quad (2.53)$$

Оператор проектирования обладает свойством идемпотентности

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}^2 = \hat{P}_{\mathcal{M}}. \quad (2.54)$$

Замечание: не путать оператор проектирования с проекционным оператором (проектором), который мы будем изучать ниже.

Далее мы рассмотрим операторы, действующие в пространстве функций одной вещественной переменной  $L_2$ .

4. Оператор умножения на переменную

$$\hat{x}\varphi(x) = x\varphi(x) = \psi(x). \quad (2.55)$$

Мы предполагаем, что  $\psi(x) = x\varphi(x)$  также интегрируема с квадратом модуля. Это сужает область определения оператора  $\hat{x}$ .

5. Оператор инверсии

$$\hat{I}\varphi(x) = \varphi(-x) = \psi(x). \quad (2.56)$$

6. Оператор сдвига

$$\hat{T}_a\varphi(x) = \varphi(x+a) = \psi(x). \quad (2.57)$$

7. Оператор масштаба ( $c > 0$ )

$$\hat{M}_c\varphi(x) = \sqrt{c}\varphi(cx) = \psi(x). \quad (2.58)$$

8. Оператор дифференцирования

$$\hat{D}\varphi(x) = \frac{d}{dx}\varphi(x) = \psi(x). \quad (2.59)$$

9. Оператор импульса

$$\hat{p}\varphi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}\varphi(x) = \psi(x). \quad (2.60)$$

10. Оператор комплексного сопряжения

$$\hat{K}\varphi(x) = (\varphi(x))^* = \psi(x). \quad (2.61)$$

11. Оператор возведения в квадрат

$$\hat{Q}\varphi(x) = \varphi(x)^2 = \psi(x). \quad (2.62)$$

12. Интегральный оператор с ядром  $L(x, x')$

$$\hat{L}\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' L(x, x')\varphi(x') = \psi(x). \quad (2.63)$$

13. Оператор перестановок

$$\hat{P}_{12}\Phi(x_1, x_2) = \Phi(x_2, x_1) = \Psi(x_1, x_2). \quad (2.64)$$

Рассмотрим операторы, действующие в пространстве  $l_2$  (бесконечные последовательности комплексных чисел).

14. Бесконечномерная матрица  $L_{ij}$  определяет оператор в пространстве  $l_2$

$$\hat{L}f = g \quad (2.65)$$

$$g_k = \sum_{i=1}^{\infty} L_{ki}f_i. \quad (2.66)$$

Напоминаю, как выглядят элементы пространства  $l_2$

$$f = f_1, f_2, \dots, f_k, \dots \quad (2.67)$$

$$g = g_1, g_2, \dots, g_k, \dots \quad (2.68)$$

## 2.4 Соотношения между операторами

1. Равенство операторов

$$\hat{A} = \hat{B}, \quad \text{если } \mathcal{D}(\hat{A}) = \mathcal{D}(\hat{B}) \text{ и } \hat{A}f = \hat{B}f, \quad \forall f \in \mathcal{D}(\hat{A}). \quad (2.69)$$



Замечание: здесь очень важно, что равенство  $\hat{A}f = \hat{B}f$  должно быть выполнено для всех элементов  $f \in \mathcal{D}(\hat{A})$ .

Мы умеем складывать и умножать операторы.

## 2. Сумма операторов

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}, \quad \text{если } \mathcal{D}(\hat{C}) = \mathcal{D}(\hat{A}) \cap \mathcal{D}(\hat{B}) \quad (2.70)$$

$$\text{и } \hat{C}f = \hat{A}f + \hat{B}f, \quad \forall f \in \mathcal{D}(\hat{C}). \quad (2.71)$$

## 3. Произведение операторов

Если  $\mathcal{D}(\hat{A}) \cap \mathcal{R}(\hat{B}) \neq \emptyset$ , мы можем ввести произведение операторов

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B}, \quad \text{если } \hat{C}f = \hat{A}(\hat{B}f), \quad \forall f \in \mathcal{D}(\hat{C}). \quad (2.72)$$

Иначе можно сказать, что

$$\hat{C}f = \hat{A}g, \quad g = \hat{B}f. \quad (2.73)$$

Для краткости изложения, мы не определяем  $\mathcal{D}(\hat{C})$  явно. Мы предполагаем, что  $g$  и  $\hat{A}g$  определены для каждого  $f \in \mathcal{D}(\hat{C})$ .

Замечание: в общем случае, мы не умеем транспонировать операторы и брать комплексное сопряжение от операторов.

## 4. Коммутатор

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.74)$$

## 5. Антиккоммутатор

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}. \quad (2.75)$$

## 6. Обратный оператор

Если оператор  $\hat{A}$  устанавливает взаимно однозначное соответствие между областью определения  $\mathcal{D}(\hat{A})$  и областью значений  $\mathcal{R}(\hat{A})$ , то это правило соответствия определяет как оператор  $\hat{A}$ , так и обратный ему оператор  $\hat{A}^{-1}$

$$g = \hat{A}f, \quad \hat{A}^{-1}g = f. \quad (2.76)$$

## 2.5 Свойства операторов

В этой главе мы будем считать, что областью определения операторов является всё гильбертово пространство

$$\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}. \quad (2.77)$$

### 1. Ограниченный оператор

Оператор  $\hat{A}$  называется ограниченным, если

$$\|\hat{A}f\| \leq p \|f\|, \quad \forall f \in \mathcal{H}, \quad \text{причём } p \text{ не зависит от } f. \quad (2.78)$$

Здесь

$$\|f\| = \langle f|f \rangle^{1/2}. \quad (2.79)$$

### 2. Линейный оператор

Оператор  $\hat{A}$  является линейным, если

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2, \quad \forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \quad \forall f_1, f_2 \in \mathcal{H}. \quad (2.80)$$

### 3. Эрмитовски сопряжённый оператор

Если оператор  $\hat{A}$  является линейным оператором, для него можно ввести эрмитовски сопряжённый оператор  $\hat{A}^+$ .

Оператор  $\hat{A}^+$  называется эрмитовски сопряжённым к оператору  $\hat{A}$ , если он удовлетворяет условию

$$\langle \hat{A}^+ f | g \rangle = \langle f | \hat{A} g \rangle, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}. \quad (2.81)$$

Используя свойство скалярного произведения  $(h, g) = (g, h)^*$ , можно показать, что из Ур. (2.81) также следует

$$\langle g | \hat{A}^+ f \rangle = \langle \hat{A} g | f \rangle, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}. \quad (2.82)$$

В общем случае для данного линейного оператора  $\hat{A}$  явный вид эрмитовски сопряжённого оператора ( $\hat{A}^+$ ) неизвестен.

Если линейный оператор  $\hat{A}$  задан как интегральный оператор с ядром  $A(x, x')$  (см. 2.63)

$$\hat{A}\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' A(x, x')\varphi(x'), \quad (2.83)$$

мы можем найти ядро эрмитовски сопряжённого оператора в явном виде

$$\hat{A}^+\psi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx A^H(x', x)\psi(x). \quad (2.84)$$

Действительно,

$$\langle \psi | \hat{A}\varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A}\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx' A(x, x')\varphi(x') \right] \quad (2.85)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx A^*(x, x')\psi(x) \right]^* \varphi(x') = \langle \hat{A}^+\psi | \varphi \rangle, \quad (2.86)$$

$$A^H(x, x') = A^*(x', x). \quad (2.87)$$

#### 4. Эрмитовский или самосопряжённый оператор.

Линейный оператор  $\hat{A}$  называется эрмитовским или самосопряжённым, если

$$\hat{A}^+ = \hat{A}. \quad (2.88)$$

Это эквивалентно выполнению условия

$$\langle \hat{A}f | g \rangle = \langle f | \hat{A}g \rangle, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}. \quad (2.89)$$

#### 5. Собственная функция и собственное значение оператора.

Если следующее условие выполнено

$$\hat{A}f = \lambda f, \quad \text{где } f \in \mathcal{H} \text{ и } f \neq 0, \quad (2.90)$$

тогда  $\lambda$  – это собственное значение, а  $f$  – собственная функция или собственный вектор.

Здесь важно, что функция  $f$  должна принадлежать гильбертовому пространству  $\mathcal{H}$ .

#### 6. Спектр оператора. Регулярные точки. Точки спектра.

Рассмотрим самосопряжённый оператор  $\hat{A}$ . Если существует оператор такой, что

$$(\hat{A} - \lambda)^{-1}, \quad \text{где } \lambda \in \mathbb{C}, \quad (2.91)$$

определённый на всём пространстве  $\mathcal{H}$  и ограниченный, тогда  $\lambda$  называется регулярной точкой. Все точки комплексной плоскости, за исключением регулярных точек, называются точками спектра.

Если  $\lambda$  является собственным числом, то она точка спектра. Действительно, если

$$(\hat{A} - \lambda)f = 0, \quad (2.92)$$

то оператор  $(\hat{A} - \lambda)^{-1}$  неограниченный.

## 7. Вырожденные собственные значения

1) Рассмотрим сначала двукратно вырожденное собственное значение. Собственное значение  $\lambda$  является двукратно вырожденным, если существует два линейно независимых вектора гильбертова пространства такие, что

$$\hat{A}f_1 = \lambda f_1, \quad \hat{A}f_2 = \lambda f_2, \quad (2.93)$$

2) Если выполнено следующее условие

$$\hat{A}f_k = \lambda f_k, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.94)$$

для  $n$  линейно независимых  $f_k \in \mathcal{H}$  ( $f_k \neq 0$ ), тогда собственное значение  $\lambda$  является  $n$ -кратно вырожденным.

В этом случае вектор

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n, \quad \text{для } \forall c_k \in \mathbb{C} \text{ таких, что } f \neq 0, \quad (2.95)$$

также является собственным вектором

$$\hat{A}f = \lambda f. \quad (2.96)$$

## 2.6 Свойства самосопряжённого (эрмитовского) оператора

Рассмотрим самосопряжённый оператор

$$\hat{A}^+ = \hat{A} \quad (2.97)$$

$$\langle \hat{A}f | f \rangle = \langle f | \hat{A}f \rangle, \quad \forall f \in \mathcal{H} \quad (2.98)$$

$$\langle \hat{A}f_1 | f_2 \rangle = \langle f_1 | \hat{A}f_2 \rangle, \quad \forall f_1, f_2 \in \mathcal{H}. \quad (2.99)$$

1. Собственные значения самосопряжённого оператора вещественные

$$\hat{A}f = \lambda f \quad (2.100)$$

$$\langle \hat{A}f | f \rangle = \langle \lambda f | f \rangle = \lambda^* \langle f | f \rangle \quad (2.101)$$

$$\langle f | \hat{A}f \rangle = \langle f | \lambda f \rangle = \lambda \langle f | f \rangle \quad (2.102)$$

$$\lambda^* = \lambda. \quad (2.103)$$

2. Собственные вектора самосопряжённого оператора могут быть нормированы на единицу.

Если  $f$  – собственный вектор,

$$\hat{A}f = \lambda f, \quad (2.104)$$

тогда вектор  $f / \|f\|$  также является собственным вектором.

$$\|f\| = \langle f | f \rangle^{1/2}. \quad (2.105)$$

3. Собственные вектора ( $f_1$  и  $f_2$ ) самосопряжённого оператора, отвечающие различным собственным значениям ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , которые  $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ) являются ортогональными ( $\langle f_1 | f_2 \rangle = 0$ ).

$$\hat{A}f_1 = \lambda_1 f_1, \quad \hat{A}f_2 = \lambda_2 f_2, \quad \lambda_1 \neq \lambda_2 \quad (2.106)$$

Тогда мы получаем

$$\langle \hat{A}f_1 | f_2 \rangle = \lambda_1 \langle f_1 | f_2 \rangle \quad (2.107)$$

$$\langle f_1 | \hat{A}f_2 \rangle = \lambda_2 \langle f_1 | f_2 \rangle \quad (2.108)$$

$$\lambda_1 \langle f_1 | f_2 \rangle = \lambda_2 \langle f_1 | f_2 \rangle \Rightarrow \langle f_1 | f_2 \rangle = 0 \quad (2.109)$$

4. Из собственных векторов, отвечающих  $n$ -кратно вырожденному собственному числу, всегда можно составить  $n$  ортогональных векторов.

Пусть у нас есть  $n$  линейно независимых векторов ( $f_k$ ), являющихся собственными векторами для собственного значения  $\lambda$

$$\hat{A}f_k = \lambda f_k, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (2.110)$$

Покажем, что из векторов  $f_k$  можно составить линейные комбинации ( $g_k$ ), которые будут ортонормированными собственными векторами, отвечающими  $\lambda$

$$\hat{A}g_k = \lambda g_k, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.111)$$

$$\langle g_k | g_{k'} \rangle = \delta_{k,k'}, \quad k, k' = 1, 2, \dots, n. \quad (2.112)$$

Ур. (2.111) следует из Ур. (2.95), (2.96).

$$\hat{A}f_1 = \lambda f_1 \quad (2.113)$$

$$g_1 = f_1 / \| f_1 \| \quad (2.114)$$

$$G_2 = f_2 - \langle f_2 | g_1 \rangle^* g_1, \quad g_2 = G_2 / \| G_2 \| \quad (2.115)$$

$$\langle G_2 | g_1 \rangle = \langle f_2 | g_1 \rangle - \langle f_2 | g_1 \rangle \langle g_1 | g_1 \rangle = 0 \quad (2.116)$$

$$\langle g_2 | g_1 \rangle = 0 \quad (2.117)$$

$$G_3 = f_3 - \langle f_3 | g_1 \rangle^* g_1 - \langle f_3 | g_2 \rangle^* g_2, \quad g_3 = G_3 / \| G_3 \| \quad (2.118)$$

$$\langle G_3 | g_1 \rangle = 0 \quad (2.119)$$

$$\langle G_3 | g_2 \rangle = 0 \quad (2.120)$$

$$\langle g_3 | g_1 \rangle = 0 \quad (2.121)$$

$$\langle g_3 | g_2 \rangle = 0 \quad (2.122)$$

$$G_k = f_k - \langle f_k | g_1 \rangle^* g_1 - \langle f_k | g_2 \rangle^* g_2 - \dots - \langle f_k | g_{k-1} \rangle^* g_{k-1} \quad (2.123)$$

$$g_k = G_k / \| G_k \| \quad (2.124)$$

$$\langle g_k | g_i \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k-1. \quad (2.125)$$

Далее по умолчанию мы всегда будем предполагать, что собственные вектора, отвечающие одному (вырожденному) собственному значению выбраны ортонормированными.

Замечание: надо понимать, что, при желании, их можно выбрать и неортонормированными.

С учётом этого замечания, далее мы будем говорить, что все собственные вектора самосопряжённого (эрмитовского) оператора ортонормированы.

Таким образом, если оператор  $\hat{A}$  самосопряжённый оператор, мы можем записать

$$\hat{A}f_{\alpha,k} = \lambda_{\alpha}f_{\alpha,k}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.126)$$

$$\langle f_{\alpha,k} | f_{\alpha',k'} \rangle = \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{k,k'}. \quad (2.127)$$

Здесь  $\delta_{\alpha,\alpha'}$  – следствие Свойства самосопряжённого оператора №3,  $\delta_{k,k'}$  – принятое соглашение.

## 5. Три вида спектров

(а) У эрмитовского оператора имеется бесконечно много собственных векторов и они образуют полную систему. В этом случае других точек спектра нет, оператор обладает чисто дискретным спектром.

Примеры:  $\hat{0}$ ,  $\hat{E}$ , проекторы,  $\hat{I}$ ,  $\hat{P}_{12}$ , потенциальная яма с бесконечными стенками, осциллятор.

(б) У эрмитовского оператора нет ни одного собственного вектора. В этом случае к точкам спектра оператора относятся все точки отрезка (или отрезков) вещественной оси. Оператор обладает чисто непрерывным спектром.

Примеры:  $\hat{p}$ ,  $\hat{x}$ , потенциальный барьер.

(с) У эрмитовского оператора имеются собственные вектора, но они не образуют полную систему. Собственных векторов может быть как конечное, так и бесконечное количество. В этом случае оператор обладает и дискретным, и непрерывным спектром – смешанный спектр.

Пример: потенциальная яма с конечными стенками.

## 6. Собственные функции самосопряжённого оператора ( $\hat{A}$ ) с чисто дискретным спектром

$$\hat{A}f_k = \lambda_k f_k, \quad (2.128)$$

$$\langle f_k | f_{k'} \rangle = \delta_{k,k'} \quad (2.129)$$

образуют полную ортонормированную систему.

Произвольная функция  $g$  может быть разложена по собственным функциям  $f_k$

$$g = \sum_k c_k f_k, \quad (2.130)$$

$$c_k = \langle f_k | g \rangle. \quad (2.131)$$

Докажем Ур. (2.130). Рассмотрим ряд Фурье для элемента  $g$

$$g^F = \sum_k c_k f_k, \quad c_k = \langle f_k | g \rangle. \quad (2.132)$$

Рассмотрим следующие скалярные произведения

$$\langle g^F | g \rangle = \sum_k c_k^* \langle f_k | g \rangle = \sum_k |c_k|^2 = \|g^F\|^2, \quad (2.133)$$

$$\langle g | g^F \rangle = \|g^F\|^2. \quad (2.134)$$

В гильбертовом пространстве полная система является замкнутой. Следовательно, должно выполняться

$$\|g^F\| = \|g\|. \quad (2.135)$$

Соответственно, мы получаем

$$\langle g - g^F | g - g^F \rangle = 0, \quad (2.136)$$

$$g = g^F. \quad (2.137)$$

Рассмотрим ещё несколько свойств самосопряжённых операторов.

1. Сумма самосопряжённых операторов – самосопряжённый оператор.

Рассмотрим самосопряжённые операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ :

$$\hat{A}^+ = \hat{A}, \quad \hat{B}^+ = \hat{B}. \quad (2.138)$$

Сумма этих операторов – самосопряжённый оператор.

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \quad (2.139)$$

$$\langle \hat{C}f | g \rangle = \langle \hat{A}f | g \rangle + \langle \hat{B}f | g \rangle \quad (2.140)$$

$$= \langle f | \hat{A}g \rangle + \langle f | \hat{B}g \rangle = \langle f | \hat{C}g \rangle, \quad \forall f, g \in \mathcal{H}. \quad (2.141)$$

$$\hat{C}^+ = \hat{C}. \quad (2.142)$$

2. Произведение самосопряжённых операторов



Рассмотрим самосопряжённые операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ :

$$\hat{A}^+ = \hat{A}, \quad \hat{B}^+ = \hat{B}. \quad (2.143)$$

Рассмотрим произведение этих операторов

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (2.144)$$

$$\langle \hat{C}f|g \rangle = \langle \hat{A}\hat{B}f|g \rangle = \langle \hat{A}(\hat{B}f)|g \rangle \quad (2.145)$$

$$= \langle \hat{B}f|\hat{A}g \rangle = \langle f|\hat{B}\hat{A}g \rangle = \langle f|\hat{C}^+g \rangle \quad (2.146)$$

$$\hat{C}^+ = \hat{B}\hat{A}. \quad (2.147)$$

Если операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  удовлетворяют условию

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \quad (2.148)$$

то есть, если эти операторы коммутируют, тогда

$$\hat{C}^+ = \hat{C}. \quad (2.149)$$

3. Линейный оператор  $\hat{A}$  называется антиэрмитовским, если

$$\hat{A}^+ = -\hat{A}. \quad (2.150)$$

Коммутатор двух эрмитовских операторов – антиэрмитовский оператор.

$$\hat{A}^+ = \hat{A}, \quad \hat{B}^+ = \hat{B}, \quad (2.151)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]^+ = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ - \hat{A}^+\hat{B}^+ \quad (2.152)$$

$$= \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}]. \quad (2.153)$$

## 2.7 Примеры самосопряжённых (эрмитовских) операторов

1. Оператор проекции на подпространство ( $\hat{P}_{\mathcal{L}}$ ).

Рассмотрим пространство  $\mathcal{H}$ , состоящее из двух ортогональных подпространств  $\mathcal{L}$  и  $\mathcal{M}$  ( $\mathcal{H} = \mathcal{L} \cup \mathcal{M}$ ,  $\mathcal{L} \cap \mathcal{M} = 0$ ).

Для произвольного элемента гильбертова пространства  $\mathcal{H}$  мы можем написать

$$h = f + g, \quad \text{где } h \in \mathcal{H}, \quad f \in \mathcal{L}, \quad g \in \mathcal{M}. \quad (2.154)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}h = f. \quad (2.155)$$

Покажем, что оператор проекции на подпространство является самосопряжённым оператором

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}^+ = \hat{P}_{\mathcal{L}} \quad (2.156)$$

$$\langle \hat{P}_{\mathcal{L}}h | h' \rangle = \langle f | h' \rangle = \langle f | f' \rangle + \langle f | g' \rangle = \langle f | f' \rangle \quad (2.157)$$

$$\langle h | \hat{P}_{\mathcal{L}}h' \rangle = \langle h | f' \rangle = \langle f | f' \rangle + \langle g | f' \rangle = \langle f | f' \rangle. \quad (2.158)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}f = \lambda f, \quad \lambda = 0, 1. \quad (2.159)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}f = 1 \cdot f, \quad f \in \mathcal{L} \quad (2.160)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}g = 0 \cdot g, \quad g \in \mathcal{M}. \quad (2.161)$$

## 2. Проектор ( $\hat{P}$ ).

Проектор – это самосопряжённый оператор, удовлетворяющий условию

$$\hat{P}^2 = \hat{P}. \quad (2.162)$$

Рассмотрим собственные значения проектора

$$\hat{P}f = \lambda f \quad (2.163)$$

$$\hat{P}^2f = \hat{P}(\hat{P}f) = \lambda \hat{P}f = \lambda^2 f \quad (2.164)$$

$$\lambda^2 = \lambda, \quad \lambda = 0, 1. \quad (2.165)$$

## 3. Оператор инверсии ( $\hat{I}$ ).

$$\hat{I}\psi(x) = \psi(-x), \quad \text{где } \psi \in L_2. \quad (2.166)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (2.167)$$

Покажем, что оператор инверсии является самосопряжённым оператором

$$\hat{I}^+ = \hat{I}. \quad (2.168)$$

$$\langle \hat{I}\psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1^*(-x) \psi_2(x) \quad (2.169)$$

$$\langle \psi_1 | \hat{I}\psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_1^*(x) \psi_2(-x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_1^*(-x') \psi_2(x'). \quad (2.170)$$

Здесь  $x = -x'$ .

Найдём собственные функции оператора инверсии

$$\varphi^g(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x)), \quad \varphi^u(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x)) \quad (2.171)$$

$$\hat{I}\varphi^g(x) = 1 \cdot \varphi^g(x), \quad \hat{I}\varphi^u(x) = -1 \cdot \varphi^u(x), \quad \lambda = 1, -1. \quad (2.172)$$

4. Оператор перестановок ( $\hat{P}_{12}$ ).

$$\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1), \quad \text{где } \Psi \in L_2^2 \quad (2.173)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 |\Psi(x_1, x_2)|^2 < \infty. \quad (2.174)$$

Покажем, что оператор перестановок является самосопряжённым оператором

$$\langle \hat{P}_{12}\Psi | \Phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \left( \hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) \right)^* \Phi(x_1, x_2) \quad (2.175)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \Psi^*(x_2, x_1) \Phi(x_1, x_2) \quad (2.176)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx'_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx'_2 \Psi^*(x'_1, x'_2) \Phi(x'_2, x'_1) \quad (2.177)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx'_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx'_2 \Psi^*(x'_1, x'_2) \left( \hat{P}_{12}\Phi(x'_1, x'_2) \right) \quad (2.178)$$

$$= \langle \Psi | \hat{P}_{12}\Phi \rangle \quad (2.179)$$

Здесь  $x'_1 = x_2$ ,  $x'_2 = x_1$ .

Легко убедиться, что

$$\hat{P}_{12}^2 = \hat{E}. \quad (2.180)$$

Найдём собственные значения и собственные функции оператора перестановок

$$\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) = \lambda\Psi(x_1, x_2), \quad (2.181)$$

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(x_1, x_2) = \hat{P}_{12}(\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2)) = \lambda\hat{P}_{12}\Psi(x_1, x_2) = \lambda^2\Psi(x_1, x_2), \quad (2.182)$$

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(x_1, x_2) = \hat{E}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_1, x_2), \quad (2.183)$$

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1. \quad (2.184)$$

Собственные функции оператора перестановок

$$\Psi^{\text{even}}(x_1, x_2) = \frac{1}{2}(\Psi(x_1, x_2) + \Psi(x_2, x_1)), \quad \lambda = 1 \quad (2.185)$$

$$\Psi^{\text{odd}}(x_1, x_2) = \frac{1}{2}(\Psi(x_1, x_2) - \Psi(x_2, x_1)), \quad \lambda = -1. \quad (2.186)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi^{\text{even}}(x_1, x_2) = \Psi^{\text{even}}(x_1, x_2), \quad (2.187)$$

$$\hat{P}_{12}\Psi^{\text{odd}}(x_1, x_2) = -\Psi^{\text{odd}}(x_1, x_2). \quad (2.188)$$

## 5. Оператор импульса ( $\hat{p}$ )

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}\psi(x), \quad \text{где } \psi \in L_2 \quad (2.189)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (2.190)$$

Покажем, что оператор импульса является самосопряжённым оператором ( $\hat{p}^+ = \hat{p}$ )

$$\langle \hat{p}\psi | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \psi(x) \right)^* \varphi(x) \quad (2.191)$$

$$= i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{d}{dx} \psi(x) \right)^* \varphi(x) \quad (2.192)$$

$$= i\hbar \psi^*(x) \varphi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left( \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) \quad (2.193)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) = \langle \psi | \hat{p}\varphi \rangle \quad (2.194)$$

Из условия (2.190) следует, что  $\psi(\pm\infty) = 0$ .

Найдём спектр оператора импульса

$$\hat{p}\psi_p(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \psi_p(x) = p\psi_p(x) \quad (2.195)$$

$$\psi_p(x) = C e^{\frac{ipx}{\hbar}}. \quad (2.196)$$

Функция  $\psi_p(x)$  существует для любого вещественного значения  $p$ :  $-\infty < p < +\infty$ . Таким образом, мы получаем, что спектр оператора импульса – это вся вещественная ось.

Покажем, что функция  $\psi_p(x)$  не принадлежит гильбертову пространству ( $\psi_p(x) \notin L_2$ )

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_p(x)|^2 = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| e^{\frac{ipx}{\hbar}} \right|^2 \quad \text{– интеграл расходится.} \quad (2.197)$$

Мы получаем, что оператор импульса не имеет собственных функций.

Замечание: ниже мы доопределим функции  $\psi_p(x)$  и будем называть их собственными функциями оператора импульса, хотя, строго говоря, они ими не являются.

6. Оператор координаты ( $\hat{x}$ ).

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x), \text{ где } \psi \in L_2 \quad (2.198)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (2.199)$$

Покажем, что оператор координаты является самосопряжённым оператором ( $\hat{x}^+ = \hat{x}$ )

$$\langle \hat{x}\psi | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \hat{x}\psi(x) \right)^* \varphi(x) \quad (2.200)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx x \psi^*(x) \varphi(x) \quad (2.201)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{x} \varphi(x) \quad (2.202)$$

$$= \langle \psi | \hat{x} \varphi \rangle \quad (2.203)$$

Найдём спектр оператора координаты

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x) \quad (2.204)$$

$$\psi_{x_0}(x) = \begin{cases} \text{произвольное число} & , \text{ если } x = x_0 \\ 0 & , \text{ если } x \neq x_0 \end{cases} . \quad (2.205)$$

Функция  $\psi_{x_0}(x)$  существует для любого вещественного значения  $x_0$ :  $-\infty < x_0 < +\infty$ . Таким образом, мы получаем, что спектр оператора координаты – это вся вещественная ось.

Функции  $\psi_{x_0}(x)$  не принадлежат пространству  $L_2$ . Мы получаем, что оператор координаты не имеет собственных функций.

Замечание: ниже мы доопределим функции  $\psi_{x_0}(x)$  и будем называть их собственными функциями оператора координаты, хотя, строго говоря, они ими не являются.

## 2.8 Дельта-функция

Дельта-функция или дельта-функция Дирака – это обобщённая функция, которая определяется как следующий функционал

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \psi(0), \quad (2.206)$$

для любой функции  $\psi(x)$  непрерывной в точке  $x = 0$ .

Дельта-функцию также определяют для функций, имеющих разрыв первого рода в точке  $x = 0$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.207)$$

Явный вид дельта-функции неопределён.

### 2.8.1 Дельтообразная последовательность $f_a(x) = \frac{1}{2a}$ (при $-a \leq x \leq a$ )

Рассмотрим последовательность функций для различных параметров  $a > 0$

$$f_a(x) = \begin{cases} \frac{1}{2a} & , \text{ если } -a \leq x \leq a \\ 0 & , \text{ иначе} \end{cases} \quad (2.208)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f_a(x) = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx = 1, \quad \forall a > 0. \quad (2.209)$$

Рассмотрим функцию  $\psi(x)$ , непрерывную в точке  $x = 0$  или имеющую разрыв первого рода в точке  $x = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) & , \quad x < 0 \\ \psi_2(x) & , \quad x > 0 \end{cases}. \quad (2.210)$$

Если  $\psi_1(0) = \psi_2(0)$ , то функция  $\psi(x)$  непрерывна в точке  $x = 0$ . Предполагаем, что для достаточно малого  $a > 0$  функция  $\psi_1(x)$  дифференцируема в области  $-a < x < 0$  и функция  $\psi_2(x)$  дифференцируема в области  $0 < x < a$ .

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx f_a(x) \psi(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2a} \left[ \int_{-a}^0 dx \psi_1(x) + \int_0^a dx \psi_2(x) \right] \quad (2.211)$$

$$= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2a} \left[ \int_{-a}^0 dx \left( \psi_1(0) + \psi_1^{(1)}(0) \frac{x}{1!} + O(x^2) \right) \right] \quad (2.212)$$

$$+ \int_0^a dx \left( \psi_2(0) + \psi_2^{(1)}(0) \frac{x}{1!} + O(x^2) \right) \right] \quad (2.213)$$

$$= \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2a} \left[ \left( \psi_1(0)a + \psi_1^{(1)}(0) \frac{a^2}{2} + O(a^3) \right) \right] \quad (2.214)$$

$$+ \left( \psi_2(0)a + \psi_2^{(1)}(0) \frac{a^2}{2} + O(a^3) \right) \right] \quad (2.215)$$

$$= \frac{1}{2} [\psi_1(0) + \psi_2(0)] = \frac{1}{2} [\psi(-0) + \psi(+0)]. \quad (2.216)$$

Последовательность функций  $f_a(x)$  (при  $a \rightarrow 0$ ) называют дельтообразной последовательностью.

Мы показали, что для любой функции  $\psi(x)$  непрерывной в точке  $x = 0$  выполнено

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx f_a(x) \psi(x) = \psi(0) \quad (2.217)$$

и для любой функции  $\psi(x)$ , имеющей разрыв первого рода в точке  $x = 0$ , выполнено

$$\lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx f_a(x) \psi(x) = \frac{1}{2} (\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.218)$$

Таким образом, мы можем записать

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx f_a(x) \psi(x) = \frac{1}{2} (\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.219)$$



## 2.8.2 Дельтообразная последовательность $\Phi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}$

Рассмотрим интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} \right]^{1/2} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-(x^2+y^2)} \right]^{1/2} \quad (2.220)$$

$$= \left[ \int_0^{\infty} dr r \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-r^2} \right]^{1/2} = \left[ 2\pi \int_0^{\infty} dr r e^{-r^2} \right]^{1/2} \quad (2.221)$$

$$= \left[ \pi \int_0^{\infty} dr^2 e^{-r^2} \right]^{1/2} = \sqrt{\pi}. \quad (2.222)$$

$$1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-\alpha x'^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2}. \quad (2.223)$$

Здесь мы сделали замену переменной  $x = \sqrt{\alpha} x'$ , где  $\alpha > 0$ .

Введём функцию

$$\Phi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2}, \quad (2.224)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_\alpha(x) = 1, \quad \forall \alpha > 0. \quad (2.225)$$

Рассмотрим предел  $\alpha \rightarrow \infty$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \Phi_\alpha(0) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = \infty, \quad (2.226)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \Phi_\alpha(x) = 0, \quad \text{где } x \neq 0. \quad (2.227)$$

Можно показать, что для любой функции  $\psi(x)$  непрерывной в точке  $x = 0$  выполнено

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_\alpha(x) \psi(x) = \psi(0) \quad (2.228)$$

и для любой функции  $\psi(x)$ , имеющей разрыв первого рода в точке  $x = 0$ , выполнено

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_\alpha(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.229)$$

Последовательность функций  $\Phi_\alpha(x)$  (при  $\alpha \rightarrow \infty$ ) называют дельтообразной последовательностью.

Последовательность функций  $\Phi_\alpha(x)$  (при  $\alpha \rightarrow \infty$ ) похожа на сглаженную последовательность  $f_{1/\alpha}(x)$  из предыдущей подсекции.

Таким образом, мы можем записать

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_\alpha(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.230)$$

### 2.8.3 Дельтообразная последовательность $F_A(x) = \frac{\sin Ax}{\pi x}$

Рассмотрим интеграл

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin x}{x} = 1. \quad (2.231)$$

Действительно,

$$\frac{1}{x} = \int_0^{\infty} dy e^{-xy}, \quad \text{где } x > 0. \quad (2.232)$$

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dy e^{-xy} \sin x \quad (2.233)$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dx e^{-xy} \sin x = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dx \frac{1}{2i} (e^{(-y+i)x} - e^{-(y+i)x}) \quad (2.234)$$

$$= \frac{1}{\pi i} \int_0^{\infty} dy \left( \frac{1}{y-i} - \frac{1}{y+i} \right) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dy \frac{1}{y^2+1} = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg}(y) \Big|_0^{\infty} \quad (2.235)$$

$$= \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - 0 \right) = 1. \quad (2.236)$$

Мы доказали Ур. (2.231).

$$1 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \frac{A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\sin Ax'}{Ax'} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin Ax}{x}. \quad (2.237)$$

Здесь мы сделали замену переменной  $x = Ax'$ , где  $A > 0$ .

Введём функцию

$$F_A(x) = \frac{\sin Ax}{\pi x}, \quad (2.238)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx F_A(x) = 1, \quad \forall A > 0. \quad (2.239)$$

При  $A \rightarrow \infty$  и  $x \neq 0$  функция  $F_A(x)$  очень сильно осциллирует. Известно, что интеграл от осциллирующей функции стремится к нулю при увеличении частоты осцилляций. Можно показать, что

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{-\epsilon} dx F_A(x) \psi(x) = 0, \quad \text{где } \epsilon > 0 \quad (2.240)$$

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \int_{\epsilon}^{\infty} dx F_A(x) \psi(x) = 0, \quad \text{где } \epsilon > 0. \quad (2.241)$$

При  $A < \infty$  получаем  $F_A(0) = A/\pi$ .

Можно показать, что для любой функции  $\psi(x)$  непрерывной в точке  $x = 0$  выполнено

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx F_A(x) \psi(x) = \psi(0) \quad (2.242)$$

и для любой функции  $\psi(x)$ , имеющей разрыв первого рода в точке  $x = 0$ , выполнено

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx F_A(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.243)$$

Последовательность функций  $F_A(x)$  (при  $A \rightarrow \infty$ ) называют дельтообразной последовательностью.

Таким образом, мы можем записать

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \lim_{A \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx F_A(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.244)$$

## 2.8.4 Общая процедура построения дельтообразных последовательностей

Рассмотрим функцию  $\mathcal{F}(x)$ , для которой справедливо

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{F}(x) = 1. \quad (2.245)$$

Сделаем замену переменных  $x = Ax'$ , где  $A > 0$ ,

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{F}(x) = A \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{F}(x'A) = A \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{F}(xA). \quad (2.246)$$

Введём функцию

$$\mathcal{F}_A(x) = A\mathcal{F}(xA). \quad (2.247)$$

Для неё выполнено

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{F}_A(x) = 1, \quad \forall A > 0. \quad (2.248)$$

Для большого класса функций  $\mathcal{F}_A(x)$  является дельтообразной последовательностью

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{F}_A(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)). \quad (2.249)$$

Выразим выше рассмотренные дельтообразные последовательности через функции  $\mathcal{F}(x)$  и  $\mathcal{F}_A(x)$

1. Дельтообразная последовательность  $f_a(x)$  ( $a \rightarrow 0$ )

$$\mathcal{F}(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & , \text{ если } -1 \leq x \leq 1 \\ 0 & , \text{ иначе} \end{cases} \quad (2.250)$$

$$\mathcal{F}_A(x) = A\mathcal{F}(xA) = \begin{cases} \frac{A}{2} & , \text{ если } -1 \leq xA \leq 1 \\ 0 & , \text{ иначе} \end{cases} \quad (2.251)$$

$$= \begin{cases} \frac{A}{2} & , \text{ если } -\frac{1}{A} \leq x \leq \frac{1}{A} \\ 0 & , \text{ иначе} \end{cases} \quad (2.252)$$

$$f_a(x) = \mathcal{F}_{1/a}(x). \quad (2.253)$$

2. Дельтообразная последовательность  $\Phi_\alpha(x)$  ( $\alpha \rightarrow \infty$ )

$$\mathcal{F}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (2.254)$$

$$\mathcal{F}_A(x) = A\mathcal{F}(xA) = \frac{A}{\sqrt{\pi}} e^{-A^2 x^2} \quad (2.255)$$

$$\Phi_\alpha(x) = \mathcal{F}_{\sqrt{\alpha}}(x). \quad (2.256)$$

3. Дельтообразная последовательность  $F_A(x)$  ( $A \rightarrow \infty$ )

$$\mathcal{F}(x) = \frac{\sin x}{\pi x} \quad (2.257)$$

$$\mathcal{F}_A(x) = A\mathcal{F}(xA) = A \frac{\sin xA}{\pi xA} = \frac{\sin xA}{\pi x} \quad (2.258)$$

$$F_A(x) = \mathcal{F}_A(x). \quad (2.259)$$

## 2.9 Свойства дельта-функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \frac{1}{2}(\psi(+0) + \psi(-0)), \quad \forall \psi. \quad (2.260)$$

Для краткости изложения будем считать, что функции  $\psi(x)$  непрерывны

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x) = \psi(0), \quad \forall \psi. \quad (2.261)$$

1.

$$\int_{-\epsilon_1}^{\epsilon_2} dx \delta(x) \psi(x) = \psi(0), \quad \forall \epsilon_1 > 0, \epsilon_2 > 0, \quad \forall \psi. \quad (2.262)$$

Замечание: в общем случае

$$\psi(0) = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x) \psi(x) \neq \int_{\epsilon}^{-\epsilon} dx \delta(x) \psi(x) = -\psi(0), \quad \text{где } \epsilon > 0. \quad (2.263)$$

2.

$$\delta(-x) = \delta(x). \quad (2.264)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(-x)\psi(x) = - \int_{\infty}^{-\infty} dx' \delta(x')\psi(-x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x')\psi(-x') \quad (2.265)$$

$$= \psi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x)\psi(x), \quad \forall \psi. \quad (2.266)$$

Мы сделали замену переменной  $x = -x'$ .

3.

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x), \quad \text{где } a \neq 0. \quad (2.267)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(ax)\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(|a|x)\psi(x) = \frac{1}{|a|} \int_{\infty}^{-\infty} dx' \delta(x')\psi\left(\frac{x'}{|a|}\right) \quad (2.268)$$

$$= \frac{1}{|a|}\psi(0) = \frac{1}{|a|} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x)\psi(x), \quad \forall \psi. \quad (2.269)$$

Мы сделали замену переменной  $x = \frac{x'}{|a|}$ .

Замечание: это свойство дельта-функции даёт нам возможность определять дельта-функцию от размерной величины. В этом случае дельта-функция сама будет иметь размерность – обратную своему аргументу.

4.

$$\delta(f(x)) = \frac{1}{\left|\frac{df}{dx}(0)\right|}\delta(x), \quad \text{где } f(0) = 0, \quad \frac{df}{dx}(0) \neq 0. \quad (2.270)$$

$$f(x) = f(0) + \frac{df}{dx}(0)x + O(x^2) = \frac{df}{dx}(0)x + O(x^2) \quad (2.271)$$

$$= \frac{df}{dx}(0)x(1 + O(x)). \quad (2.272)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(f(x))\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta\left(\frac{df}{dx}(0)x(1 + O(x))\right)\psi(x) \quad (2.273)$$

$$= \frac{1}{\left|\frac{df}{dx}(0)\right|} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x(1 + O(x)))\psi(x) \quad (2.274)$$

$$= \frac{1}{\left|\frac{df}{dx}(0)\right|}\psi(0) = \frac{1}{\left|\frac{df}{dx}(0)\right|} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x)\psi(x), \quad \forall \psi. \quad (2.275)$$

5.

$$f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x). \quad (2.276)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x)\delta(x)\psi(x) = f(0)\psi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(0)\delta(x)\psi(x), \quad \forall \psi. \quad (2.277)$$

6.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0)\psi(x) = \psi(x_0), \quad \forall \psi. \quad (2.278)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0)\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x')\psi(x' + x_0) = \psi(x_0), \quad \forall \psi. \quad (2.279)$$

Мы сделали замену переменной  $x - x_0 = x'$ .

7.

$$f(x)\delta(x - x_0) = f(x_0)\delta(x - x_0). \quad (2.280)$$

8.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_1)\delta(x - x_2) = \delta(x_1 - x_2) = \delta(x_2 - x_1). \quad (2.281)$$

9.

$$\delta(f(x) - f(x_0)) = \frac{1}{\left| \frac{df}{dx}(x_0) \right|} \delta(x - x_0). \quad (2.282)$$

Рассмотрим два примера.

$$E = \frac{p^2}{2m_e}, \quad \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m_e}, \quad (2.283)$$

$$\delta(E - E') = \frac{1}{\left| \frac{dE}{dp} \right|} \delta(p - p') = \frac{m_e}{p} \delta(p - p'). \quad (2.284)$$

$$\varepsilon = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p^2}, \quad \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{c^2 p}{\varepsilon}, \quad (2.285)$$

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon') = \frac{1}{\left| \frac{d\varepsilon}{dp} \right|} \delta(p - p') = \frac{\varepsilon}{c^2 p} \delta(p - p'). \quad (2.286)$$

10. Функция Хевисайда или  $\theta$ -функция

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2.287)$$

$$\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x). \quad (2.288)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{d}{dx} \theta(x) \right) \psi(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \theta(x) \frac{d}{dx} \psi(x) = - \int_0^{\infty} dx \frac{d}{dx} \psi(x) \quad (2.289)$$

$$= \psi(0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) \psi(x), \quad \forall \psi. \quad (2.290)$$

Здесь мы использовали, что для функций  $\psi \in L_2$  выполнено  $\psi(\pm\infty) = 0$ .



## 2.10 Собственные функции операторов с непрерывным спектром

### 2.10.1 Собственные функции оператора импульса

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}\psi(x), \quad \text{где } \psi \in L_2 \quad (2.291)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (2.292)$$

Оператор импульса – самосопряжённый оператор  $\hat{p}^+ = \hat{p}$ .

$$\hat{p}\psi_p(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}\psi_p(x) = p\psi_p(x) \quad (2.293)$$

$$\psi_p(x) = C e^{\frac{ipx}{\hbar}}. \quad (2.294)$$

Функция  $\psi_p(x)$  существует для любого вещественного значения  $p$ :  $-\infty < p < +\infty$ . Таким образом, мы получаем, что спектр оператора импульса – это вся вещественная ось.

Покажем, что функция  $\psi_p(x)$  не принадлежит гильбертову пространству ( $\psi_p(x) \notin L_2$ )

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_p(x)|^2 = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| e^{\frac{ipx}{\hbar}} \right|^2 \quad \text{– интеграл расходится.} \quad (2.295)$$

Мы получаем, что оператор импульса, строго говоря, не имеет собственных функций.

Рассмотрим интеграл

$$\langle \psi_{p'} | \psi_p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{\frac{i(p-p')x}{\hbar}}. \quad (2.296)$$

Этот интеграл неопределён. Доопределим его

$$\langle \psi_{p'} | \psi_p \rangle = \lim_{A \rightarrow \infty} |C|^2 \int_{-A}^A dx e^{\frac{i(p-p')x}{\hbar}} \quad (2.297)$$

$$= \lim_{A \rightarrow \infty} |C|^2 \frac{\hbar}{i(p-p')} \left( e^{\frac{i(p-p')A}{\hbar}} - e^{-\frac{i(p-p')A}{\hbar}} \right) \quad (2.298)$$

$$= \lim_{A \rightarrow \infty} |C|^2 \frac{2\hbar}{(p-p')} \sin \left( \frac{(p-p')A}{\hbar} \right) \quad (2.299)$$

$$= (2\pi) |C|^2 \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{\sin \left( \frac{(p-p')A}{\hbar} \right)}{\pi \frac{(p-p')}{\hbar}} \quad (2.300)$$

$$= (2\pi) |C|^2 \delta \left( \frac{p-p'}{\hbar} \right) = (2\pi\hbar) |C|^2 \delta(p-p'). \quad (2.301)$$

Положим  $C$  равной

$$C = (2\pi\hbar)^{-1/2}. \quad (2.302)$$

В этом же смысле будем понимать интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixy} = 2\pi \delta(y). \quad (2.303)$$

Далее, функции

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (2.304)$$

$$\langle \psi_{p'} | \psi_p \rangle = \delta(p-p') \quad (2.305)$$

будем называть собственными функциями оператора импульса. Эти функции нормированы на дельта-функцию.

Замечание: если считать координаты и импульсы размерными величинами, то собственные функции, отвечающие дискретному и непрерывному спектру будут иметь разную размерность и, соответственно, разный физический смысл.

## 2.10.2 Собственные функции оператора координаты

$$\hat{x}\psi(x) = x\psi(x), \text{ где } \psi \in L_2 \quad (2.306)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty. \quad (2.307)$$

Найдём спектр оператора координаты

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x) \quad (2.308)$$

$$\psi_{x_0}(x) = \begin{cases} \text{произвольное число} & , \text{ если } x = x_0 \\ 0 & , \text{ если } x \neq x_0 \end{cases} . \quad (2.309)$$

Функция  $\psi_{x_0}(x)$  существует для любого вещественного значения  $x_0$ :  $-\infty < x_0 < +\infty$ . Таким образом, мы получаем, что спектр оператора координаты – это вся вещественная ось.

Функции  $\psi_{x_0}(x)$  не принадлежат пространству  $L_2$ . Мы получаем, что оператор координаты, строго говоря, не имеет собственных функций.

Будем называть собственной функцией оператора координаты дельта-функцию

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) . \quad (2.310)$$

Действительно, в этом случае равенство (2.308) будет выполнено

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x\psi_{x_0}(x) = x\delta(x - x_0) = x_0\delta(x - x_0) = x_0\psi_{x_0}(x) . \quad (2.311)$$

Функции  $\psi_{x_0}(x)$  нормированы на дельта-функцию

$$\langle \psi_{x_1} | \psi_{x_0} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_1)\delta(x - x_0) = \delta(x_1 - x_0) = \delta(x_0 - x_1) . \quad (2.312)$$

Далее, функции

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) \quad (2.313)$$

$$\langle \psi_{x_1} | \psi_{x_0} \rangle = \delta(x_1 - x_0) . \quad (2.314)$$

будем называть собственными функциями оператора координаты. Эти функции нормированы на дельта-функцию.

## 2.11 Унитарные операторы

Линейный оператор  $\hat{U}$  в пространстве  $\mathcal{H}$  называется унитарным, если выполнено

$$\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1} \quad (2.315)$$

или

$$\hat{U}^+\hat{U} = \hat{E} . \quad (2.316)$$

Эквивалентное определение: линейный оператор  $\hat{U}$  в пространстве  $\mathcal{H}$  называется унитарным, если он отражает всё пространство  $\mathcal{H}$  на всё пространство  $\mathcal{H}$  и сохраняет норму:

$$\mathcal{D}(\hat{U}) = \mathcal{R}(\hat{U}) \quad (2.317)$$

$$\|\hat{U}\psi\| = \|\psi\|, \quad \forall \psi \in \mathcal{H}. \quad (2.318)$$

Действительно, рассмотрим скалярное произведение

$$\langle \hat{U}\psi | \hat{U}\varphi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^+ \hat{U} \varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle, \quad \forall \psi, \varphi \in \mathcal{H}. \quad (2.319)$$

Условие (2.317) необходимо для существования обратного оператора.

Можно сказать, что унитарный оператор переводит один ортонормированный базис в другой.

Рассмотрим действие унитарного оператора  $\hat{U}$  на следующее равенство

$$\hat{A}\psi = \varphi. \quad (2.320)$$

Получаем, что для любых функций  $\psi, \varphi \in \mathcal{H}$  выполнено

$$\hat{U}\hat{A}\psi = \hat{U}\varphi \quad (2.321)$$

$$\hat{U}\hat{A}\hat{U}^+\hat{U}\psi = \hat{U}\varphi, \quad \hat{U}^+\hat{U} = \hat{E} \quad (2.322)$$

$$\hat{A}\tilde{\psi} = \tilde{\varphi}, \quad \text{где } \hat{A} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^+, \quad \tilde{\psi} = \hat{U}\psi, \quad \tilde{\varphi} = \hat{U}\varphi. \quad (2.323)$$

Унитарный оператор определяет унитарное преобразование для элементов пространства  $\mathcal{H}$ , соответствующее преобразование для операторов называется преобразованием подобия.

Заметим, унитарное преобразование можно определить между разными пространствами  $\mathcal{H}$  и  $\tilde{\mathcal{H}}$ .

Унитарный оператор  $\hat{U}$  определяет преобразование подобия для операторов

$$\hat{A} \rightarrow \hat{\hat{A}} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^+. \quad (2.324)$$

Свойства преобразования подобия

1. Если  $\hat{A} = \hat{B}$ , то  $\hat{\hat{A}} = \hat{\hat{B}}$ .

$$\hat{A} = \hat{B}, \quad (2.325)$$

$$\hat{U}\hat{A}\hat{U}^+ = \hat{U}\hat{B}\hat{U}^+ \quad (2.326)$$

$$\hat{\hat{A}} = \hat{\hat{B}} \quad (2.327)$$

2. Если  $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ , то  $\hat{\hat{C}} = \hat{\hat{A}} + \hat{\hat{B}}$ .

3. Если  $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ , то  $\hat{\tilde{C}} = \hat{\tilde{A}}\hat{\tilde{B}}$ .

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B}, \quad (2.328)$$

$$\hat{\tilde{C}} = \hat{U}\hat{C}\hat{U}^+ = \hat{U}\hat{A}\hat{B}\hat{U}^+ = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^+\hat{U}\hat{B}\hat{U}^+ = \hat{\tilde{A}}\hat{\tilde{B}}. \quad (2.329)$$

4. Если  $\hat{A}^+ = \hat{B}$ , то  $(\hat{\tilde{A}})^+ = \hat{\tilde{B}}$ .

$$\hat{A}^+ = \hat{B}, \quad (2.330)$$

$$\hat{U}\hat{A}^+\hat{U}^+ = \hat{U}\hat{B}\hat{U}^+ \quad (2.331)$$

$$(\hat{\tilde{A}})^+ = \hat{\tilde{B}} \quad (2.332)$$

Здесь мы использовали

$$(\hat{U}\hat{A}\hat{U}^+)^+ = (\hat{U}^+)^+(\hat{A})^+(\hat{U})^+ = \hat{U}\hat{A}^+\hat{U}^+. \quad (2.333)$$

5. Спектр не меняется

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad (2.334)$$

$$\hat{U}\hat{A}\psi_n = a_n\hat{U}\psi_n \quad (2.335)$$

$$\hat{U}\hat{A}\hat{U}^+\hat{U}\psi_n = a_n\hat{U}\psi_n \quad (2.336)$$

$$\hat{\tilde{A}}\tilde{\psi}_n = a_n\tilde{\psi}_n. \quad (2.337)$$

Таким образом, если  $a_n$  является собственным значением оператора  $\hat{A}$ , оно также является собственным значением оператора  $\hat{\tilde{A}}$ .

## 2.12 Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора

### 2.12.1 Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с дискретным спектром

Рассмотрим оператор с чисто дискретным спектром. Для краткости изложения будем считать, что все собственные значения невырожденные

$$\hat{A}\psi_n(x) = a_n\psi_n(x), \quad (2.338)$$

$$\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}. \quad (2.339)$$

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (2.340)$$

$$c_n = \langle \psi_n | f \rangle, \quad (2.341)$$

$$\langle \psi_n | f \rangle = \sum_{n'} \langle \psi_n | c_{n'} \psi_{n'} \rangle = \sum_{n'} c_{n'} \langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \sum_{n'} c_{n'} \delta_{n,n'} = c_n. \quad (2.342)$$

$$f(x) = \sum_n \langle \psi_n | f \rangle \psi_n(x) = \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x') f(x') \psi_n(x) \quad (2.343)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) \right) f(x'), \quad \forall f. \quad (2.344)$$

Условие полноты

$$\sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) = \delta(x - x'). \quad (2.345)$$

Из Ур. (2.340) следует Ур. (2.345). Верно и обратное: из Ур. (2.345) следует Ур. (2.340). Также используют обозначения

$$\hat{A} \psi_{a_n} = a_n \psi_{a_n}, \quad (2.346)$$

$$\langle \psi_{a_n} | \psi_{a'_n} \rangle = \delta_{a_n, a'_n}. \quad (2.347)$$

Здесь величина  $a_n$  пробегает дискретные значения.

$$f(x) = \sum_{a_n} c_{a_n} \psi_{a_n}(x) \quad (2.348)$$

$$c_{a_n} = \langle \psi_{a_n} | f \rangle, \quad (2.349)$$

Условие полноты имеет вид

$$\sum_{a_n} \psi_{a_n}^*(x') \psi_{a_n}(x) = \delta(x - x'). \quad (2.350)$$

Коэффициент  $c_{a_n}$  можно рассматривать как функцию дискретной переменной  $a_n$

$$c_{a_n} = \tilde{f}(a_n). \quad (2.351)$$

Функцию  $\tilde{f}(a_n)$  называют функцией  $f$  в представлении оператора  $\hat{A}$

$$\tilde{f}(a_n) = \langle \psi_{a_n} | f \rangle \quad (2.352)$$

$$f(x) = \sum_{a_n} \tilde{f}(a_n) \psi_{a_n}(x). \quad (2.353)$$

Заметим, что функции  $\psi_{a_n}(x)$  вместе с Ур. (2.352) устанавливают взаимно однозначное соответствие между пространствами функций  $f$  и  $\tilde{f}$ .

Покажем, что это соответствие не меняет скалярное произведение

$$f(x) = \sum_{a_n} \tilde{f}(a_n) \psi_{a_n}(x) \quad (2.354)$$

$$g(x) = \sum_{a'_n} \tilde{f}(a'_n) \psi_{a'_n}(x) \quad (2.355)$$

$$\langle f|g \rangle = \sum_{a_n, a'_n} \int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{f}^*(a_n) \psi_{a_n}^*(x) \tilde{g}(a'_n) \psi_{a'_n}(x) \quad (2.356)$$

Воспользуемся ортонормированностью собственных функций Ур. (2.339)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{a_n}^*(x) \psi_{a'_n}(x) = \delta_{a_n, a'_n}. \quad (2.357)$$

$$\langle f|g \rangle = \sum_{a_n} \tilde{f}(a_n) \tilde{g}(a_n) = \langle \tilde{f}|\tilde{g} \rangle. \quad (2.358)$$

Таким образом, между пространствами функций  $f(x)$  и  $\tilde{f}(a_n)$  установлено унитарное преобразование.

Скалярное произведение не зависит от представления.

## 2.12.2 Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с непрерывным спектром

Рассмотрим оператор с чисто непрерывным спектром. Для краткости изложения будем считать, что все собственные значения (точки спектра) невырожденные

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a, \quad (2.359)$$

$$\langle \psi_a|\psi_{a'} \rangle = \delta(a - a'). \quad (2.360)$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da c_a \psi_a(x), \quad (2.361)$$

$$c_a = \langle \psi_a|f \rangle. \quad (2.362)$$

Докажем равенство (2.362). Подставим в скалярное произведение  $\langle \psi_a | f \rangle$  функцию  $f$  в виде (2.361) (где переменная интегрирования  $a$  заменена на  $a'$ )

$$\langle \psi_a | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da' \langle \psi_a | c_{a'} \psi_{a'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da' c_{a'} \langle \psi_a | \psi_{a'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da' c_{a'} \delta(a - a') = c_a. \quad (2.363)$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \langle \psi_a | f \rangle \psi_a(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_a^*(x') f(x') \psi_a(x) \quad (2.364)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left( \int_{-\infty}^{\infty} da \psi_a^*(x') \psi_a(x) \right) f(x'), \quad \forall f. \quad (2.365)$$

Условие полноты

$$\int_{-\infty}^{\infty} da \psi_a^*(x') \psi_a(x) = \delta(x - x'). \quad (2.366)$$

Коэффициенты  $c_a$  можно рассматривать как функции непрерывной переменной  $a$

$$\tilde{f}(a) = c_a. \quad (2.367)$$

Функцию  $\tilde{f}(a)$  называют функцией  $f$  в представлении оператора  $\hat{A}$ .

Заметим, что функции  $\psi_a(x)$  вместе с Ур. (2.366) устанавливают взаимно однозначное соответствие между пространствами функций  $f$  и  $\tilde{f}$ .

Покажем, что это соответствие не меняет скалярное произведение

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{f}(a) \psi_a(x) \quad (2.368)$$

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da' \tilde{g}(a') \psi_{a'}(x) \quad (2.369)$$

$$\langle f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da \int_{-\infty}^{\infty} da' \int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{f}(a) \psi_a^*(x) \tilde{g}(a') \psi_{a'}(x) \quad (2.370)$$

Воспользуемся ортонормированностью собственных функций Ур. (2.360)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_a^*(x) \psi_{a'}(x) = \delta(a - a'). \quad (2.371)$$



$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{f}(a)\tilde{g}(a) = \langle \tilde{f}|\tilde{g}\rangle. \quad (2.372)$$

Таким образом, между пространствами функций  $f(x)$  и  $\tilde{f}(a)$  установлено унитарное преобразование.

Скалярное произведение не зависит от представления.

### Разложение по собственным функциям оператора импульса

$$\hat{A} = \hat{p}. \quad (2.373)$$

$$\hat{p}\psi_p(x) = p\psi_p(x) \quad (2.374)$$

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{ipx}{\hbar}}. \quad (2.375)$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp c_p \psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dp c_p e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (2.376)$$

$$c_p = \langle \psi_p|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) f(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} f(x). \quad (2.377)$$

Коэффициенты  $c_p$ , рассмотренные как функция переменной  $p$ , называют функцией  $f$  в импульсном представлении

$$\tilde{f}(p) = c_p = \langle \psi_p|f\rangle \quad (2.378)$$

$$\tilde{f}(p) = \hat{U}f(x) = \langle \psi_p|f\rangle. \quad (2.379)$$

Условие полноты выполнено

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \psi_p^*(x')\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{ipx'}{\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (2.380)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{ip(x-x')}{\hbar}} = (2\pi\hbar)^{-1} (2\pi) \delta\left(\frac{(x-x')}{\hbar}\right) \quad (2.381)$$

$$= \delta(x-x'). \quad (2.382)$$

Здесь использовалось Ур. (2.303).

## Разложение по собственным функциям оператора координаты

$$\hat{A} = \hat{x}. \quad (2.383)$$

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x) \quad (2.384)$$

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0). \quad (2.385)$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 c_{x_0} \psi_{x_0}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 c_{x_0} \delta(x - x_0) \quad (2.386)$$

$$c_{x_0} = \langle \psi_{x_0} | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{x_0}^*(x) f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0). \quad (2.387)$$

Коэффициенты  $c_{x_0}$ , рассмотренные как функция переменной  $x_0$ , называют функцией  $f$  в координатном представлении

$$\tilde{f}(x_0) = c_{x_0} = \langle \psi_{x_0} | f \rangle = f(x_0). \quad (2.388)$$

Условие полноты выполнено

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \psi_{x_0}^*(x') \psi_{x_0}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \delta(x' - x_0) \delta(x - x_0) \quad (2.389)$$

$$= \delta(x - x'). \quad (2.390)$$

### 2.12.3 Разложение по собственным функциям самосопряжённого оператора с дискретным и непрерывным спектром

Рассмотрим оператор с дискретным и непрерывным спектром. Для краткости изложения будем считать, что все собственные значения (точки спектра) невырожденные

$$\hat{A}\psi_{a_n} = a_n\psi_{a_n}, \quad \hat{A}\psi_a = a\psi_a, \quad (2.391)$$

$$\langle \psi_{a_n} | \psi_{a'_n} \rangle = \delta_{a_n, a'_n} \quad (2.392)$$

$$\langle \psi_a | \psi_{a'} \rangle = \delta(a - a'). \quad (2.393)$$

$$f(x) = \sum_{a_n} c_{a_n} \psi_{a_n}(x) + \int da c_a \psi_a(x) \quad (2.394)$$

$$c_{a_n} = \langle \psi_{a_n} | f \rangle \quad (2.395)$$

$$c_a = \langle \psi_a | f \rangle. \quad (2.396)$$

$$\tilde{f}(a) = \begin{cases} \langle \psi_{a_n} | f \rangle & , \quad \text{для } a \text{ из дискретного спектра} \\ \langle \psi_a | f \rangle & , \quad \text{для } a \text{ из непрерывного спектра} \end{cases} . \quad (2.397)$$

Условие полноты

$$\sum_{a_n} \psi_{a_n}^*(x') \psi_{a_n}(x) + \int da \psi_a^*(x') \psi_a(x) = \delta(x - x') . \quad (2.398)$$

## 2.13 Оператор координаты и импульса в импульсном представлении

Оператор импульса в координатном представлении имеет вид

$$\hat{p}f(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} f(x) . \quad (2.399)$$

$$\tilde{f}(p) = \hat{U}f(x) = \langle \psi_p | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) f(x) \quad (2.400)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} f(x) . \quad (2.401)$$

$$\hat{p}f(x) = g(x) \quad (2.402)$$

$$\hat{\hat{p}}\tilde{f}(p) = \tilde{g}(p) . \quad (2.403)$$

$$\hat{\hat{p}} : \tilde{f}(p) \xrightarrow{\hat{U}^+} f(x) \xrightarrow{\hat{p}} g(x) \xrightarrow{\hat{U}} \tilde{g}(p) \quad (2.404)$$

$$\hat{p}\tilde{f}(p) = \langle \psi_p(x) | \hat{p}f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \hat{p}f(x) \quad (2.405)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} (-i\hbar) \frac{d}{dx} f(x) \quad (2.406)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx (i\hbar) \left( \frac{d}{dx} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \right) f(x) \quad (2.407)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx p e^{-\frac{ipx}{\hbar}} f(x) \quad (2.408)$$

$$= p\hat{U}f(x) = p\tilde{f}(p). \quad (2.409)$$

$$\hat{p}\tilde{f}(p) = p\tilde{f}(p). \quad (2.410)$$

Рассмотрим другой вывод Ур. (2.410). Мы будем использовать следующие равенства

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{f}(p') \psi_{p'}(x) \quad (2.411)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \psi_{p'}(x) = \delta(p - p'). \quad (2.412)$$

$$\hat{p}\tilde{f}(p) = \langle \psi_p(x) | \hat{p}f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \hat{p}f(x) \quad (2.413)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \hat{p} \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{f}(p') \psi_{p'}(x) \quad (2.414)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{f}(p') p' \psi_{p'}(x) \quad (2.415)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dp' p' \tilde{f}(p') \delta(p - p') \quad (2.416)$$

$$= p\tilde{f}(p). \quad (2.417)$$

Здесь мы не использовали явный вид импульсного представления. Следовательно, мы можем сказать, любой оператор  $\hat{A}$  в своём представлении (в представлении  $a$ ) имеет вид умножения на переменную  $a$ .

Оператор координаты

$$\hat{x}\tilde{f}(p) = \hat{U}\hat{x}f(x) = \hat{U}\hat{x}\hat{U}^+\hat{U}f(x) \quad (2.418)$$

$$\hat{x} : \tilde{f}(p) \xrightarrow{\hat{U}^+} f(x) \xrightarrow{\hat{x}} g(x) \xrightarrow{\hat{U}} \tilde{g}(p) \quad (2.419)$$

$$\hat{x}\tilde{f}(p) = \hat{U}\hat{x}f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x)\hat{x}f(x) \quad (2.420)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} xf(x) \quad (2.421)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( i\hbar \frac{d}{dp} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \right) f(x) \quad (2.422)$$

$$= i\hbar \frac{d}{dp} (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} f(x) \quad (2.423)$$

$$= i\hbar \frac{d}{dp} \hat{U}f(x) = i\hbar \frac{d}{dp} \tilde{f}(p). \quad (2.424)$$

$$\hat{x}\tilde{f}(p) = i\hbar \frac{d}{dp} \tilde{f}(p). \quad (2.425)$$

Найдём собственные функции оператора координаты в импульсном представлении

$$\hat{x}\tilde{\phi}_{x_0}(p) = i\hbar \frac{d}{dp} \tilde{\phi}_{x_0}(p) = x_0 \tilde{\phi}_{x_0}(p), \quad (2.426)$$

$$\tilde{\phi}_{x_0}(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-\frac{ipx_0}{\hbar}}, \quad (2.427)$$

$$\langle \tilde{\phi}_{x_1} | \tilde{\phi}_{x_2} \rangle = \delta(x_1 - x_2). \quad (2.428)$$

Функции Ур. (2.427) также можно получить, переведя собственные функции координаты

(см. Ур. (2.310)) из координатного пространства в импульсное

$$\hat{x}\phi_{x_0}(x) = x\phi_{x_0}(x) = x_0\phi_{x_0}(x), \quad (2.429)$$

$$\phi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0), \quad (2.430)$$

$$\tilde{\phi}_{x_0}(p) = \langle \psi_p(x) | \phi_{x_0}(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \phi_{x_0}(x) \quad (2.431)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \delta(x - x_0) \quad (2.432)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-\frac{ipx_0}{\hbar}}. \quad (2.433)$$

Функция Ур. (2.433) совпадает с Ур. (2.427).

## 2.14 Функция от оператора

Мы хотим ввести понятие функции от оператора  $F(\hat{A})$ .

Рассмотрим случай непрерывного спектра. При наличии дискретного спектра функция от оператора определяется аналогично.

$$\hat{A}\psi_a(x) = a\psi_a(x) \quad (2.434)$$

$$\langle \psi_a | \psi_{a'} \rangle = \delta(a - a'). \quad (2.435)$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{f}(a) \psi_a(x). \quad (2.436)$$

Определим действие функции от оператора  $\hat{A}$  на собственные функции оператора  $\hat{A}$  следующим образом

$$F(\hat{A})\psi_a(x) = F(a)\psi_a(x). \quad (2.437)$$

Действие функции от оператора  $\hat{A}$  на произвольную функцию  $f(x)$  определим как

$$F(\hat{A})f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{f}(a) F(\hat{A})\psi_a(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{f}(a) F(a)\psi_a(x). \quad (2.438)$$

Рассмотрим частный случай, когда функция  $F$  может быть представлена в виде ряда

$$F(a) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k a^k. \quad (2.439)$$

Мы предполагаем, что ряд сходится.

В этом случае, можно показать, что функция от оператора имеет вид

$$F(\hat{A}) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \hat{A}^k, \quad \text{где } \hat{A}^0 = \hat{E}. \quad (2.440)$$

Мы умеем складывать и умножать операторы.

## 2.15 Две теоремы о коммутирующих операторах

1. Если два самосопряжённых оператора  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  имеют общий базис, то они коммутируют.

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad (2.441)$$

$$\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n. \quad (2.442)$$

$$f = \sum_n c_n \psi_n \quad (2.443)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]f = [\hat{A}, \hat{B}] \sum_n c_n \psi_n = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \sum_n c_n \psi_n \quad (2.444)$$

$$= \sum_n c_n (a_n b_n - b_n a_n) \psi_n = 0, \quad \forall f. \quad (2.445)$$

Так как Ур. (2.445) выполнено для каждой функции  $f$ , коммутатор операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  является нулевым оператором

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}. \quad (2.446)$$

Теорема доказана.

2. Если два самосопряжённых оператора  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  коммутируют (т.е.,  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$ ), то они имеют общий базис.

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad (2.447)$$

$$\hat{B}\varphi_n = b_n\varphi_n. \quad (2.448)$$

Ограничимся случаем, когда все собственные значения операторов невырожденные.

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi_n = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n, \quad \forall \psi_n = 0 \quad (2.449)$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = \hat{B}\hat{A}\psi_n \quad (2.450)$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n \quad (2.451)$$

Получаем, что функция  $\hat{B}\psi_n$  является собственной функцией для оператора  $\hat{A}$  с собственным числом  $a_n$ .

Так как спектр оператора  $\hat{A}$  невырожденный, получаем, что функции  $\psi_n$  и  $\hat{B}\psi_n$  могут отличаться только на константу

$$\psi_n = \text{const } \hat{B}\psi_n, \quad \forall \psi_n. \quad (2.452)$$

Получаем, что функции  $\psi_n$  являются собственными функциями для оператора  $\hat{B}$  и, так как он самосопряжённый, образуют базис.

Так как мы ограничились случаем невырожденных собственных значений, мы можем положить

$$\varphi_n = \psi_n, \quad \forall n. \quad (2.453)$$

Счётный набор  $\{\psi_n\}$  является общим базисом

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad (2.454)$$

$$\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n. \quad (2.455)$$

В рамках указанного случая теорема доказана.

В случае наличия вырожденных собственных значений у оператора  $\hat{A}$ . Надо рассмотреть подпространство, натянутое на собственные вектора, отвечающие вырожденному собственному значению. В этом подпространстве оператор  $\hat{B}$  можно выразить через эрмитовскую матрицу. Эрмитовская матрица всегда может быть приведена к диагональному виду. Базисные функции, в которых эрмитовская матрица диагональна, будут собственными для обоих операторов.



## 2.16 Интегральный оператор в импульсном представлении

Рассмотрим интегральный оператор, который задаётся своим ядром  $L(x, x')$

$$\hat{L}f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' L(x, x')f(x'). \quad (2.456)$$

Найдём, как этот оператор выглядит в импульсном представлении

$$\hat{\tilde{L}}\tilde{f}(p) = \hat{U}\hat{L}f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x)\hat{L}f(x) \quad (2.457)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx' L(x, x')f(x') \quad (2.458)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_p^*(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx' L(x, x') \int_{-\infty}^{\infty} dp' \psi_{p'}(x')\tilde{f}(p') \quad (2.459)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x')L(x, x') \right) \tilde{f}(p') \quad (2.460)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{L}(p, p')\tilde{f}(p'). \quad (2.461)$$

Ядро оператора  $\hat{\tilde{L}}$  выглядит следующим образом

$$\tilde{L}(p, p') = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x')L(x, x'), \quad (2.462)$$

$$\tilde{L}(p, p') = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{\frac{i(p'x' - px)}{\hbar}} L(x, x'). \quad (2.463)$$

Ядра операторов  $\hat{L}$  и  $\hat{\tilde{L}}$  связаны как

$$L(x, x') = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' e^{\frac{i(px - p'x')}{\hbar}} \tilde{L}(p, p'). \quad (2.464)$$

## Глава 3

# ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

### 3.1 Операторы в квантовой механике и физические величины. Вероятность и плотность вероятности нахождения физической величины.

Каждой физической величине сопоставляется самосопряжённый (эрмитовский) оператор. Каждому самосопряжённому оператору соответствует некоторая физическая величина.

Физическая величина принимает значения только из спектра соответствующего ей оператора.

Если у оператора чисто дискретный спектр, то соответствующая физическая величина принимает только дискретные значения. Пример: оператор квадрата орбитального момента ( $\hbar^2 \hat{l}^2$ ), оператор проекции орбитального момента ( $\hbar \hat{l}_z$ ).

Если у оператора чисто непрерывный спектр, то соответствующая физическая величина пробегает непрерывные значения. Примеры:  $\hat{x}$ ,  $\hat{p}$ .

В случае смешанного спектра у оператора соответствующая физическая величина принимает и непрерывные и дискретные значения.

Если физической величине  $a$  соответствует оператор  $\hat{A}$ , то величине  $F(a)$  должен соответствовать оператор  $F(\hat{A})$ .

В секции “Опыты, демонстрирующие волновые свойства электронов” мы видели, что единичное измерение на эксперименте не воспроизводится на другом эксперименте. Однако статистическое распределение измеряемой величины воспроизводится.

Рассмотрим измерение физической величины  $a$ , отвечающей самосопряжённому оператору  $\hat{A}$ . Пусть измерения производятся много раз при одних и тех же условиях: 1)

приготавливаем систему; 2) производим измерение физической величины с помощью контакта прибора с системой.

- Пусть оператор  $\hat{A}$  имеет чисто дискретный спектр  $(a_1, a_2, \dots)$ . В серии из  $n$  измерений значение  $a_1$  было получено  $m_1$  раз, значение  $a_2$  было получено  $m_2$  раз, ..., значение  $a_k$  было получено  $m_k$  раз итд. Предел

$$w_k = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m_k}{n} \quad (3.1)$$

называется вероятностью получения значения  $a_k$  при измерении физической величины  $a$ . Принимая во внимание, что

$$\sum_{k=1}^{\infty} m_k = n, \quad (3.2)$$

мы можем записать

$$\sum_{k=1}^{\infty} w_k = 1. \quad (3.3)$$

Так как на эксперименте проводится конечное число измерений ( $n < \infty$ ), то какие-то значения величины  $a$  могут ни разу не выпасть (для них  $m_k = 0$ ).

С определённой погрешностью результаты измерения  $w_k$  воспроизводятся при проведении такого же эксперимента в другом месте и времени. Воспроизводится статистическое распределение величины  $a$ . Зная статистическое распределение величины  $a$ , мы можем посчитать её среднее значение

$$\bar{a} = \sum_{k=1}^{\infty} w_k a_k. \quad (3.4)$$

Чтобы не считать бесконечную сумму, заменяем её на конечную и считаем среднее значение величины  $a$  приближённо.

- Пусть оператор  $\hat{A}$  имеет чисто непрерывный спектр ( $a_1 \leq a \leq a_2$ ) (мы проводим измерения только на указанном отрезке). Разобьём отрезок  $[a_1, a_2]$  на непересекающиеся малые интервалы длины  $\Delta a$ . Возьмём малый интервал  $[a', a' + \Delta a]$  и посчитаем сколько раз из  $n$  измерений результат измерения попадал в этот малый интервал ( $m_{[a', a'+\Delta a]}$ ). Предел

$$w_{[a', a'+\Delta a]} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m_{[a', a'+\Delta a]}}{n} \quad (3.5)$$

имеет смысл вероятности того, что при измерении величины  $a$  будет получено значение из интервала  $[a', a' + \Delta a]$ . Рассмотрим предел

$$\rho(a') = \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \frac{w_{[a', a' + \Delta a]}}{\Delta a}. \quad (3.6)$$

Если этот предел существует, то величину  $\rho(a')$  называют плотностью вероятности получения значения  $a'$  при измерении физической величины  $a$ .

Принимая во внимание, что

$$\sum_{\Delta a \subset [a_1, a_2]} m_{[a', a' + \Delta a]} = n, \quad (3.7)$$

мы можем записать

$$\sum_{\Delta a \subset [a_1, a_2]} w_{[a', a' + \Delta a]} = 1, \quad (3.8)$$

$$\int_{a_1}^{a_2} da' \rho(a') = 1. \quad (3.9)$$

С определённой погрешностью результаты измерения  $\rho(a')$  воспроизводятся при проведении такого же эксперимента в другом месте и времени. Воспроизводится статистическое распределение величины  $a$ . Зная статистическое распределение величины  $a$ , мы можем посчитать её среднее значение

$$\bar{a} = \int_{a_1}^{a_2} da' \rho(a') a'. \quad (3.10)$$

Существование вероятности или плотности вероятности нахождения физической величины считаем экспериментальным фактом.

## 3.2 Волновая функция

Чистое состояние системы описывается вектором гильбертова пространства (волновой функцией). Любой вектор гильбертова пространства описывает некоторое состояние системы.

Под системой мы будем понимать одну или несколько (конечное число) частиц, ион, атом, молекулу, кристаллическую ячейку.

В этом курсе квантовой механики мы в основном будем иметь дело с одной частицей.

Замечание: твёрдые тела имеют макроскопические размеры и обычно рассматриваются как имеющие бесконечный размер. Соответственно, они содержат бесконечное число

частиц. Для их описания используют функции непрерывного спектра, не принадлежащие гильбертовому пространству. Твёрдое тело мы пока не рассматриваем.

Когда мы говорим, что волновая функция описывает состояние системы, мы имеем в виду, что с помощью неё мы можем получить статистическое распределение для любой физической величины.

Несколько (подмножество) векторов гильбертова пространства может описывать одно и то же состояние системы, давать одинаковые статистические распределения всех физических величин.

**Принцип суперпозиции.** Если существуют два состояния системы, описываемые волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , соответственно. Тогда также существует состояние, являющееся суперпозицией этих состояний

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \quad \text{где } c_1, c_2 \in \mathbb{C} \quad (3.11)$$

$$\psi = \Psi / \|\Psi\|. \quad (3.12)$$

Этот принцип есть следствие того, что линейная комбинация векторов гильбертова пространства принадлежит гильбертову пространству.

Иногда мы будем считать, что разные вектора гильбертова пространства, но дающие одинаковые статистические распределения для всех физических величин, всё-таки описывают разные состояния системы.

**Состояние системы называется чистым**, если оно описывается вектором гильбертова пространства, то есть, если он задан. Можно также сказать, что, если задана волновая функция, описывающая данное состояние системы, то это состояние чистое. С другими состояниями системы, которые называются **смешанными**, мы пока работать не будем.

Если нам заданы статистические распределения потенциально любой физической величины для данного состояния системы, то система должна быть замкнутой: система находится в поле классически заданных полей и других взаимодействий (с другими системами) не испытывает.

По умолчанию всегда будем считать, что вектора гильбертова пространства (волновые функции) нормированы на единицу

$$\|f\| = 1, \quad f \in \mathcal{H}. \quad (3.13)$$

Рассмотрим волновую функцию в каком-то определённом представлении. Пусть это будет координатное представление: пространство функций  $L_2$ . В этом случае функция

$\psi(x)$  описывает одну частицу в одномерном пространстве, и нормировка на единицу выглядит следующим образом

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1, \quad \psi \in L_2. \quad (3.14)$$

### 3.2.1 Определение 1.

Будем считать, **по определению**, что  $|\psi(x)|^2$  есть плотность вероятности обнаружить частицу в точке  $x$

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 \quad (3.15)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x) = 1. \quad (3.16)$$

Раз  $\psi(\pm\infty) = 0$ , то мы можем говорить, что вероятность найти такую частицу на бесконечности равна нулю – частица локализована в конечной области пространства. Вероятность найти частицу в конечной области пространства можно сделать сколь угодно близкой к единице.

Рассмотрим оператор  $\hat{A}$  с чисто непрерывным спектром, заданный в  $x$ -представлении

$$\hat{A}^{[x]} \phi_a(x) = a \phi_a(x) \quad (3.17)$$

$$\langle \phi_{a'} | \phi_a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_{a'}^*(x) \phi_a(x) = \delta(a - a'). \quad (3.18)$$

Здесь  $\phi_a(x)$  – собственные (“собственные”) функции оператора в  $\hat{A}$  в  $x$ -представлении. Произвольная функция  $\psi$  может быть разложена по собственным (“собственным”) функциям оператора  $\hat{A}$

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{\psi}(a) \phi_a(x). \quad (3.19)$$

Волновая функция  $\psi$  в  $a$ -представлении выглядит как

$$\tilde{\psi}(a) = \langle \phi_a | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_a^*(x) \psi(x). \quad (3.20)$$

Согласно определению, плотность вероятности получить при измерении величину  $a$  есть  $\rho(a) = |\tilde{\psi}(a)|^2$ .

Рассмотрим среднее значение величины  $a$

$$\bar{a} = \int_{-\infty}^{\infty} da a |\tilde{\psi}(a)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{\psi}^*(a) a \tilde{\psi}(a) \quad (3.21)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} da' \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{\psi}^*(a') a \tilde{\psi}(a) \delta(a - a') \quad (3.22)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} da' \int_{-\infty}^{\infty} da \tilde{\psi}^*(a') \phi_{a'}^*(x) a \tilde{\psi}(a) \phi_a(x) \quad (3.23)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} da' \int_{-\infty}^{\infty} da \left( \tilde{\psi}(a') \phi_{a'}(x) \right)^* \hat{A}^{[x]} \tilde{\psi}(a) \phi_a(x) \quad (3.24)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A}^{[x]} \psi(x). \quad (3.25)$$

При переходе от Ур. (3.22) к Ур. (3.23) мы использовали Ур. (3.18). При переходе от Ур. (3.23) к Ур. (3.24) мы использовали Ур. (3.17).

Рассмотрим оператор  $\hat{A}$  с чисто дискретным спектром, заданный в  $x$ -представлении,

$$\hat{A}^{[x]} \phi_{a_n}(x) = a_n \phi_{a_n}(x) \quad (3.26)$$

$$\langle \phi_{a_{n'}} | \phi_{a_n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_{a_{n'}}^*(x) \phi_{a_n}(x) = \delta_{a_n, a_{n'}}. \quad (3.27)$$

Здесь  $\phi_{a_n}(x)$  – собственные функции оператора в  $\hat{A}$  в  $x$ -представлении. Произвольная функция  $\psi$  может быть разложена по собственным функциям оператора  $\hat{A}$

$$\psi(x) = \sum_{a_n} \tilde{\psi}(a_n) \phi_{a_n}(x). \quad (3.28)$$

Волновая функция  $\psi$  в  $a$ -представлении выглядит как

$$\tilde{\psi}(a_n) = \langle \phi_{a_n} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_{a_n}^*(x) \psi(x). \quad (3.29)$$

**По определению**, для дискретной переменной вероятность появления величины  $a_n$  во время измерения имеет вид

$$w_{a_n} = |\tilde{\psi}(a_n)|^2. \quad (3.30)$$

Рассмотрим среднее значение величины  $a$

$$\bar{a} = \sum_{a_n} a_n |\tilde{\psi}(a_n)|^2 = \sum_{a_n} \tilde{\psi}^*(a_n) a_n \tilde{\psi}(a_n) \quad (3.31)$$

$$= \sum_{a_n} \sum_{a_{n'}} \tilde{\psi}^*(a_{n'}) a_n \tilde{\psi}(a_n) \delta_{a_n, a_{n'}} \quad (3.32)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \sum_{a_n} \sum_{a_{n'}} \tilde{\psi}^*(a_{n'}) \phi_{a_{n'}}^*(x) a_n \tilde{\psi}(a_n) \phi_{a_n}(x) \quad (3.33)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \sum_{a_n} \sum_{a_{n'}} \left( \tilde{\psi}(a_{n'}) \phi_{a_{n'}}(x) \right)^* \hat{A}^{[x]} \tilde{\psi}(a_n) \phi_{a_n}(x) \quad (3.34)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A}^{[x]} \psi(x). \quad (3.35)$$

При переходе от Ур. (3.32) к Ур. (3.33) мы использовали Ур. (3.27). При переходе от Ур. (3.33) к Ур. (3.34) мы использовали Ур. (3.26).

Таким образом, мы получаем, что для произвольного оператора  $\hat{A}$ , заданного в координатном представлении ( $\hat{A}^{[x]}$ ), среднее значение величины  $a$  для системы в состоянии  $\psi(x)$  имеет вид

$$\bar{a} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A}^{[x]} \psi(x). \quad (3.36)$$

Верхний индекс  $[x]$  обычно не пишут, предполагая, что понятно, в каком представлении задан оператор,

$$\bar{a} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A} \psi(x). \quad (3.37)$$

Используют следующее обозначение

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{A} \varphi(x) = \langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle \quad (3.38)$$

$$= \langle \psi | \hat{A} \varphi \rangle = \langle \hat{A}^+ \psi | \varphi \rangle. \quad (3.39)$$

Надо отметить, что из эрмитовости оператора ( $\hat{A}^+ = \hat{A}$ ) следует, что его средние значения являются вещественными числами ( $\bar{a} \in \mathbb{R}$ ):

$$\bar{a} = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^* = \bar{a}^*. \quad (3.40)$$



### 3.3 Бра- и кет-вектора

Введём понятия бра- и кет-векторов (bra-c-ket).

$$|\psi\rangle \text{ — кет-вектор,} \quad (3.41)$$

$$\langle\psi| \text{ — бра-вектор.} \quad (3.42)$$

Говорят, что бра-вектор  $\langle\psi|$  является сопряжённым к кет-вектору  $|\psi\rangle$ . Удобно считать, что кет-вектор  $|\psi\rangle$  принадлежит абстрактному гильбертовому пространству, а бра-вектор  $\langle\psi|$  принадлежит сопряжённому пространству. Действительно, скалярное произведение  $\langle\psi|\varphi\rangle$  не зависит от представления. Следовательно, мы можем не указывать в каком представлении заданы вектора или соответствующие волновые функции.

Рассмотрим линейный оператор  $\hat{L}$ . Мы не требуем эрмитовости оператора  $\hat{L}$ . В следующем скалярном произведении предполагается, что оператор действует направо, т.е., на функцию  $\varphi$

$$\langle\psi|\hat{L}|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{L}\varphi\rangle = \langle\hat{L}^+\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{L}^+\psi\rangle^* = \langle\varphi|\hat{L}^+|\psi\rangle^* \quad (3.43)$$

Мы показали, что

$$\langle\psi|\hat{L}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{L}^+|\psi\rangle^*. \quad (3.44)$$

Покажем, что если  $|\chi\rangle = |\hat{L}\varphi\rangle$ , то  $\langle\chi| = \langle\varphi|\hat{L}^+$

$$|\chi\rangle = |\hat{L}\varphi\rangle \quad (3.45)$$

$$\langle\psi|\chi\rangle = \langle\psi|\hat{L}\varphi\rangle \quad (3.46)$$

$$\langle\chi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\chi\rangle = \langle\psi|\hat{L}\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{L}^+|\psi\rangle^* \quad (3.47)$$

$$\langle\chi|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{L}^+|\psi\rangle \quad (3.48)$$

В виду произвольности функции  $\psi$  и, соответственно, кет-вектора  $|\psi\rangle$ , получаем

$$\langle\chi| = \langle\varphi|\hat{L}^+. \quad (3.49)$$

Равенства (3.45) и (3.49) определяют, как действуют операторы в сопряжённом пространстве.

Рассмотрим самосопряжённый оператор  $\hat{A}$  с чисто дискретным спектром

$$\hat{A}|\phi_{a_n}\rangle = a_n|\phi_{a_n}\rangle \quad (3.50)$$

$$\langle\phi_{a_{n'}}|\phi_{a_n}\rangle = \delta_{a_n, a_{n'}}. \quad (3.51)$$

Будем считать, что все собственные значения невырожденные. Здесь  $|\phi_{a_n}\rangle$  – собственные функции (собственные кет-вектора) оператора  $\hat{A}$ . Произвольная функция  $|\psi\rangle$  может быть

разложена по собственным функциям оператора  $\hat{A}$

$$|\psi\rangle = \sum_{a_n} c_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle = \sum_{a_n} \tilde{\psi}(a_n) |\phi_{a_n}\rangle = \sum_{a_n} \langle \phi_{a_n} | \psi \rangle |\phi_{a_n}\rangle \quad (3.52)$$

$$= \sum_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle \langle \phi_{a_n} | \psi \rangle = \left( \sum_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle \langle \phi_{a_n} | \right) |\psi\rangle, \quad \forall |\psi\rangle. \quad (3.53)$$

Выражение в круглых скобках можно рассматривать как единичный оператор

$$\hat{E} = \sum_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle \langle \phi_{a_n} | \quad (3.54)$$

$$\hat{E}|\psi\rangle = \sum_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle \langle \phi_{a_n} | \psi \rangle. \quad (3.55)$$

В координатном представлении этот оператор будет выглядеть следующим образом

$$\hat{E}\psi(x) = \sum_{a_n} \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx' \phi_{a_n}^*(x') \psi(x') \right) \phi_{a_n}(x) \quad (3.56)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left( \sum_{a_n} \phi_{a_n}^*(x') \phi_{a_n}(x) \right) \psi(x') \quad (3.57)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x - x') \psi(x') = \psi(x), \quad \forall \psi. \quad (3.58)$$

Видно, что  $\delta(x - x')$  есть ядро единичного оператора.

Рассмотрим самосопряжённый оператор  $\hat{A}$  с чисто непрерывным спектром

$$\hat{A}|\phi_a\rangle = a|\phi_a\rangle \quad (3.59)$$

$$\langle \phi_{a'} | \phi_a \rangle = \delta(a - a'). \quad (3.60)$$

Будем считать, что все собственные значения невырожденные. Здесь  $|\phi_a\rangle$  – собственные функции (собственные кет-вектора) оператора в  $\hat{A}$ . Произвольная функция  $|\psi\rangle$  может быть разложена по собственным функциям оператора  $\hat{A}$

$$|\psi\rangle = \int da c_a |\phi_a\rangle = \int da \tilde{\psi}(a) |\phi_a\rangle = \int da \langle \phi_a | \psi \rangle |\phi_a\rangle \quad (3.61)$$

$$= \int da |\phi_a\rangle \langle \phi_a | \psi \rangle = \left( \int da |\phi_a\rangle \langle \phi_a | \right) |\psi\rangle, \quad \forall |\psi\rangle. \quad (3.62)$$

Выражение в круглых скобках можно рассматривать как единичный оператор

$$\hat{E} = \int da |\phi_a\rangle\langle\phi_a| \quad (3.63)$$

$$\hat{E}|\psi\rangle = \int da |\phi_a\rangle\langle\phi_a|\psi\rangle. \quad (3.64)$$

В координатном представлении этот оператор будет выглядеть следующим образом

$$\hat{E}\psi(x) = \int da \left( \int_{-\infty}^{\infty} dx' \phi_a^*(x')\psi(x') \right) \phi_a(x) \quad (3.65)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left( \int da \phi_a^*(x')\phi_a(x) \right) \psi(x') \quad (3.66)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \delta(x-x')\psi(x') = \psi(x), \quad \forall\psi. \quad (3.67)$$

Видно, что  $\delta(x-x')$  есть ядро единичного оператора.

### 3.3.1 Волновая функция. Определение 2.

Часто используют эквивалентное определение. По определению, среднее значение физической величины, отвечающей самосопряжённому оператору  $\hat{A}$ , задаётся волновой функцией как

$$\bar{a} = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)\hat{A}\psi(x). \quad (3.68)$$

Тогда доказывается, что  $|\psi(x)|^2$  имеет смысл плотности вероятности (или вероятности, в случае дискретного спектра).

Рассмотрим среднее значение от произвольной функции  $F$  от самосопряжённому оператору  $\hat{A}$ .

Рассмотрим сначала случай дискретного спектра

$$\hat{E} = \sum_{a_n} |\phi_{a_n}\rangle\langle\phi_{a_n}| \quad (3.69)$$

$$\bar{F} = \langle \psi | F(\hat{A}) | \psi \rangle \quad (3.70)$$

$$= \langle \psi | \hat{E} F(\hat{A}) \hat{E} | \psi \rangle = \sum_{a_n, a'_n} \langle \psi | \phi_{a_n} \rangle \langle \phi_{a_n} | F(\hat{A}) | \phi_{a'_n} \rangle \langle \phi_{a'_n} | \psi \rangle \quad (3.71)$$

$$= \sum_{a_n, a'_n} \tilde{\psi}^*(a_n) F(a'_n) \langle \phi_{a_n} | \phi_{a'_n} \rangle \tilde{\psi}(a'_n) \quad (3.72)$$

$$= \sum_{a_n, a'_n} \tilde{\psi}^*(a_n) F(a'_n) \delta_{a_n, a'_n} \tilde{\psi}(a'_n) \quad (3.73)$$

$$= \sum_{a_n} F(a_n) |\tilde{\psi}(a_n)|^2 \quad (3.74)$$

Мы использовали, что

$$\tilde{\psi}(a'_n) = \langle \phi_{a'_n} | \psi \rangle \quad (3.75)$$

$$\tilde{\psi}^*(a_n) = \langle \psi | \phi_{a_n} \rangle. \quad (3.76)$$

Таким образом, среднее значение для произвольной функции  $F$  имеет вид

$$\bar{F} = \sum_{a_n} F(a_n) w_{a_n}, \quad (3.77)$$

где

$$w_{a_n} = |\tilde{\psi}(a_n)|^2. \quad (3.78)$$

Мы считаем, что

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (3.79)$$

тогда

$$\sum_{a_n} w_{a_n} = 1. \quad (3.80)$$

В виду произвольности функции  $F$  получаем, что  $w_{a_n}$  имеют смысл вероятности получения значения  $a_n$  при измерении величины, отвечающей оператору  $\hat{A}$ .

Рассмотрим теперь случай непрерывного спектра

$$\hat{E} = \int da |\phi_a\rangle \langle \phi_a| \quad (3.81)$$

$$\bar{F} = \langle \psi | F(\hat{A}) | \psi \rangle \quad (3.82)$$

$$= \langle \psi | \hat{E} F(\hat{A}) \hat{E} | \psi \rangle = \int da \int da' \langle \psi | \phi_a \rangle \langle \phi_a | F(\hat{A}) | \phi_{a'} \rangle \langle \phi_{a'} | \psi \rangle \quad (3.83)$$

$$= \int da \int da' \tilde{\psi}^*(a) F(a') \langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle \tilde{\psi}(a') \quad (3.84)$$

$$= \int da \int da' \tilde{\psi}^*(a) F(a') \delta(a - a') \tilde{\psi}(a') \quad (3.85)$$

$$= \int da F(a) |\tilde{\psi}(a)|^2 \quad (3.86)$$

Мы использовали, что

$$\tilde{\psi}(a') = \langle \phi_{a'} | \psi \rangle \quad (3.87)$$

$$\tilde{\psi}^*(a) = \langle \psi | \phi_a \rangle. \quad (3.88)$$

Таким образом, что среднее значение для произвольной функции  $F$  имеет вид

$$\bar{F} = \int da F(a) \rho(a), \quad (3.89)$$

где

$$\rho(a) = |\tilde{\psi}(a)|^2. \quad (3.90)$$

Мы считаем, что

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (3.91)$$

тогда

$$\int da \rho(a) = 1. \quad (3.92)$$

В виду произвольности функции  $F$  получаем, что  $\rho(a)$  имеют смысл плотности вероятности получения значения  $a$  при измерении величины, отвечающей оператору  $\hat{A}$ .

### 3.3.2 Измеримость физической величины

Рассмотрим самосопряжённый оператор  $\hat{A}$  с чисто дискретным спектром

$$\hat{A}^{[x]} \phi_{a_n}(x) = a_n \phi_{a_n}(x) \quad (3.93)$$

$$\langle \phi_{a_{n'}} | \phi_{a_n} \rangle = \delta_{a_n, a_{n'}}. \quad (3.94)$$

Произвольную функцию  $\psi$  можно разложить по собственным функциям оператора  $\hat{A}$

$$\psi = \sum_{a_n} c_{a_n} \phi_{a_n} = \sum_{a_n} \tilde{\psi}(a_n) \phi_{a_n} \quad (3.95)$$

Как было определено выше,  $|\tilde{\psi}(a_n)|^2$  – вероятность того, что при измерении будет зарегистрирована величина  $a_n$ .

Если  $|\tilde{\psi}(a_n)|^2 = \delta_{a_n, a_{n_0}}$ , то

$$\psi = c \phi_{a_{n_0}}, \quad |c| = 1. \quad (3.96)$$

Здесь говорят, что волновая функция  $\psi$  описывает состояние системы, в котором величина, отвечающая оператору  $\hat{A}$ , принимает определённое значение ( $a_{n_0}$ ).

В случае дискретного спектра, чтобы физическая величина имела определённое значение (со 100% вероятностью получалась  $a_{n_0}$ ), необходимо и достаточно, чтобы волновая функция, описывающая это состояние, была собственной функцией оператора  $\hat{A}$ , отвечающей собственному значению  $a_{n_0}$ .

Для дискретного спектра измеримость физической величины означает, что мы можем предъявить состояние, в котором эта величина принимает определённое значение.

Удобно сделать аналогичное утверждение в терминах понятия дисперсии.

Дисперсия величины, определяемой оператором  $\hat{A}$  на состоянии  $\psi$ , есть

$$\Delta A = \sqrt{\langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle} = \sqrt{\overline{(\hat{A} - \bar{A})^2}}, \quad (3.97)$$

где

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (3.98)$$

среднее значение величины, определяемой оператором  $\hat{A}$  на состоянии  $\psi$  и

$$\overline{(\hat{A} - \bar{A})^2} = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle. \quad (3.99)$$

Рассмотрим

$$\overline{(\hat{A} - \bar{A})^2} = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^+ (\hat{A} - \bar{A}) | \psi \rangle \quad (3.100)$$

$$= \langle (\hat{A} - \bar{A}) \psi | (\hat{A} - \bar{A}) \psi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle \quad (3.101)$$

$$\varphi = (\hat{A} - \bar{A}) \psi. \quad (3.102)$$

Если дисперсия равна нулю, то  $\varphi = 0$  и мы можем записать

$$\hat{A} \psi = \bar{A} \psi. \quad (3.103)$$

Физическая величина принимает определённое значение в том состоянии, которое описывается собственной функцией соответствующего оператора. Функция  $\psi$  должна принадлежать гильбертовому пространству. В этом случае  $\bar{A}$  является собственным числом оператора  $\hat{A}$ , т.е., принадлежит дискретному спектру.

Заметим, что в общем случае (при ненулевой дисперсии) величина  $\bar{A}$  может не быть собственным значением оператора  $\hat{A}$  или его точкой спектра.

Рассмотрим теперь случай, когда измеряемая величина принадлежит непрерывному спектру. В этом случае функции, удовлетворяющие уравнению

$$\hat{A}\phi_a = a\phi_a \quad (3.104)$$

$$\langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle = \delta(a - a'), \quad (3.105)$$

не принадлежат гильбертовому пространству.

Рассмотрим следующую функцию

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\Delta a}} \int_{a_1}^{a_2} da \phi_a, \quad \text{где } \Delta a = a_2 - a_1, \quad a_2 > a_1. \quad (3.106)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \delta(a - a') \quad (3.107)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da = 1. \quad (3.108)$$

В координатном ( $x$ ) представлении эти равенства будут выглядеть следующим образом

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\Delta a}} \int_{a_1}^{a_2} da \phi_a(x), \quad \text{где } \Delta a = a_2 - a_1, \quad a_2 > a_1. \quad (3.109)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_a^*(x) \phi_{a'}(x) = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \delta(a - a') \quad (3.110)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da = 1. \quad (3.111)$$

Функция  $\psi$  принадлежит гильбертовому пространству ( $\psi \in L_2$ ).  
Найдём дисперсию для состояния, описываемого функцией  $\psi$

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \langle \phi_a | \hat{A} | \phi_{a'} \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' a' \langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle \quad (3.112)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' a' \delta(a - a') = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da a \quad (3.113)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \frac{(a_2^2 - a_1^2)}{2} = \frac{1}{2}(a_2 + a_1). \quad (3.114)$$

$$\overline{A^2} = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' \langle \phi_a | \hat{A}^2 | \phi_{a'} \rangle = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' a'^2 \langle \phi_a | \phi_{a'} \rangle \quad (3.115)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da \int_{a_1}^{a_2} da' a'^2 \delta(a - a') = \frac{1}{\Delta a} \int_{a_1}^{a_2} da a^2 \quad (3.116)$$

$$= \frac{1}{\Delta a} \frac{(a_2^3 - a_1^3)}{3} = \frac{1}{3}(a_2^2 + a_1^2 + a_1 a_2). \quad (3.117)$$

$$\overline{(\hat{A} - \bar{A})^2} = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 - 2\bar{A}\hat{A} + \bar{A}^2 | \psi \rangle \quad (3.118)$$

$$= \overline{A^2} - 2\bar{A}\bar{A} + \bar{A}^2 = \overline{A^2} - \bar{A}^2 \quad (3.119)$$

$$= \frac{1}{3}(a_2^2 + a_1^2 + a_1 a_2) - \frac{1}{4}(a_2 + a_1)^2 \quad (3.120)$$

$$= \frac{1}{12}(a_2^2 + a_1^2 - 2a_1 a_2) = \frac{1}{12}(\Delta a)^2. \quad (3.121)$$

Видно, что

$$\overline{(\hat{A} - \bar{A})^2} \rightarrow 0, \quad \text{при } \Delta a \rightarrow 0. \quad (3.122)$$

Для каждого значения физической величины существует состояние, в котором эта величина принимает это значение либо точно (дискретный спектр), либо со сколь угодно малой (но ненулевой) дисперсией (непрерывный спектр). В этом смысле физическая величина измерима.



### 3.4 Редукция волнового пакета

Если при измерении физической величины, отвечающей самосопряжённому оператору  $\hat{A}$ , было получено значение  $a$ , то при повторном измерении через бесконечно малый промежуток времени будет получено то же самое значение  $a$ .

Пусть состояние системы до первого измерения описывалось вектором  $\psi$ , и пусть измерялась величина с чисто дискретным спектром

$$\hat{A}\phi_{a_n} = a_n\phi_{a_n}. \quad (3.123)$$

$$\psi = \sum_{a_n} c_{a_n}\phi_{a_n}. \quad (3.124)$$

Если при первом измерении было получено число  $a_{n_0}$ , то при повторных измерениях будет получаться одно и то же число  $a_{n_0}$ . Следовательно, после первого измерения система оказалась в состоянии, описываемом вектором  $\phi_{a_{n_0}}$ . Таким образом, в результате измерения состояние системы изменилось

$$\psi \rightarrow \phi_{a_{n_0}}. \quad (3.125)$$

Говорят, что произошла редукция волнового пакета.

Чтобы приготовить систему в заданном состоянии  $\phi_{a_{n_0}}$ , надо найти оператор  $\hat{A}$ , собственным вектором которого является  $\phi_{a_{n_0}}$ , произвести измерение величины, отвечающей  $\hat{A}$  и отобрать то состояние, при котором измеренное значение  $a$  оказалось равным собственному числу, соответствующему  $\phi_{a_{n_0}}$ .

### 3.5 Оператор импульса

В качестве гильбертова пространства выберем пространство функций  $L_2$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty, \quad (3.126)$$

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)\varphi(x). \quad (3.127)$$

Рассмотрим координатное представление.

**По определению**, оператор импульса в координатном представлении имеет следующий вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (3.128)$$

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}\psi(x), \quad \forall \psi. \quad (3.129)$$

Оператор импульса – самосопряжённый оператор

$$\hat{p}^+ = \hat{p}. \quad (3.130)$$

Спектр оператора импульса чисто непрерывный:  $-\infty < p < \infty$ .

$$\hat{p}\phi_p(x) = p\phi_p(x), \quad (3.131)$$

$$\phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{ipx}{\hbar}}, \quad (3.132)$$

$$\langle \phi_{p'} | \phi_p \rangle = \delta(p - p'). \quad (3.133)$$

Строго говоря, у оператора импульса нет собственных функций, поскольку функции  $\phi_p(x)$  не принадлежат гильбертовому пространству  $L_2$ . Однако, мы будем называть функции  $\phi_p(x)$  собственными функциями.

Аналогичным образом определяют оператор импульса в трёхмерном пространстве. Здесь гильбертово пространство  $L_2$  есть

$$\int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 < \infty, \quad (3.134)$$

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.135)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi^*(x, y, z)\varphi(x, y, z). \quad (3.136)$$

По определению, оператор импульса есть

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left( \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (3.137)$$

$$\hat{\mathbf{p}}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (3.138)$$

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i(p_x x + p_y y + p_z z)}{\hbar}}, \quad (3.139)$$

$$\langle \phi_{\mathbf{p}'} | \phi_{\mathbf{p}} \rangle = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x)\delta(p_y - p'_y)\delta(p_z - p'_z). \quad (3.140)$$

Теперь обсудим почему оператор импульса определили Ур. (3.128) и Ур. (3.137).

Рассмотрим оператор сдвига

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a}), \quad (3.141)$$

где  $\delta\mathbf{a}$  – малое изменение вектора  $\mathbf{r}$ . С точностью до членов порядка  $\delta\mathbf{a}^2$  функция  $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a})$  может быть записана как

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{a} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\mathbf{a}^2) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\mathbf{a}^2). \quad (3.142)$$

Здесь градиент выражен через оператор импульса. Для конечного сдвига ( $\mathbf{a}$ ) необходимо учитывать все члены ряда Тейлора, что даёт

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mathbf{a} \cdot \nabla)^n}{n!} \psi(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{a} \cdot \nabla)\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right)\psi(\mathbf{r}) \quad (3.143)$$

Равенство (3.144) устанавливает связь оператора сдвига или трансляции ( $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ ) и оператора импульса

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \exp(\mathbf{a} \cdot \nabla)\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right)\psi(\mathbf{r}). \quad (3.144)$$

При наличии трансляционной симметрии функции  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})$  должны описывать одно и то же состояние системы, т.е., они могут отличаться только на константу  $|C| = 1$ , т.е., на мнимую экспоненту.

Рассмотрим свободную частицу с определённым импульсом  $\mathbf{p}$ . Если функция  $\psi$  описывает состояние с определённым импульсом, то она есть собственная функция для оператора импульса и мы получим

$$\exp\left(\frac{i\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}}{\hbar}\right)\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{i\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}}{\hbar}\right)\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}). \quad (3.145)$$

Таким образом, из определённости импульса и его сохранения следует трансляционная симметрия. Для свободной частицы также получаем, что из трансляционной симметрии следует сохранение импульса.

Здесь надо отметить, что состояния свободной частицы с определённым импульсом принадлежат непрерывному спектру. Однако можно рассмотреть состояние из гильбертова пространства, со сколь угодно малой (но ненулевой) дисперсией для импульса.

Из классической механики мы знаем, что при трансляционной симметрии импульс должен сохраняться.

$$\nabla^+ = -\nabla \quad (3.146)$$

$$(i\nabla)^+ = i\nabla. \quad (3.147)$$

Получаем, что для существования указанной связи между трансляционной симметрией и сохранением импульса, оператор импульса должен иметь вид

$$\hat{p} = Ci\nabla, \quad (3.148)$$

где  $C$  – вещественная константа.

### 3.5.1 Квантовые скобки Пуассона

Рассмотрим ещё одно обоснование определений Ур. (3.128) и Ур. (3.137).

Классическая скобка Пуассона

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right). \quad (3.149)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\}, \quad (3.150)$$

где  $H$  – гамильтониан системы.

Классические скобки Пуассона обладают известными свойствами.

Потребуем, чтобы квантовая скобка Пуассона обладала такими же свойствами

1.

$$\{\hat{F}, \hat{G}\} = -\{\hat{G}, \hat{F}\}. \quad (3.151)$$

2.

$$\{\hat{F}, C\} = 0, \quad \text{где } C \text{ есть оператор умножения на константу.} \quad (3.152)$$

3.

$$\{\hat{F}_1 + \hat{F}_2, \hat{G}\} = \{\hat{F}_1, \hat{G}\} + \{\hat{F}_2, \hat{G}\}. \quad (3.153)$$

4.

$$\{\hat{F}_1 \hat{F}_2, \hat{G}\} = \{\hat{F}_1, \hat{G}\} \hat{F}_2 + \hat{F}_1 \{\hat{F}_2, \hat{G}\}. \quad (3.154)$$

5.

$$\{\hat{F}\{\hat{G}, \hat{R}\}\} + \{\hat{G}\{\hat{R}, \hat{F}\}\} + \{\hat{R}\{\hat{F}, \hat{G}\}\} = 0. \quad (3.155)$$

Основываясь на этих пяти свойствах, постараемся найти вид квантовой скобки Пуассона.

$$\{\hat{G}_1\hat{G}_2, \hat{F}\} = \{\hat{G}_1, \hat{F}\}\hat{G}_2 + \hat{G}_1\{\hat{G}_2, \hat{F}\} \quad (3.156)$$

$$\{\hat{F}, \hat{G}_1\hat{G}_2\} = \{\hat{F}, \hat{G}_1\}\hat{G}_2 + \hat{G}_1\{\hat{F}, \hat{G}_2\}. \quad (3.157)$$

Рассмотрим

$$\{\hat{F}_1\hat{F}_2, \hat{G}_1\hat{G}_2\} = \{\hat{F}_1\hat{F}_2, (\hat{G}_1\hat{G}_2)\} \quad (3.158)$$

$$= \{\hat{F}_1, (\hat{G}_1\hat{G}_2)\}\hat{F}_2 + \hat{F}_1\{\hat{F}_2, (\hat{G}_1\hat{G}_2)\} \quad (3.159)$$

$$= \{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{G}_2\hat{F}_2 + \hat{G}_1\{\hat{F}_1, \hat{G}_2\}\hat{F}_2 \quad (3.160)$$

$$+ \hat{F}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_1\}\hat{G}_2 + \hat{F}_1\hat{G}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\}. \quad (3.161)$$

$$\{\hat{F}_1\hat{F}_2, \hat{G}_1\hat{G}_2\} = \{(\hat{F}_1\hat{F}_2), \hat{G}_1\hat{G}_2\} \quad (3.162)$$

$$= \{(\hat{F}_1\hat{F}_2), \hat{G}_1\}\hat{G}_2 + \hat{G}_1\{(\hat{F}_1\hat{F}_2), \hat{G}_2\} \quad (3.163)$$

$$= \{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{F}_2\hat{G}_2 + \hat{F}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_1\}\hat{G}_2 \quad (3.164)$$

$$+ \hat{G}_1\{\hat{F}_1, \hat{G}_2\}\hat{F}_2 + \hat{G}_1\hat{F}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\}. \quad (3.165)$$

$$\{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{G}_2\hat{F}_2 + \hat{F}_1\hat{G}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\} = \{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{F}_2\hat{G}_2 + \hat{G}_1\hat{F}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\} \quad (3.166)$$

$$\{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{G}_2\hat{F}_2 - \{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}\hat{F}_2\hat{G}_2 = \hat{G}_1\hat{F}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\} - \hat{F}_1\hat{G}_1\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\} \quad (3.167)$$

$$\{\hat{F}_1, \hat{G}_1\}(\hat{G}_2\hat{F}_2 - \hat{F}_2\hat{G}_2) = (\hat{G}_1\hat{F}_1 - \hat{F}_1\hat{G}_1)\{\hat{F}_2, \hat{G}_2\} \quad (3.168)$$

Это равенство должно выполняться для любых  $\hat{F}_1, \hat{F}_2, \hat{G}_1, \hat{G}_2$ . Поэтому

$$\{\hat{F}, \hat{G}\} = C(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) = C[\hat{F}, \hat{G}]. \quad (3.169)$$

При переходе к классическому пределу мы получим

$$C = \frac{i}{\hbar}. \quad (3.170)$$

$$\{\hat{F}, \hat{G}\} = \frac{i}{\hbar}[\hat{F}, \hat{G}]. \quad (3.171)$$

Рассмотрим классические скобки Пуассона

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} \right). \quad (3.172)$$

Мы будем использовать следующие обозначения  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = (p_1, p_2, p_3)$ ,  
 $\mathbf{r} = (x, y, z) = (r_1, r_2, r_3)$

$$\{r_i, r_j\} = 0 \quad (3.173)$$

$$\{p_i, p_j\} = 0 \quad (3.174)$$

$$\{p_i, r_j\} = \delta_{ij}. \quad (3.175)$$

Рассмотрим квантовые скобки Пуассона. Вычисли коммутаторы операторов

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j]\psi(\mathbf{r}) = r_i r_j \psi(\mathbf{r}) - r_j r_i \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \psi(\mathbf{r}). \quad (3.176)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j]\psi(\mathbf{r}) = \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j} \right) \psi(\mathbf{r}) - \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_j} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \psi(\mathbf{r}) \quad (3.177)$$

$$= 0, \quad \forall \psi(\mathbf{r}). \quad (3.178)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{r}_j]\psi(\mathbf{r}) = (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} r_j \psi(\mathbf{r}) - r_j (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.179)$$

$$= \psi(\mathbf{r}) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} r_j + r_j (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} \psi(\mathbf{r}) - r_j (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} \psi(\mathbf{r}) \quad (3.180)$$

$$= \psi(\mathbf{r}) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_i} r_j = (-i\hbar) \delta_{ij} \psi(\mathbf{r}), \quad \forall \psi(\mathbf{r}). \quad (3.181)$$

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0 \quad (3.182)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (3.183)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{r}_j] = (-i\hbar) \delta_{ij}. \quad (3.184)$$

Соответствующие квантовые скобки Пуассона имеют вид

$$\{\hat{r}_i, \hat{r}_j\} = \frac{i}{\hbar} [\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0 \quad (3.185)$$

$$\{\hat{p}_i, \hat{p}_j\} = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0 \quad (3.186)$$

$$\{\hat{p}_i, \hat{r}_j\} = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}_i, \hat{r}_j] = \frac{i}{\hbar} (-i\hbar) \delta_{ij} = \delta_{ij}. \quad (3.187)$$

Мы получаем, что при указанных определениях оператора импульса квантовые скобки Пуассона (Ур. (3.185)-(3.187)) напрямую связаны с классическими скобками Пуассона (Ур. (3.173)-(3.175)). Это обстоятельство позволяет нам установить связь между уравнениями квантовой механики и классической механики. Это также обеспечивает существование корректного перехода от квантовой механики к классической механике для систем, где классическая механика хорошо работает.

### 3.6 Одновременная измеримость физических величин. Соотношение неопределённости

Рассмотрим два самосопряжённых оператора  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ .

Две физические величины, отвечающие операторам  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , одновременно измеримы в состоянии  $\psi$ , если их дисперсии на состоянии  $\psi$  равны нулю.

$$\Delta A = \sqrt{(\hat{A} - \bar{A})^2} = 0, \quad (3.188)$$

$$\Delta B = \sqrt{(\hat{B} - \bar{B})^2} = 0. \quad (3.189)$$

В этом случае функция  $\psi$  должна быть собственной как для оператора  $\hat{A}$ , так и для  $\hat{B}$  (см. параграф 3.3.2)

$$\hat{A}\psi = a\psi, \quad (3.190)$$

$$\hat{B}\psi = b\psi. \quad (3.191)$$

Две физические величины называются одновременно измеримыми (во всех состояниях), если для каждой пары возможных значений  $a$  и  $b$  существует состояние, в котором эти величины принимают определённые значения (дискретный спектр), либо со сколь угодно малой (но ненулевой) дисперсией (непрерывный спектр).

Для этого необходимо, чтобы все эти состояния были собственными функциями для операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , то есть, чтобы операторы  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  имели общий базис. В этом случае операторы должны коммутировать (см. параграф 2.15)

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (3.192)$$

Рассмотрим состояние системы  $\psi$ , на нём физические величины, отвечающие операторам  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , принимают следующие средние значения

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (3.193)$$

$$\bar{B} = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle. \quad (3.194)$$

Дисперсии соответствующих физических величин равны

$$\Delta A = \sqrt{(\hat{A} - \bar{A})^2} = \sqrt{\langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle}, \quad (3.195)$$

$$\Delta B = \sqrt{(\hat{B} - \bar{B})^2} = \sqrt{\langle \psi | (\hat{B} - \bar{B})^2 | \psi \rangle}. \quad (3.196)$$

Как обычно, мы предполагаем, что выполнено

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (3.197)$$



Введём оператор  $\hat{D}$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -i\hbar\hat{D}, \quad (3.198)$$

$$\langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = \langle\psi|(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\psi\rangle = -i\hbar\langle\psi|\hat{D}|\psi\rangle = -i\hbar\bar{D}, \quad (3.199)$$

$$\bar{D} = \langle\psi|\hat{D}|\psi\rangle. \quad (3.200)$$

Мы видели, что коммутатор двух эрмитовских операторов есть антиэрмитовский оператор (см. 2.153). Следовательно, оператор  $\hat{D}$  – эрмитовский (самосопряжённый) и  $\bar{D} \in \mathbb{R}$ .

Рассмотрим следующий линейный оператор

$$\hat{L} = (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}), \quad \beta \in \mathbb{R}. \quad (3.201)$$

В общем случае этот оператор несамосопряжённый.

Рассмотрим вектор

$$|\varphi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle. \quad (3.202)$$

Вычислим квадрат нормы этого вектора (мы знаем, что  $\langle\varphi|\varphi\rangle \geq 0$ )

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\psi|\hat{L}^+\hat{L}|\psi\rangle \quad (3.203)$$

$$= \langle\psi| \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right)^+ \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) |\psi\rangle \quad (3.204)$$

$$= \langle\psi| \left( (\hat{A} - \bar{A}) - i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) |\psi\rangle \quad (3.205)$$

$$= \langle\psi|(\hat{A} - \bar{A})^2|\psi\rangle + \beta^2\langle\psi|(\hat{B} - \bar{B})^2|\psi\rangle \quad (3.206)$$

$$+ i\beta\langle\psi| \left( (\hat{A} - \bar{A})(\hat{B} - \bar{B}) - (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A} - \bar{A}) \right) |\psi\rangle \quad (3.207)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2(\Delta B)^2 \quad (3.208)$$

$$+ i\beta\langle\psi| \left( (\hat{A}\hat{B} + \bar{A}\bar{B} - \hat{A}\bar{B} - \bar{A}\hat{B}) - (\hat{B}\hat{A} + \bar{B}\bar{A} - \hat{B}\bar{A} - \bar{B}\hat{A}) \right) |\psi\rangle \quad (3.209)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2(\Delta B)^2 + i\beta\langle\psi|(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\psi\rangle \quad (3.210)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2(\Delta B)^2 + \hbar\beta\bar{D} \geq 0, \quad \forall\beta \in \mathbb{R}. \quad (3.211)$$

Получаем условие на дискриминант

$$\hbar^2\bar{D}^2 - 4(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \leq 0. \quad (3.212)$$

Иначе это условие можно записать как

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}|\bar{D}|. \quad (3.213)$$

Может оказаться, что  $\bar{D} = 0$  на состоянии  $\psi$ , но оператор  $\hat{D}$  ненулевой ( $\hat{D} \neq 0$ ). В этом случае в состоянии  $\psi$  величины, отвечающие операторам  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , одновременно измеримы.

Однако такие состояния не образуют полной системы (иначе мы бы смогли доказать, что оператор  $\hat{D}$  нулевой).

Рассмотрим неравенство (3.213) для случая

$$\hat{A} = \hat{p}, \quad (3.214)$$

$$\hat{B} = \hat{x}. \quad (3.215)$$

Тогда оператор  $D$  имеет вид (см. Ур. (3.184))

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar \quad (3.216)$$

$$\hat{D} = \hat{E} \quad (3.217)$$

$$\bar{D} = 1. \quad (3.218)$$

Неравенство (3.213) принимает вид

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.219)$$

Это неравенство называется соотношением неопределённости.

Как видно, соотношение неопределённости получается из основных положений квантовой механики.

Мы относимся к соотношению неопределённости как к экспериментальному факту.

В качестве примера рассмотрим следующий мысленный эксперимент.

Разрешающая способность глаза человека

$$\Delta x \approx \lambda \frac{L}{d} \approx \lambda \frac{1}{\sin \alpha} \approx 0.03 \text{mm}, \quad (3.220)$$

где  $L$  – расстояние от объекта до глаза (25cm),  $d$  – диаметр зрачка (5mm),  $\lambda$  – длина волны фотона ( $6000\text{\AA} = 6000 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ),  $\alpha$  – апертурный угол.

Аналогичное выражение имеется для разрешения оптического микроскопа  $\Delta x$ :

$$\Delta x \approx \frac{1.22\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{\sin \alpha}, \quad (3.221)$$

где  $\alpha$  – апертурный угол,  $\lambda$  – длина волны фотона,  $n$  – показатель преломления оптической среды, в которой находится линза.

Пусть мы смотрим вдоль оси  $y$ , тогда разброс импульса вдоль оси  $x$  есть  $-p \sin \alpha < p_x < p \sin \alpha$

$$\Delta p_x = p \sin \alpha. \quad (3.222)$$

Известно, что импульс фотона связан с длиной волны как  $p = h/\lambda$ . Действительно, для потенциала электромагнитного поля можно написать

$$A^\mu(\mathbf{r}) \sim e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \quad (3.223)$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} 2\pi = \frac{h}{p}. \quad (3.224)$$

Таким образом, получаем

$$\Delta p_x \Delta x \approx p \sin \alpha \frac{\lambda}{\sin \alpha} = p\lambda = h = 2\pi \hbar. \quad (3.225)$$

Соотношение неопределённости Ур. (3.219) в этом эксперименте будет выполнено.

Рассмотрим ещё один мысленный эксперимент.

Пусть монохроматический поток частиц движется вдоль оси  $y$  и проходит сквозь диафрагму параллельную оси  $x$  со щелью  $\Delta x$ . Мы можем утверждать, что в этот момент знаем  $x$ -координату частицу с точностью  $\Delta x$ .

Пройдя сквозь диафрагму, частицы попадают на поверхность перпендикулярную оси  $y$ . Пусть первый максимум на этой поверхности определяется углом  $\alpha$ , отсчитанный от оси  $y$ , тогда

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{\Delta x}, \quad (3.226)$$

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \alpha}. \quad (3.227)$$

Из разброса частиц на угол  $\alpha$  мы получаем, что  $x$ -компонента импульса имеет разброс  $-p \sin \alpha < p_x < p \sin \alpha$ , т.е., она определена с точностью

$$\Delta p_x = p \sin \alpha. \quad (3.228)$$

Таким образом, мы получаем

$$\Delta p_x \Delta x = p \sin \alpha \frac{\lambda}{\sin \alpha} = p\lambda = h = 2\pi \hbar. \quad (3.229)$$

Соотношение неопределённости Ур. (3.219) в этом эксперименте будет выполнено.

### 3.7 Уравнение Шрёдингера (Erwin Schrödinger). Производная по времени от оператора

По определению, чистое состояние системы развивается во времени согласно уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.230)$$

Самосопряжённый оператор  $\hat{H}$  называется оператором Гамильтона или гамильтонианом. Гамильтониан задаёт систему в том смысле, что, задав этот оператор и волновую функцию в какой-то момент времени  $t_0$  (то есть, задав граничное условие  $\psi(\mathbf{r}, t_0)$ ), мы можем получить волновую функцию в другой момент времени  $t$  ( $\psi(\mathbf{r}, t)$ ).

Теперь обсудим почему уравнение Шрёдингера определили именно так.

1. Задав волновую функцию состояния системы в момент времени  $t_0$ , мы говорим, что нам доступна вся информация о системе. Тем самым, мы должны знать волновую функцию и в последующие моменты времени ( $\psi(\mathbf{r}, t)$ ). Для этого достаточно, чтобы мы знали волновую функцию через бесконечно малый промежуток времени ( $\psi(\mathbf{r}, t_0 + dt)$ ). Это выражается тем, что производная по времени функции от  $\psi(\mathbf{r}, t)$  определяется самой функцией  $\psi(\mathbf{r}, t)$  посредством какого-то линейного оператора. Это реализовано в Ур. (3.230).

2. Формально Ур. (3.230) похоже на определение оператора импульса

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = \hat{p} \psi(x, t). \quad (3.231)$$

Мы видели, что такой вид оператора импульса связывает его с пространственной трансляцией Ур. (3.144) и, соответственно, инвариантность к пространственной трансляции с сохранением импульса. Из классической механики известно, что инвариантность к сдвигу во времени связана с сохранением энергии. Таким образом, уравнение Шрёдингера может быть формально получено из определения оператора импульса заменой  $x$  на  $t$  и  $\hat{p}$  на  $\hat{H}$  (и с заменой знака).

3. Выше мы ввели квантовые скобки Пуассона (см. Ур. (3.171))

$$\{\hat{F}, \hat{G}\} = \frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{G}]. \quad (3.232)$$

и установили, что они напрямую связаны с классическими скобками Пуассона для соответствующих величин.

Классические скобки Пуассона обладают следующим свойством

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\}, \quad (3.233)$$

где  $H$  – гамильтониан системы, а  $F = F(q, p, t)$  есть произвольная функция обобщённых координат и импульсов.

Рассмотрим производную по времени от среднего значения оператора  $\hat{A}(x, t)$  на волновой функции  $\psi(x, t)$ . Для краткости мы рассматриваем одномерный случай и используем координатное представление.

$$\frac{d}{dt} \bar{A} = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{A}(x, t) \psi(x, t) \quad (3.234)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right)^* \hat{A}(x, t) \psi(x, t) \quad (3.235)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left( \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (3.236)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{A}(x, t) \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \right). \quad (3.237)$$

Под частной производной от оператора  $\hat{A}$  мы понимаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{A}(t + \Delta t) - \hat{A}(t)}{\Delta t}, \quad (3.238)$$

где оператор  $\hat{A}$  явно зависит от  $t$  как от параметра. Соответственно, если оператор не зависит явно от времени, например, как операторы координаты и импульса, то эта частная производная равна нулю.

Далее воспользуемся уравнением Шрёдингера в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.239)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{A} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \right)^* \hat{A}(x, t)\psi(x, t) \quad (3.240)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left( \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (3.241)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t)\hat{A}(x, t) \left( -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (3.242)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(\mathbf{r}, t)\hat{H}\hat{A}(x, t)\psi(x, t) \quad (3.243)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left( \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (3.244)$$

$$- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t)\hat{A}(x, t)\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.245)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(\mathbf{r}, t)[\hat{H}, \hat{A}(x, t)]\psi(x, t) \quad (3.246)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \left( \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (3.247)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \psi \rangle + \langle \psi | \left( \frac{\partial}{\partial t}\hat{A} \right) | \psi \rangle. \quad (3.248)$$

Мы использовали то, что гамильтониан является самосопряжённым (эрмитовским) оператором.

$$\frac{d}{dt}\bar{A} = \overline{\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}} + \frac{i}{\hbar} \overline{[\hat{H}, \hat{A}]}, \quad \forall \psi \quad (3.249)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{A} = \overline{\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}} + \overline{\{\hat{H}, \hat{A}\}}, \quad \forall \psi. \quad (3.250)$$

При переходе к классическому пределу, где операторы будут переходить в отвечающие им физические величины, мы получим, что Ур. (3.250) перейдёт в Ур. (3.233).

Рассмотрим отдельно Ур. (3.249). Правая часть этого равенства определяет оператор, средние значения которого совпадают с производной от средних значений оператора  $\hat{A}$ . Этот оператор обозначают как полная производная по времени от оператора  $\hat{A}$

$$\frac{d}{dt}\hat{A} = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}]. \quad (3.251)$$

Таким образом, Ур. (3.251) рассматривается как определение производной от оператора  $\hat{A}$  по времени.

Видно, что определение производной по времени от оператора  $\hat{A}$  зависит от гамильтониана и, тем самым, от рассматриваемой системы. Таким образом, для каждой системы производная по времени от оператора определяется по-разному.

### 3.8 Оператор эволюции

Изменение волновой функции во времени можно рассматривать как результат действия оператора эволюции

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0). \quad (3.252)$$

Покажем, что оператор эволюции является унитарным оператором.

Рассмотрим производную по времени от среднего значения единичного оператора. Согласно Ур. (3.249) мы можем записать

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|[\hat{H}, \hat{E}]|\psi\rangle = 0. \quad (3.253)$$

Мы использовали, что единичный оператор коммутирует со всеми операторами

$$[\hat{H}, \hat{E}] = 0. \quad (3.254)$$

Таким образом, мы показали, что из уравнения Шрёдингера следует, что нормировка волновой функции не меняется со временем.

Тогда мы можем записать

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t_0)\psi(x, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t)\psi(x, t) \quad (3.255)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0)\right)^* \left(\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0)\right) \quad (3.256)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t_0)\hat{S}^+(t, t_0)\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0). \quad (3.257)$$

В последнем равенстве мы воспользовались Ур. (3.252). Так как это выполнено для произвольной функции  $\psi$ , мы можем заключить, что оператор  $\hat{S}(t, t_0)$  не меняет норму:  $\|\psi(t_0)\| = \|\hat{S}(t, t_0)\psi(t_0)\|$  или

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S}^+ \hat{S} | \psi \rangle, \quad \forall \psi \quad (3.258)$$

$$\hat{S} = \hat{S}(t, t_0) \quad (3.259)$$

$$\psi = \psi(t_0). \quad (3.260)$$

Рассмотрим сначала функцию  $\psi$  в виде (где  $\varphi$  и  $\chi$  произвольные функции)

$$\psi = \varphi + \chi, \quad (3.261)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle (\varphi + \chi) | (\varphi + \chi) \rangle \quad (3.262)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle + \langle \chi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \chi \rangle \quad (3.263)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle + 2\Re\{\langle \chi | \varphi \rangle\} \quad (3.264)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S}^+ \hat{S} | \psi \rangle = \langle (\varphi + \chi) | \hat{S}^+ \hat{S} | (\varphi + \chi) \rangle \quad (3.265)$$

$$= \langle \varphi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle + \langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \chi \rangle + \langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle + \langle \varphi | \hat{S}^+ \hat{S} | \chi \rangle \quad (3.266)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle + 2\Re\{\langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle\} \quad (3.267)$$

$$\Re\{\langle \chi | \varphi \rangle\} = \Re\{\langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle\}, \quad \forall \varphi, \chi. \quad (3.268)$$

Теперь представим функцию  $\psi$  в виде

$$\psi = \varphi + i\chi, \quad (3.269)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle (\varphi + i\chi) | (\varphi + i\chi) \rangle \quad (3.270)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle - i\langle \chi | \varphi \rangle + i\langle \varphi | \chi \rangle \quad (3.271)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle + 2\Im\{\langle \chi | \varphi \rangle\} \quad (3.272)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{S}^+ \hat{S} | \psi \rangle = \langle (\varphi + i\chi) | \hat{S}^+ \hat{S} | (\varphi + i\chi) \rangle \quad (3.273)$$

$$= \langle \varphi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle + \langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \chi \rangle - i\langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle + i\langle \varphi | \hat{S}^+ \hat{S} | \chi \rangle \quad (3.274)$$

$$= \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle + 2\Im\{\langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle\}, \quad (3.275)$$

$$\Im\{\langle \chi | \varphi \rangle\} = \Im\{\langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle\}, \quad \forall \varphi, \chi. \quad (3.276)$$

Получаем, что мы доказали

$$\langle \chi | \varphi \rangle = \langle \chi | \hat{S}^+ \hat{S} | \varphi \rangle, \quad \forall \varphi, \chi \quad (3.277)$$

и, тем самым, доказали, что

$$\hat{S}^+ \hat{S} = \hat{E}, \quad (3.278)$$

или, вернув явную временную зависимость,

$$\hat{S}^+(t_0, t) \hat{S}(t_0, t) = \hat{S}^+(t, t_0) \hat{S}(t, t_0) = \hat{E}. \quad (3.279)$$



Итак, оператор эволюции  $\hat{S}(t, t_0)$  – унитарный оператор

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0). \quad (3.280)$$

Оператор эволюции обладает следующим свойством

$$\hat{S}(t_0, t) = \hat{S}^+(t, t_0). \quad (3.281)$$

Действительно,

$$\hat{S}(t_0, t)\psi(x, t) = \psi(x, t_0) = \hat{E}\psi(x, t_0) = \hat{S}^+(t, t_0)\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) \quad (3.282)$$

$$= \hat{S}^+(t, t_0)\psi(x, t), \quad \forall \psi. \quad (3.283)$$

Волновая функция  $\psi(x, t)$  должна удовлетворять уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H}\psi(x, t). \quad (3.284)$$

Используя (3.280), мы можем написать

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) = \hat{H}\hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0), \quad \forall \psi(x, t_0). \quad (3.285)$$

Мы получаем следующее операторное уравнение для оператора эволюции

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0) = \hat{H}\hat{S}(t, t_0) \quad (3.286)$$

$$\hat{S}(t_0, t_0) = \hat{E}. \quad (3.287)$$

Если гамильтониан не зависит от времени ( $t$ )

$$\hat{H} = \hat{H}(x), \quad (3.288)$$

тогда мы можем записать решение Ур. (3.286), (3.287) в виде

$$\hat{S}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t - t_0)\right). \quad (3.289)$$

### 3.9 Стационарные состояния

Рассмотрим независимый от времени гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}(x). \quad (3.290)$$

В этом случае удобно ввести понятие стационарных состояний.

Определение. Стационарные состояния – это чистые состояния, которые описываются волновой функцией вида

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x), \quad (3.291)$$

где

$$\hat{H}(x)\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (3.292)$$

Последнее уравнение называется стационарным уравнением Шрёдингера.

Существование стационарных состояний является следствием нашего предположения, что гамильтониан рассматриваемой системы не зависит от времени. Действительно, рассмотрим уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H}(x)\psi(x, t). \quad (3.293)$$

Раз гамильтониан рассматриваемой системы не зависит от времени, мы можем искать решение в виде следующей факторизации

$$\psi(x, t) = \chi(t)\varphi(x). \quad (3.294)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t)\varphi(x) = \hat{H}(x)\chi(t)\varphi(x) \quad (3.295)$$

Умножим это уравнение слева на  $\varphi^*(x)$  и проинтегрируем по  $x$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x)\varphi(x) = \chi(t) \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x)\hat{H}(x)\varphi(x). \quad (3.296)$$

Получаем, что функция  $\chi(t)$  удовлетворяет следующему уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = E\chi(t) \quad (3.297)$$

$$\chi(t) = C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3.298)$$

$$E = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}, \quad \langle \varphi | \varphi \rangle > 0. \quad (3.299)$$

Тогда, в свою очередь, Ур. (3.295) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x) = \hat{H}(x) C e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x) \quad (3.300)$$

$$\hat{H}(x)\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (3.301)$$

Уравнение (3.301) называют стационарным уравнением Шрёдингера.

В случае факторизации Ур. (3.294) волновая функция  $\psi$  имеет вид

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x). \quad (3.302)$$

Рассмотрим свойства стационарных состояний

1. Волновая функция стационарного состояния зависит от времени экспоненциально

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x). \quad (3.303)$$

2. В стационарных состояниях энергия системы имеет определённое значение

$$\hat{H}\psi(x, t) = E\psi(x, t), \quad \forall t. \quad (3.304)$$

Замечание: в общем случае ( $E_1 \neq E_2$ ) суперпозиция стационарных состояний не является стационарным состоянием

$$\psi(x, t) = c_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \varphi_1(x) + c_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \varphi_2(x), \quad (3.305)$$

где

$$\hat{H}\varphi_1(x) = E_1\varphi_1(x), \quad (3.306)$$

$$\hat{H}\varphi_2(x) = E_2\varphi_2(x). \quad (3.307)$$

Как обычно, предполагаем, что

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (3.308)$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1, \quad (3.309)$$

$$\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1. \quad (3.310)$$

Очевидно, что

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0. \quad (3.311)$$

В состоянии Ур. (3.305) энергия не имеет определённого значения. Вероятности того, что при измерении будет энергия  $E_1$  или  $E_2$  равны

$$w_{E_1} = |c_1|^2, \quad (3.312)$$

$$w_{E_2} = |c_2|^2, \quad (3.313)$$

соответственно.

$$\bar{E} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2. \quad (3.314)$$

3. Если в какой-то момент времени  $t_0$  волновая функция  $\psi(x, t)$  удовлетворяет стационарному уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(x, t_0) = E\psi(x, t_0), \quad (3.315)$$

то волновая функция  $\psi(x, t)$  описывает стационарное состояние. Действительно, см. Ур. (3.289),

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H} \cdot (t - t_0)\right)\psi(x, t_0) \quad (3.316)$$

$$= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E \cdot (t - t_0)\right)\psi(x, t_0) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} e^{\frac{iEt_0}{\hbar}}\psi(x, t_0) \quad (3.317)$$

$$= e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi(x), \quad (3.318)$$

$$\varphi(x) = e^{\frac{iEt_0}{\hbar}}\psi(x, t_0). \quad (3.319)$$

4. Вероятности (в случае дискретного спектра) и плотности вероятности (в случае непрерывного спектра) не зависят от времени. В частности, плотность вероятности найти частицу в точке  $x$ , не зависит от времени

$$\rho(x) = |\psi(x, t)|^2 = |\varphi(x)|^2. \quad (3.320)$$

В случае дискретной переменной  $x$  принципиально ничего не поменяется.

5. У операторов, которые не зависят от времени явно ( $\frac{\partial}{\partial t}\hat{A} = 0$ ), средние значения на стационарных состояниях не зависят от времени

$$\bar{A} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t)\hat{A}\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{\frac{iEt}{\hbar}}\varphi^*(x)\hat{A}e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\varphi(x) \quad (3.321)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x)\hat{A}\varphi(x). \quad (3.322)$$

### 3.10 Уравнение неразрывности

В классической механике плотность потока это произведение скорости на плотность

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{p}}{m}\rho(\mathbf{r}, t) \quad (3.323)$$

$$= \frac{\mathbf{p}}{m}\psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.324)$$

$$= \frac{1}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t)\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}, t) + (\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}, t))^*\psi(\mathbf{r}, t) \right). \quad (3.325)$$

В квантовой механике плотность потока, отвечающая волновой функции  $\psi$ , определяется следующим образом

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) + (\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t))^* \psi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (3.326)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t) \right). \quad (3.327)$$

Оператор импульса ( $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ ) действует только на подчёркнутую функцию.

Рассмотрим уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.328)$$

с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \quad (3.329)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t). \quad (3.330)$$

Тогда уравнение Шрёдингера записывается как

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.331)$$

Запишем по отдельности вещественную и мнимую части этого уравнения

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t) + i\psi^{(i)}(\mathbf{r}, t), \quad \text{где } \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t), \psi^{(i)}(\mathbf{r}, t) \in \mathbb{R}, \quad (3.332)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t) \quad (3.333)$$

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi^{(i)}(\mathbf{r}, t). \quad (3.334)$$

Домножим последнее уравнение на  $(-i)$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (-i)\psi^{(i)}(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t) \quad (3.335)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(r)}(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) (-i)\psi^{(i)}(\mathbf{r}, t). \quad (3.336)$$

Сложив эти уравнения, мы получаем, что уравнение для комплексно сопряжённой функции ( $\psi^*(\mathbf{r}, t)$ ) имеет вид

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (3.337)$$

Умножим Ур. (3.331) на  $\psi^*$  и Ур. (3.337) на  $\psi$

$$i\hbar\psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \underline{V(\mathbf{r}, t)}\right)\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.338)$$

$$-i\hbar\psi(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \underline{V(\mathbf{r}, t)}\right)\psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (3.339)$$

Вычитая полученные уравнения, мы получаем (подчёркнутые члены сократились)

$$i\hbar\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) + \psi(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t)\right) = \quad (3.340)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\Delta\psi^*(\mathbf{r}, t)\right) \quad (3.341)$$

$$\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) + \psi(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t)\right) = \quad (3.342)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\Delta\psi^*(\mathbf{r}, t)\right). \quad (3.343)$$

Введём плотность вероятности ( $\rho$ ) и плотность потока вероятности ( $\mathbf{j}$ )

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.344)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\underline{\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t)} + (\underline{\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t)})^*\psi(\mathbf{r}, t)\right) \quad (3.345)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)\right). \quad (3.346)$$

В Ур. (3.345) оператор импульса действует только на подчёркнутую функцию.

Рассмотрим производную по времени от плотности вероятности

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) + \psi(\mathbf{r}, t)\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t) \quad (3.347)$$

и дивергенцию от потока вероятности

$$\operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \nabla\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (3.348)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m}\nabla\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)\right) \quad (3.349)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*(\mathbf{r}, t)\Delta\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\Delta\psi^*(\mathbf{r}, t)\right) \quad (3.350)$$

Уравнение (3.343) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (3.351)$$

Это уравнение называется уравнением неразрывности.

Обсудим физический смысл уравнения неразрывности. Для этого рассмотрим одномерный случай

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x}j_x(x, t) = 0 \quad (3.352)$$

$$j_x(x, t) = \frac{1}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{p}_x \psi(\mathbf{r}, t) + (\hat{p}_x \psi(\mathbf{r}, t))^* \psi(\mathbf{r}, t) \right). \quad (3.353)$$

Проинтегрируем Ур. (3.352) по промежутку  $[x_1, x_2]$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x, t) = - \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial}{\partial x} j_x(x, t) \quad (3.354)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} w_{[x_1, x_2]} = j_x(x_1, t) - j_x(x_2, t) \quad (3.355)$$

Скорость изменения вероятности найти частицу на промежутке  $[x_1, x_2]$  равна разности потоков вероятности на краях этого промежутка.

Если  $j_x(x_1, t) > j_x(x_2, t)$ , то вероятность найти частицу в промежутке  $[x_1, x_2]$  увеличивается. Если  $j_x(x_1, t) < j_x(x_2, t)$ , то вероятность найти частицу в промежутке  $[x_1, x_2]$  уменьшается.

Это тот результат, который мы бы получили, основываясь на наших экспериментальных знаниях о природе.

Таким образом, существование уравнения неразрывности для волновой функции показывает на самосогласованность определений квантовой механики. В частности на корректность определения плотности вероятности.

### 3.11 Примеры гамильтонианов

В классической механике гамильтониан строится как сумма кинетической и потенциальной энергии, выраженные через обобщённые координаты и импульсы. В квантовой механике будем действовать так же.

1. Свободная частица. Одномерный случай.

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (3.356)$$

Мы использовали определение оператора импульса

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.357)$$

$$\hat{p}^2 = \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (3.358)$$

Рассмотрим стационарные состояния свободной частицы

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x) \quad (3.359)$$

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3.360)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3.361)$$

Так как Ур. (3.361) является уравнением второй степени, мы имеем два линейно независимых решения

$$\varphi_E(x) = c_1 e^{\frac{ipx}{\hbar}} + c_2 e^{-\frac{ipx}{\hbar}}, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.362)$$

Часто бывает удобно представить решение в следующем виде

$$\varphi_E(x) = a \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) + b \cos\left(\frac{px}{\hbar}\right), \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.363)$$

Оператор импульса коммутирует с гамильтонианом свободной частицы

$$[\hat{H}, \hat{p}] = \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{p} \right] = 0. \quad (3.364)$$

Значит, эти самосопряжённые операторы имеют общий базис и, соответственно, энергия и импульс могут одновременно иметь определённое значение. Таким общим базисом являются собственные функции оператора импульса

$$\hat{p}\phi_p(x) = p\phi_p(x) \quad (3.365)$$

$$\phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (3.366)$$

$$\langle \phi_p | \phi_{p'} \rangle = \delta(p - p'). \quad (3.367)$$

Действительно,

$$\hat{H}\phi_p(x) = E\phi_p(x), \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.368)$$



Волновая функция, описывающая состояние с определённой энергией и импульсом имеет вид

$$\psi_{E,p}(x,t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (3.369)$$

Найдём плотность вероятности и поток вероятности для функций  $\psi(x,t) = \psi_{E,p}(x,t)$ .

$$\rho(x,t) = \psi_{E,p}^* \psi_{E,p} = \phi_p^* \phi_p = (2\pi\hbar)^{-1}, \quad (3.370)$$

$$j(x,t) = \frac{1}{2m} \left( \phi_p^* p \phi_p + (p \phi_p)^* \phi_p \right) \quad (3.371)$$

$$= \frac{p}{m} \phi_p^* \phi_p = \rho \frac{p}{m} = (2\pi\hbar)^{-1} \frac{p}{m}. \quad (3.372)$$

Мы будем считать, что собственные функции оператора импульса описывают поток частиц с постоянным потоком и постоянной плотностью.

2. Одномерный случай. В общем случае гамильтониан выглядит следующим образом

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3.373)$$

Во многих частных случаях собственные функции и спектр гамильтониана можно найти аналитически.

Здесь мы отметим только случай когда потенциал есть константа

$$\hat{V} = V_0 \quad (3.374)$$

$$\hat{V}\varphi(x) = V_0\varphi(x), \quad \forall \varphi. \quad (3.375)$$

Задача на собственные значения гамильтониана выглядит как

$$(\hat{T} + V_0)\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (3.376)$$

Эта задача сводится к случаю свободной частицы ( $V_0 = 0$ )

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\varphi(x) = (E - V_0)\varphi(x) = E'\varphi(x), \quad (3.377)$$

$$\varphi_E(x) = c_1 e^{\frac{ipx}{\hbar}} + c_2 e^{-\frac{ipx}{\hbar}}, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \quad E = \frac{p^2}{2m} + V_0. \quad (3.378)$$

или

$$\varphi_E(x) = a \sin\left(\frac{px}{\hbar}\right) + b \cos\left(\frac{px}{\hbar}\right), \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad E = \frac{p^2}{2m} + V_0. \quad (3.379)$$

Соответствующая волновая функция стационарного состояния имеет вид

$$\psi_E(x, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi_E(x). \quad (3.380)$$

3. Свободная частица. Трёхмерный случай. Декартовы координаты.

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (3.381)$$

Мы использовали определение оператора импульса

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left( \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.382)$$

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = (-i\hbar \nabla)^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta \quad (3.383)$$

$$\Delta = (\nabla)^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.384)$$

Рассмотрим стационарные состояния свободной частицы

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(\mathbf{r}) \quad (3.385)$$

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.386)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (3.387)$$

Каждый уровень энергии оказывается бесконечнократно вырожденным (по направлению импульса)

$$\varphi_E(x) = ce^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}, \quad c \in \mathbb{C}, \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (3.388)$$

В этом состоянии импульс также имеет определённое значение.

Введём собственные функции оператора импульса

$$\hat{\mathbf{p}}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (3.389)$$

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \quad (3.390)$$

$$\langle \phi_{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{p}'} \rangle = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (3.391)$$

Таким образом, волновая функция стационарного состояния системы с определёнными энергией и импульсом имеет вид

$$\psi_{E,\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (3.392)$$

Найдём плотность вероятности и поток вероятности для функций  $\phi_{\mathbf{p}}$ .

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \phi_{\mathbf{p}}^* \phi_{\mathbf{p}} = (2\pi\hbar)^{-3}, \quad (3.393)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \phi_{\mathbf{p}}^* \mathbf{p} \phi_{\mathbf{p}} + (\mathbf{p} \phi_{\mathbf{p}})^* \phi_{\mathbf{p}} \right) \quad (3.394)$$

$$= \frac{\mathbf{p}}{m} \phi_{\mathbf{p}}^* \phi_{\mathbf{p}} = \rho \frac{\mathbf{p}}{m} = (2\pi\hbar)^{-3} \frac{\mathbf{p}}{m}. \quad (3.395)$$

Мы будем считать, что собственные функции оператора импульса описывают поток частиц с постоянным потоком и постоянной плотностью.

#### 4. Свободная частица. Трёхмерный случай. Сферические координаты.

Рассмотрим лагранжиан свободной частицы в сферических координатах

$$L(r, \varphi, \theta, \dot{r}, \dot{\varphi}, \dot{\theta}) = \frac{m\mathbf{v}^2}{2} = \frac{m}{2} \left( \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2 \right). \quad (3.396)$$

Введём обобщённые импульсы

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad (3.397)$$

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2 \dot{\theta}, \quad (3.398)$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}. \quad (3.399)$$

Запишем гамильтониан свободной частицы в сферических координатах

$$H(r, \varphi, \theta, p_r, p_\varphi, p_\theta) = \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right). \quad (3.400)$$

Для квантования гамильтониана его надо записать в следующем виде

$$H(r, \varphi, \theta, p_r, p_\varphi, p_\theta) = \frac{1}{2m} \left( \frac{1}{r^2} p_r r^2 p_r + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} p_\theta (\sin \theta) p_\theta + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \quad (3.401)$$

Введём операторы, отвечающие обобщённым импульсам,

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad (3.402)$$

$$\hat{p}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (3.403)$$

$$\hat{p}_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3.404)$$

После квантования гамильтониан принимает следующий вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \hat{p}_r r^2 \hat{p}_r + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \hat{p}_\theta (\sin \theta) \hat{p}_\theta + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \hat{p}_\varphi^2 \right) \quad (3.405)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) \quad (3.406)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right). \quad (3.407)$$

Здесь мы ввели оператор орбитального момента, который мы будем изучать ниже,

$$\hbar \hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] \quad (3.408)$$

$$\hat{l}^2 = - \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (3.409)$$

Нам потребовалось перейти от формы записи Ур. (3.400) к Ур. (3.401) для того, чтобы получившийся после квантования оператор был самосопряжённым.

Легко показать, что оператор Ур. (3.407) является самосопряжённым.

Также мы показали, что

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{l}^2}{r^2} \quad (3.410)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (3.411)$$

### 3.12 Представление Гейзенберга (Werner Heisenberg)

Рассмотрим независящий от времени оператор  $\hat{A} = \hat{A}(x)$ .

До сих пор мы рассматривали функции и операторы в, так называемом, представлении Шрёдингера

$$\Psi_S(x, t) = \Psi(x, t) \quad (3.412)$$

$$\hat{A}_S = \hat{A}. \quad (3.413)$$

В представлении Шрёдингера волновая функция  $\psi_S(x, t)$  зависит от времени, а операторы  $\hat{A}_S$  не зависят.

Надо заметить, что в представлении Шрёдингера мы можем ввести операторы, зависящие от времени (например, внешнее переменное поле или оператор эволюции). Здесь мы их не рассматриваем. Мы говорим только о независимых от времени операторах:  $\hat{x}$ ,  $\hat{p}$ .

Рассмотрим среднее значение оператора  $\hat{A} = \hat{A}(x)$ , выразив с помощью оператора эволюции волновую функцию в момент времени  $t$  через волновую функцию в момент времени  $t_0$  (см. Ур. (3.252))

$$\psi_S(x, t) = \psi(x, t) = \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0), \quad (3.414)$$

$$\bar{A} = \int dx \psi_S^*(x, t) \hat{A}_S \psi_S(x, t) \quad (3.415)$$

$$= \int dx \left( \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) \right)^* \hat{A}_S \hat{S}(t, t_0)\psi(x, t_0) \quad (3.416)$$

$$= \int dx \psi^*(x, t_0) \hat{S}^+(t, t_0) \hat{A}_S(x) \hat{S}(t, t_0) \psi(x, t_0) \quad (3.417)$$

$$= \int dx \psi_H^*(x, t_0) \hat{A}_H(t, t_0) \psi_H(x, t_0), \quad (3.418)$$

где мы ввели оператор и волновую функцию в представлении Гейзенберга

$$\hat{A}_H(t, t_0) = \hat{S}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{S}(t, t_0) \quad (3.419)$$

$$\psi_H(x, t_0) = \psi(x, t_0). \quad (3.420)$$

Заметим, что волновую функцию в представлении Гейзенберга также можно представить в виде (см. Ур. (3.281))

$$\psi_H(x, t_0) = \hat{S}(t_0, t) \psi_S(x, t) = \hat{S}^+(t, t_0) \psi_S(x, t). \quad (3.421)$$

Рассмотрим случай  $\hat{H} = \hat{H}(x)$

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \varphi(x) \quad (3.422)$$

$$\hat{H}_S \varphi(x) = E \varphi(x). \quad (3.423)$$

Тогда оператор эволюции имеет вид (см. Ур. (3.289))

$$\hat{S}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \cdot (t-t_0)} \quad (3.424)$$

Соответственно, операторы и волновые функции в представлении Гейзенберга можно записать как

$$\hat{A}_H(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \cdot (t-t_0)} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S \cdot (t-t_0)}. \quad (3.425)$$

Если волновая функция  $\psi$  описывает стационарное состояние, то мы можем записать

$$\psi_{\text{H}}(x, t_0) = \hat{S}^+(t, t_0)\psi_{\text{S}}(x, t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{\text{S}}(t-t_0)} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\varphi(x) \quad (3.426)$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\varphi(x) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et_0}\varphi(x). \quad (3.427)$$

Заметим, что оператор Гамильтона и оператор эволюции (в случае  $\hat{H} = \hat{H}(x)$ ) в представлении Шрёдингера и Гейзенберга выглядят одинаково

$$\hat{H}_{\text{H}} = \hat{H}_{\text{S}}, \quad (3.428)$$

$$\hat{S}_{\text{H}}(t, t_0) = \hat{S}_{\text{S}}(t, t_0). \quad (3.429)$$

Единичный оператор также сохраняет свой вид.

$$\hat{E}_{\text{H}} = \hat{E}_{\text{S}}. \quad (3.430)$$

Также важно отметить, что операторы в представлении Гейзенберга и Шрёдингера совпадают в момент времени  $t_0$

$$\hat{A}_{\text{H}}(t_0) = \hat{A}_{\text{S}}. \quad (3.431)$$

Обычно момент времени  $t_0$  выбирают равным нулю ( $t_0 = 0$ ). Тогда, мы получаем

$$\hat{A}_{\text{H}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}_{\text{S}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (3.432)$$

$$\psi_{\text{H}}(x) = \varphi(x) \quad (3.433)$$

и, соответственно,

$$\hat{A}_{\text{H}}(0) = \hat{A}_{\text{S}}. \quad (3.434)$$

В представлении Гейзенберга оператор  $\hat{A}_{\text{H}}(t)$  зависит от времени ( $t$ ), а волновая функция не зависит.

Рассмотрим производную по времени от среднего значения оператора  $\hat{A}$

$$\bar{A} = \int dx \psi_{\text{H}}^*(x)\hat{A}_{\text{H}}(t)\psi_{\text{H}}(x), \quad (3.435)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{A} = \int dx \psi_{\text{H}}^*(x) \left( \frac{d}{dt}\hat{A}_{\text{H}}(t) \right) \psi_{\text{H}}(x), \quad (3.436)$$

Здесь под производной от оператора мы понимаем производную по времени как по параметру

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_{\text{H}}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{A}_{\text{H}}(t + \Delta t) - \hat{A}_{\text{H}}(t)}{\Delta t}. \quad (3.437)$$

Рассмотрим эту производную

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H = \frac{d}{dt}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (3.438)$$

$$= \frac{i}{\hbar}\hat{H}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} - \frac{i}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{H} + e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S\right)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (3.439)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S\right)_H + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}_H] = \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S\right)_H + \frac{i}{\hbar}([\hat{H}, \hat{A}_S])_H. \quad (3.440)$$

В последнем равенстве мы воспользовались тем, что  $[\hat{H}, e^{\pm\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}] = 0$ .

Равенство Ур. (3.440) надо сравнить с аналогичным равенством в представлении Шрёдингера Ур. (3.251).

Заметим, что в отличие от представления Шрёдингера, в представлении Гейзенберга производную от оператора можно понимать в смысле Ур. (3.437).

Производная по времени от матричного элемента не зависит от представления

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi_H\left|\frac{d}{dt}\hat{A}_H\right|\psi_H\rangle = \langle\psi_S\left|\frac{d}{dt}\hat{A}_S\right|\psi_S\rangle. \quad (3.441)$$

### 3.12.1 Операторы координаты и импульса представления Гейзенберга

Посмотрим как выглядят операторы координаты и импульса в представлении Гейзенберга.

Сначала вычислим несколько коммутаторов (см. Ур. (3.184))

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar. \quad (3.442)$$

$$[\hat{p}^2, \hat{x}] = \hat{p}^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}^2 \quad (3.443)$$

$$= \hat{p}\hat{p}\hat{x} - \hat{p}\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}\hat{p} - \hat{x}\hat{p}\hat{p} \quad (3.444)$$

$$= \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} \quad (3.445)$$

$$= -2i\hbar\hat{p}. \quad (3.446)$$

$$[\hat{p}, \hat{x}^2] = \hat{p}\hat{x}^2 - \hat{x}^2\hat{p} \quad (3.447)$$

$$= \hat{p}\hat{x}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{x}\hat{p} \quad (3.448)$$

$$= [\hat{p}, \hat{x}]\hat{x} + \hat{x}[\hat{p}, \hat{x}] \quad (3.449)$$

$$= -2i\hbar\hat{x}. \quad (3.450)$$

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (3.451)$$

$$\hat{H}_H = \hat{H}. \quad (3.452)$$

Воспользуемся тем, что  $[\hat{H}, e^{\pm \frac{i}{\hbar}\hat{H}t}] = 0$  и  $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0$

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{A}_H - \hat{A}_H \hat{H}) \quad (3.453)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left( \hat{H} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} - e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{H} \right) \quad (3.454)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \left( e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{H} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} - e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S \hat{H} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \right) \quad (3.455)$$

$$= \frac{i}{\hbar} ([\hat{H}, \hat{A}_S])_H. \quad (3.456)$$

1. Свободная частица

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (3.457)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{p}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}_H] = \frac{i}{\hbar} ([\hat{H}, \hat{p}])_H = \frac{i}{2m\hbar} ([\hat{p}^2, \hat{p}])_H = 0 \quad (3.458)$$

$$\hat{p}_H = \hat{c}. \quad (3.459)$$

С учётом Ур. (3.434)

$$\hat{p}_H(0) = \hat{p} = \hat{c}, \quad \hat{c} = \hat{p}. \quad (3.460)$$

$$\hat{p}_H = \hat{p}. \quad (3.461)$$

$$\frac{d}{dt} \hat{x}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}_H] = \frac{i}{\hbar} ([\hat{H}, \hat{x}])_H = \frac{i}{2m\hbar} ([\hat{p}^2, \hat{x}])_H = \frac{i}{2m\hbar} (-2i\hbar\hat{p})_H = \frac{\hat{p}_H}{m} \quad (3.462)$$

$$\hat{x}_H(t) = \hat{c} + \frac{\hat{p}_H}{m} t. \quad (3.463)$$

С учётом Ур. (3.434)

$$\hat{x}_H(0) = \hat{x} = \hat{c}, \quad \hat{c} = \hat{x}. \quad (3.464)$$



$$\hat{x}_{\text{H}}(t) = \hat{x} + \frac{\hat{p}}{m}t. \quad (3.465)$$

2. Частица в однородном поле

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - F\hat{x}. \quad (3.466)$$

$$\frac{d}{dt}\hat{p}_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{p}_{\text{H}}] = \frac{i}{2m\hbar}([\hat{p}^2, \hat{p}])_{\text{H}} - \frac{i}{\hbar}F([\hat{x}, \hat{p}])_{\text{H}} = -\frac{i}{\hbar}F(i\hbar) = F \quad (3.467)$$

$$\hat{p}_{\text{H}}(t) = \hat{p} + Ft \quad (3.468)$$

$$\hat{p}_{\text{H}}(0) = \hat{p}. \quad (3.469)$$

$$\frac{d}{dt}\hat{x}_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{x}_{\text{H}}] = \frac{i}{2m\hbar}([\hat{p}^2, \hat{x}])_{\text{H}} - \frac{i}{\hbar}F([\hat{x}, \hat{x}])_{\text{H}} = \frac{i}{2m\hbar}(-2i\hbar\hat{p})_{\text{H}} = \frac{\hat{p}_{\text{H}}}{m} \quad (3.470)$$

$$= \frac{\hat{p}}{m} + \frac{F}{m}t. \quad (3.471)$$

$$\hat{x}_{\text{H}}(t) = \hat{x} + \frac{\hat{p}}{m}t + \frac{F}{2m}t^2 \quad (3.472)$$

$$\hat{x}_{\text{H}}(0) = \hat{x}. \quad (3.473)$$

3. Осциллятор

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hat{x}^2}{2}. \quad (3.474)$$

$$\frac{d}{dt}\hat{p}_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{p}_{\text{H}}] = \frac{i}{2m\hbar}([\hat{p}^2, \hat{p}])_{\text{H}} + \frac{i}{\hbar}\frac{m\omega^2}{2}([\hat{x}^2, \hat{p}])_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}\frac{m\omega^2}{2}(2i\hbar\hat{x})_{\text{H}} \quad (3.475)$$

$$= -m\omega^2\hat{x}_{\text{H}}. \quad (3.476)$$

$$\frac{d}{dt}\hat{x}_{\text{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{x}_{\text{H}}] = \frac{i}{2m\hbar}([\hat{p}^2, \hat{x}])_{\text{H}} + \frac{i}{\hbar}\frac{m\omega^2}{2}([\hat{x}^2, \hat{x}])_{\text{H}} = \frac{i}{2m\hbar}(-2i\hbar\hat{p})_{\text{H}} \quad (3.477)$$

$$= \frac{\hat{p}_{\text{H}}}{m}. \quad (3.478)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\hat{x}_H = -\omega^2\hat{x}_H, \quad (3.479)$$

$$\hat{x}_H(t) = \hat{c}_1 \sin \omega t + \hat{c}_2 \cos \omega t, \quad (3.480)$$

$$\hat{p}_H(t) = m \frac{d}{dt}\hat{x}_H = \hat{c}_1 m \omega \cos \omega t - \hat{c}_2 m \omega \sin \omega t. \quad (3.481)$$

$$\hat{x}_H(0) = \hat{c}_2 = \hat{x}, \quad \hat{c}_1 = \hat{x}, \quad (3.482)$$

$$\hat{p}_H(0) = \hat{c}_1 m \omega = \hat{p}, \quad \hat{c}_1 = \frac{\hat{p}}{m \omega}. \quad (3.483)$$

$$\hat{x}_H(t) = \frac{\hat{p}}{m \omega} \sin \omega t + \hat{x} \cos \omega t, \quad (3.484)$$

$$\hat{p}_H(t) = m \frac{d}{dt}\hat{x}_H = \hat{p} \cos \omega t - \hat{x} m \omega \sin \omega t. \quad (3.485)$$

### 3.13 Уравнения Эренфеста (Paul Ehrenfest)

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (3.486)$$

Средние значения координаты и импульса в координатном представлении в одномерном случае имеют вид

$$\bar{x}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{x} \psi(x, t), \quad (3.487)$$

$$\bar{p}_x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \hat{p}_x \psi(x, t), \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}. \quad (3.488)$$

В трёхмерном случае они имеют вид

$$\bar{\mathbf{r}}(t) = \int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.489)$$

$$\bar{\mathbf{p}}(t) = \int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t), \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (3.490)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{x} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{x}] = \frac{i}{2m\hbar}[\hat{p}_x^2, \hat{x}] + \frac{i}{\hbar}[V, \hat{x}] = \frac{i}{2m\hbar}(-2i\hbar\bar{p}_x) = \frac{\bar{p}}{m} \quad (3.491)$$

$$[\hat{p}_x^2, \hat{x}] = -2i\hbar\hat{p}_x \quad (3.492)$$

$$[V, \hat{x}] = 0. \quad (3.493)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{p}_x = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{p}_x] = \frac{i}{2m\hbar}[\hat{p}_x^2, \hat{p}_x] + \frac{i}{\hbar}[V, \hat{p}_x] = \frac{i}{\hbar}[V, \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)] \quad (3.494)$$

$$= [V, \frac{\partial}{\partial x}] = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \psi^*(x)V\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) - \psi^*(x)\frac{\partial}{\partial x}V\psi(x) \right) \quad (3.495)$$

$$= - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left( \frac{\partial}{\partial x}V \right) \psi(x) = -\overline{\frac{\partial}{\partial x}V}. \quad (3.496)$$

Полученные уравнения называют уравнениями Эренфеста

$$\frac{d}{dt}\bar{x} = \frac{\bar{p}_x}{m}, \quad (3.497)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{p}_x = -\overline{\frac{\partial}{\partial x}V} \quad (3.498)$$

или

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{r}} = \frac{\bar{\mathbf{p}}}{m}, \quad (3.499)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{p}} = -\overline{\nabla V}. \quad (3.500)$$

Рассмотрим ряд Тейлора (разложение функции  $F(x)$  вблизи точки  $x = \bar{x}$ )

$$F(x) = F(\bar{x}) + \frac{\partial F}{\partial x}\Big|_{x=\bar{x}}(x - \bar{x}) + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\Big|_{x=\bar{x}}\frac{(x - \bar{x})^2}{2} + O((x - \bar{x})^3). \quad (3.501)$$

Возьмём в качестве функции  $F$  функцию

$$F(x) = \frac{\partial}{\partial x}V(x), \quad (3.502)$$

тогда мы можем записать

$$\frac{\partial}{\partial x}V(x) = \frac{\partial V}{\partial x}\Big|_{x=\bar{x}} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\Big|_{x=\bar{x}}(x - \bar{x}) + \frac{\partial^3 V}{\partial x^3}\Big|_{x=\bar{x}}\frac{(x - \bar{x})^2}{2} + O((x - \bar{x})^3). \quad (3.503)$$

Используя, что

$$\overline{(x - \bar{x})} = 0, \quad (3.504)$$

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = (\Delta x)^2, \quad (3.505)$$

мы имеем

$$\frac{\partial \overline{V}}{\partial x} = \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=\bar{x}} + \left. \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right|_{x=\bar{x}} \frac{(\Delta x)^2}{2} + O(\overline{(x - \bar{x})^3}). \quad (3.506)$$

Таким образом, Ур. (3.500) перейдёт в уравнение Ньютона, т.е.,

$$\frac{\partial \overline{V}}{\partial x} \approx \left. \frac{\partial V}{\partial x} \right|_{x=\bar{x}}, \quad (3.507)$$

если выполнено условие

$$\left| \frac{\partial V}{\partial x} \right| \gg \left| \frac{\partial^3 V}{\partial x^3} \right| (\Delta x)^2. \quad (3.508)$$

Получается, что дисперсия  $\Delta x$  должна быть достаточно мала. Однако, при уменьшении  $\Delta x$  будет возрастать  $\Delta p_x$ .

Рассмотрим кинетическую энергию

$$\overline{T} = \frac{\overline{\hat{p}_x^2}}{2m} = \frac{\overline{\bar{p}_x^2}}{2m} + \frac{(\Delta p_x)^2}{2m}, \quad (3.509)$$

где

$$(\Delta p_x)^2 = \overline{(\hat{p}_x - \bar{p}_x)^2} = \overline{\hat{p}_x^2 - 2\bar{p}_x\hat{p}_x + \bar{p}_x^2} = \overline{\hat{p}_x^2} - \bar{p}_x^2. \quad (3.510)$$

Если кинетическая энергия достаточно большая, то мы можем считать

$$\frac{\overline{\bar{p}_x^2}}{2m} \gg \frac{(\Delta p_x)^2}{2m}, \quad (3.511)$$

$$\frac{\overline{\hat{p}_x^2}}{2m} \approx \frac{\bar{p}_x^2}{2m}. \quad (3.512)$$

Таким образом, квантовая частица похожа на классическую при выполнении условия Ур. (3.508) и при достаточно большой кинетической энергии.

В точках поворота ( $V(x) = E$ ), где, как известно, скорость равна нулю, поведение классической и квантовой частицы сильно отличаются.

### 3.14 Минимизирующий волновой пакет

Соотношение неопределённости имеет вид (см. Ур. (3.219))

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.513)$$

Волновой пакет, для которого выполнено равенство

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}, \quad (3.514)$$

называется минимизирующим пакетом.

Пусть волновая функция  $\psi(x)$  является минимизирующим пакетом. Найдём как должна выглядеть эта функция.

Опять (см. Ур. (3.201)) рассмотрим линейный оператор

$$\hat{L} = (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}), \quad \beta \in \mathbb{R}, \quad (3.515)$$

где  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  – самосопряжённые операторы,

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (3.516)$$

$$\bar{B} = \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle, \quad (3.517)$$

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle, \quad (3.518)$$

$$(\Delta B)^2 = \langle \psi | (\hat{B} - \bar{B})^2 | \psi \rangle. \quad (3.519)$$

Замечание: оператор  $\hat{L}$  определяется функцией  $\psi(x)$  в том смысле, что она задаёт средние значения  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$ . Величины  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$  выступают как параметры. При действии оператора  $\hat{L}$  на другую функцию ( $\chi$ ) параметры  $\bar{A}$  и  $\bar{B}$  не меняются и по-прежнему определяются Ур. (3.516), (3.517) именно с функцией  $\psi(x)$ .

Также введём оператор  $\hat{D}$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -i\hbar\hat{D}, \quad (3.520)$$

$$\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) | \psi \rangle = -i\hbar\langle \psi | \hat{D} | \psi \rangle = -i\hbar\bar{D}, \quad (3.521)$$

$$\bar{D} = \langle \psi | \hat{D} | \psi \rangle. \quad (3.522)$$

В общем случае этот оператор  $\hat{L}$  несамосопряжённый.

Рассмотрим вектор

$$|\varphi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle. \quad (3.523)$$

Вычислим квадрат нормы этого вектора

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{L}^+ \hat{L} | \psi \rangle \quad (3.524)$$

$$= \langle \psi | \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right)^+ \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) | \psi \rangle \quad (3.525)$$

$$= \langle \psi | \left( (\hat{A} - \bar{A}) - i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) \left( (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}) \right) | \psi \rangle \quad (3.526)$$

$$= \langle \psi | (\hat{A} - \bar{A})^2 | \psi \rangle + \beta^2 \langle \psi | (\hat{B} - \bar{B})^2 | \psi \rangle \quad (3.527)$$

$$+ i\beta \langle \psi | \left( (\hat{A} - \bar{A})(\hat{B} - \bar{B}) - (\hat{B} - \bar{B})(\hat{A} - \bar{A}) \right) | \psi \rangle \quad (3.528)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2 (\Delta B)^2 \quad (3.529)$$

$$+ i\beta \langle \psi | \left( (\hat{A}\hat{B} + \bar{A}\bar{B} - \hat{A}\bar{B} - \bar{A}\hat{B}) - (\hat{B}\hat{A} + \bar{B}\bar{A} - \hat{B}\bar{A} - \bar{B}\hat{A}) \right) | \psi \rangle \quad (3.530)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2 (\Delta B)^2 + i\beta \langle \psi | (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) | \psi \rangle \quad (3.531)$$

$$= (\Delta A)^2 + \beta^2 (\Delta B)^2 + \hbar\beta\bar{D}, \quad \forall \beta \in \mathbb{R}. \quad (3.532)$$

Возьмём в качестве операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$  операторы  $\hat{p}$ ,  $\hat{x}$ , соответственно. Тогда оператор  $\hat{D}$  будет иметь вид

$$\hat{A} = \hat{p}, \quad (3.533)$$

$$\hat{B} = \hat{x}, \quad (3.534)$$

$$[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar, \quad (3.535)$$

$$\hat{D} = \hat{E}. \quad (3.536)$$

Тогда можем записать

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = (\Delta A)^2 + \beta^2 (\Delta B)^2 + \hbar\beta\bar{D} = (\Delta p)^2 + \beta^2 (\Delta x)^2 + \hbar\beta. \quad (3.537)$$

Раз волновая функция  $\psi(x)$  описывает минимизирующий пакет, то выполняется равенство (3.514)

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}. \quad (3.538)$$

Тогда получим

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} + \beta^2 (\Delta x)^2 + \hbar\beta = \left( \beta \Delta x + \frac{\hbar}{2\Delta x} \right)^2, \quad \forall \beta \in \mathbb{R}. \quad (3.539)$$

Положим  $\beta$  равной следующей величине

$$\beta = -\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2}. \quad (3.540)$$

Тогда норма вектора  $\psi$  равна нулю

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 0. \quad (3.541)$$

Следовательно, для оператора

$$\hat{L} = (\hat{p} - \bar{p}) + i \left( -\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2} \right) (\hat{x} - \bar{x}) \quad (3.542)$$

условие того, что  $\psi(x)$  является минимизирующим пакетом, приводит к

$$|\varphi\rangle = \hat{L}|\psi\rangle = 0. \quad (3.543)$$

Таким образом минимизирующий пакет  $\psi$  должен удовлетворять уравнению

$$(\hat{p} - \bar{p})\psi(x) + i \left( -\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2} \right) (\hat{x} - \bar{x})\psi(x) = 0. \quad (3.544)$$

Уравнение имеет одно линейно независимое решение

$$\psi(x) = c \exp \left( \frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right). \quad (3.545)$$

Действительно,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = c\bar{p} \exp \left( \frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right) \quad (3.546)$$

$$-c(-i\hbar) \frac{(x - \bar{x})}{2(\Delta x)^2} \exp \left( \frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right) \quad (3.547)$$

$$= \bar{p}\psi(x) - i \left( -\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2} \right) (\hat{x} - \bar{x})\psi(x). \quad (3.548)$$

Видно, что Ур. (3.544) будет выполнено.

Рассмотрим нормировку функции  $\psi(x)$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)\psi(x) \quad (3.549)$$

$$= |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left( -\frac{(x - \bar{x})^2}{2(\Delta x)^2} \right) \quad (3.550)$$

$$= |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left( -\frac{x^2}{2(\Delta x)^2} \right) \quad (3.551)$$

$$= |c|^2 \sqrt{2\pi(\Delta x)^2}. \quad (3.552)$$

В последнем равенстве мы воспользовались Ур. (2.222)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad (3.553)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (3.554)$$

Таким образом, нормированный на единицу минимизирующий волновой пакет имеет вид

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \exp\left(\frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2}\right), \quad (3.555)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (3.556)$$

Минимизирующий пакет  $\psi(x)$  зависит от  $\bar{p}$  и  $\bar{x}$  как от параметров. По построению, это средние значения соответствующих операторов на функции  $\psi(x)$

$$\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \bar{x}, \quad (3.557)$$

$$\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \bar{p}. \quad (3.558)$$

Убедимся в этом непосредственно вычислением. Действительно, заметим что

$$|c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - \bar{x}) \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2(\Delta x)^2}\right) = |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx' x' \exp\left(-\frac{x'^2}{2(\Delta x)^2}\right) = 0, \quad (3.559)$$

$$\langle \psi | \hat{x} - \bar{x} | \psi \rangle = 0. \quad (3.560)$$

Тогда мы можем записать

$$\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \langle \psi | \bar{x} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{x} - \bar{x} | \psi \rangle = \bar{x} \quad (3.561)$$

и, используя Ур. (3.548),

$$\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \langle \psi | \bar{p} - i \left( -\frac{\hbar}{2(\Delta x)^2} \right) (\hat{x} - \bar{x}) | \psi \rangle \quad (3.562)$$

$$= \langle \psi | \bar{p} | \psi \rangle = \bar{p}. \quad (3.563)$$

### 3.15 Эволюция во времени минимизирующего волнового пакета

Рассмотрим как меняется со временем волновая функция, описывающая минимизирующий пакет Ур. (3.555)

$$\chi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \exp\left(\frac{i\bar{p}x}{\hbar} - \frac{(x - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2}\right). \quad (3.564)$$



Пусть эта функция задана в момент времени  $t = 0$ .

Волновая функция изменяется со временем согласно уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t) \quad (3.565)$$

$$\psi(x, 0) = \chi(x). \quad (3.566)$$

Пусть гамильтониан зависит только от координаты  $\hat{H} = \hat{H}(x)$  и пусть мы знаем все собственные функции и собственные значения этого гамильтониана

$$\hat{H} \phi_n(x) = E_n \phi_n(x), \quad (3.567)$$

$$\langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (3.568)$$

Так как гамильтониан является самосопряжённым оператором, функция  $\psi(x, t)$  в каждый момент времени может быть разложена по функциям  $\phi_n(x)$

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(x), \quad \forall t \quad (3.569)$$

$$c_n(t) = \langle \phi_n | \psi(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_n^*(x) \psi(x, t). \quad (3.570)$$

Подставим разложение Ур. (3.569) в уравнение Шрёдингера Ур. (3.565)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) \phi_n(x) = \hat{H} \sum_n c_n(t) \phi_n(x) \quad (3.571)$$

$$\sum_n i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) \phi_n(x) = \sum_n c_n(t) E_n \phi_n(x). \quad (3.572)$$

Домножим слева на  $\phi_k^*(x)$  и проинтегрируем по  $x$

$$\sum_n i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) \langle \phi_k | \phi_n \rangle = \sum_n c_n(t) E_n \langle \phi_k | \phi_n \rangle, \quad (3.573)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_k(t) = c_k(t) E_k. \quad (3.574)$$

Находим коэффициенты  $c_k(t)$

$$c_k(t) = c_k(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}, \quad (3.575)$$

$$c_k(0) = \langle \phi_k | \psi(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_k^*(x) \psi(x, 0). \quad (3.576)$$

Таким образом, мы можем записать

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(x) \quad (3.577)$$

$$= \sum_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(x) \quad (3.578)$$

$$= \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} dx' \phi_n^*(x') \psi(x', 0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(x) \quad (3.579)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left( \sum_n \phi_n^*(x') e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(x) \right) \psi(x', 0) \quad (3.580)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' R(x, x', t) \psi(x', 0). \quad (3.581)$$

Надо отметить, что функция  $R(x, x', t)$  не зависит от функции  $\psi$  и определяется гамильтонианом системы

$$R(x, x', t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(x) \phi_n^*(x'). \quad (3.582)$$

Функцию  $R(x, x', t)$  можно рассматривать как ядро оператора эволюции

$$\psi(x, t) = \hat{S}(t, 0) \psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' R(x, x', t) \psi(x', 0), \quad \forall \psi. \quad (3.583)$$

В случае, когда гамильтониан имеет и дискретный и непрерывный спектр, функция  $R(x, x', t)$  выглядит как

$$R(x, x', t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(x) \phi_n^*(x') + \int dE e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \phi_E(x) \phi_E^*(x'), \quad (3.584)$$

$$\langle \phi_E | \phi_{E'} \rangle = \delta(E - E'). \quad (3.585)$$

Интегрирование по энергии ( $E$ ) идёт с учётом того, что уровни энергии могут быть вырождены.

### 3.16 Расплывание минимизирующего волнового пакета. Пример свободной частицы.

Рассмотрим случай свободной частицы

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad (3.586)$$

$$\phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar}px}, \quad (3.587)$$

$$\langle \phi_p | \phi_{p'} \rangle = \delta(p - p') \quad (3.588)$$

$$= \delta(p(E) - p(E')) = \frac{1}{\left| \frac{dp}{dE} \right|} \delta(E - E') \quad (3.589)$$

$$= \sqrt{\frac{2E}{m}} \delta(E - E'), \quad (3.590)$$

$$p = \sqrt{2mE}, \quad \frac{dp}{dE} = \sqrt{\frac{m}{2E}}, \quad dE = \sqrt{\frac{2E}{m}} dp, \quad (3.591)$$

$$\varphi_E(x) = \sqrt[4]{\frac{m}{2E}} \phi_p(x), \quad (3.592)$$

$$\langle \varphi_E | \varphi_{E'} \rangle = \delta(E - E'). \quad (3.593)$$

Заметим, что уровни энергии двухкратно вырождены.

$$R(x, x', t) = \int dE e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \varphi_E(x) \varphi_E^*(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \phi_p(x) \phi_p^*(x') \quad (3.594)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[ -\frac{ip^2}{2m\hbar} t \right] \phi_p(x) \phi_p^*(x') \quad (3.595)$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[ -\frac{ip^2}{2m\hbar} t + \frac{i}{\hbar} p(x - x') \right]. \quad (3.596)$$

Опять воспользуемся равенствами Ур. (2.222)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad (3.597)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (3.598)$$

$$-\frac{ip^2}{2m\hbar}t + \frac{i}{\hbar}p(x-x') = -\frac{it}{2m\hbar} \left[ p^2 - \frac{2mp(x-x')}{t} \right] \quad (3.599)$$

$$= -\frac{it}{2m\hbar} \left[ p^2 - \frac{2mp(x-x')}{t} + \frac{m^2(x-x')^2}{t^2} - \frac{m^2(x-x')^2}{t^2} \right] \quad (3.600)$$

$$= -\frac{it}{2m\hbar} \left[ \left( p - \frac{m(x-x')}{t} \right)^2 - \frac{m^2(x-x')^2}{t^2} \right] \quad (3.601)$$

$$R(x, x', t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[ -\frac{ip^2}{2m\hbar}t + \frac{i}{\hbar}p(x-x') \right] \quad (3.602)$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left\{ -\frac{it}{2m\hbar} \left[ \left( p - \frac{m(x-x')}{t} \right)^2 - \frac{m^2(x-x')^2}{t^2} \right] \right\} \quad (3.603)$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{it}{2m\hbar} \left[ -\frac{m^2(x-x')^2}{t^2} \right] \right\} \quad (3.604)$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left\{ -\frac{it}{2m\hbar} \left( p - \frac{m(x-x')}{t} \right)^2 \right\} \quad (3.605)$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{it}{2m\hbar} \left[ -\frac{m^2(x-x')^2}{t^2} \right] \right\} \sqrt{\frac{\pi 2m\hbar}{it}} \quad (3.606)$$

$$= \sqrt{\frac{m}{i2\hbar t\pi}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar t} (x-x')^2 \right\}. \quad (3.607)$$

Рассмотрим минимизирующий пакет. Выберем систему отсчёта так, чтобы  $\bar{p} = 0$

$$\chi(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \exp \left( -\frac{(x-\bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right). \quad (3.608)$$

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' R(x, x', t) \chi(x') \quad (3.609)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \sqrt{\frac{m}{i2\hbar t\pi}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar t} (x-x')^2 \right\} \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \exp \left( -\frac{(x'-\bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \right) \quad (3.610)$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \sqrt{\frac{m}{i2\hbar t\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp(\xi). \quad (3.611)$$

$$\xi = \frac{im}{2\hbar t}(x' - x)^2 - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.612)$$

$$= \frac{im}{2\hbar t}(x' - \bar{x} + \bar{x} - x)^2 - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.613)$$

$$= \frac{im}{2\hbar t}[(x' - \bar{x})^2 + 2(x' - \bar{x})(\bar{x} - x) + (\bar{x} - x)^2] - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.614)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ x' - \bar{x} + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.615)$$

$$+ \left( \frac{-m}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t} \right) (\bar{x} - x)^2 \quad (3.616)$$

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' R(x, x', t) \chi(x') \quad (3.617)$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \sqrt{\frac{m}{i2\hbar t\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp(\xi) \quad (3.618)$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \sqrt{\frac{m}{i2\hbar t\pi}} \exp \left\{ \left( \frac{-m}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t} \right) (\bar{x} - x)^2 \right\} \quad (3.619)$$

$$\times \sqrt{\frac{\pi(-1)4\hbar t(\Delta x)^2}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}} \quad (3.620)$$

$$= \frac{1}{\sqrt[4]{2\pi(\Delta x)^2}} \sqrt{\frac{4m(\Delta x)^2}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t}} \exp \left\{ \frac{-m(\bar{x} - x)^2}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t} \right\}. \quad (3.621)$$

Рассмотрим как меняется со временем плотность вероятности

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} \left| \frac{4m(\Delta x)^2}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t} \right| \quad (3.622)$$

$$\times \exp \left\{ \frac{-m(\bar{x} - x)^2}{4m(\Delta x)^2 - 2i\hbar t} \right\} \exp \left\{ \frac{-m(\bar{x} - x)^2}{4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t} \right\} \quad (3.623)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{8m^2(\Delta x)^2}{(4m(\Delta x)^2)^2 + (2\hbar t)^2}} \exp \left\{ \frac{-m(\bar{x} - x)^2 8m(\Delta x)^2}{(4m(\Delta x)^2)^2 + (2\hbar t)^2} \right\} \quad (3.624)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} \exp \left\{ -\frac{(\bar{x} - x)^2}{2\sigma(t)} \right\} \quad (3.625)$$

$$\sigma(t) = \frac{(4m(\Delta x)^2)^2 + (2\hbar t)^2}{16m^2(\Delta x)^2} \quad (3.626)$$

$$= (\Delta x)^2 + \frac{t^2}{m^2} \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} = (\Delta x)^2 + \frac{t^2}{m^2} (\Delta p)^2 \quad (3.627)$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta x} \quad (3.628)$$

Видно, что  $\sigma(t)$  растёт со временем. Соответственно, волновой пакет расплывается.

$$\xi = \frac{im}{2\hbar t}(x' - x)^2 - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.629)$$

$$= \frac{im}{2\hbar t}(x' - \bar{x} + \bar{x} - x)^2 - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.630)$$

$$= \frac{im}{2\hbar t}[(x' - \bar{x})^2 + 2(x' - \bar{x})(\bar{x} - x) + (\bar{x} - x)^2] - \frac{(x' - \bar{x})^2}{4(\Delta x)^2} \quad (3.631)$$

$$= \left( \frac{im}{2\hbar t} - \frac{1}{4(\Delta x)^2} \right) (x' - \bar{x})^2 + 2\frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)(x' - \bar{x}) + \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.632)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) (x' - \bar{x})^2 + 2\frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)(x' - \bar{x}) + \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.633)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x})^2 + 2\frac{im}{2\hbar t} \left( \frac{4\hbar t(\Delta x)^2}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) (\bar{x} - x)(x' - \bar{x}) \right] \quad (3.634)$$

$$+ \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.635)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x})^2 + 2 \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) (x' - \bar{x}) \right] \quad (3.636)$$

$$+ \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.637)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x})^2 + 2 \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) (x' - \bar{x}) \right] \quad (3.638)$$

$$+ \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right)^2 - \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right)^2 \quad (3.639)$$

$$+ \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.640)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x}) + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.641)$$

$$- \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right)^2 \quad (3.642)$$

$$+ \frac{im}{2\hbar t}(\bar{x} - x)^2 \quad (3.643)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x}) + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.644)$$

$$+ \left( \frac{2(\Delta x)^2 m^2}{2\hbar t(2im(\Delta x)^2 - \hbar t)} + \frac{im}{2\hbar t} \right) (\bar{x} - x)^2 \quad (3.645)$$

$$\xi = \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x}) + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.646)$$

$$+ \left( \frac{2(\Delta x)^2 m^2 + im(2im(\Delta x)^2 - \hbar t)}{2\hbar t(2im(\Delta x)^2 - \hbar t)} \right) (\bar{x} - x)^2 \quad (3.647)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ (x' - \bar{x}) + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.648)$$

$$+ \left( \frac{-im\hbar t}{2\hbar t(2im(\Delta x)^2 - \hbar t)} \right) (\bar{x} - x)^2 \quad (3.649)$$

$$= \left( \frac{2im(\Delta x)^2 - \hbar t}{4\hbar t(\Delta x)^2} \right) \left[ x' - \bar{x} + \left( \frac{2(\Delta x)^2 im(\bar{x} - x)}{2im(\Delta x)^2 - \hbar t} \right) \right]^2 \quad (3.650)$$

$$+ \left( \frac{-m}{(4m(\Delta x)^2 + 2i\hbar t)} \right) (\bar{x} - x)^2 \quad (3.651)$$

### 3.17 Полный набор квантовых чисел. Физический смысл скалярного произведения волновых функций

Пусть состояние системы описывается волновой функцией  $\psi$ . Волновая функция должна удовлетворять уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.652)$$

где  $\hat{H}$  – гамильтониан системы.

Пусть в этом состоянии физическая величина  $a$  (которой соответствует оператор самосопряжённый оператор  $\hat{A}$ ) принимает определённое значение. Это значит, что (см. §3.3.2)

$$\hat{A} \psi = a_n \psi. \quad (3.653)$$

Пусть в этом состоянии также определённые значения принимают величины  $b, c, \dots$  (которым соответствуют самосопряжённые операторы  $\hat{B}, \hat{C}, \dots$ )

$$\hat{B} \psi = b_m \psi, \quad (3.654)$$

$$\hat{C} \psi = c_k \psi. \quad (3.655)$$

Если квантовые числа  $a_n, b_m, c_k$  однозначно определяют состояние системы, то какой набор квантовых чисел называют **полным набором квантовых чисел**. Заметим, что



волновая функция определена с точностью до фазового множителя (с учётом нормировки): функция

$$e^{i\xi}\psi(\mathbf{r}, t), \quad \xi \in \mathcal{R} \quad (3.656)$$

описывает одно и то же состояние для каждого  $\xi$ .

Также вводят понятие минимального полного набора квантовых чисел – минимальный набор квантовых чисел, необходимый для однозначного описания состояния системы.

В параграфе 3.6 мы показали, что, чтобы физические величины могли одновременно принимать определённые значения, необходимо и достаточно, чтобы соответствующие им операторы коммутировали

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad [\hat{A}, \hat{C}] = 0, \quad [\hat{B}, \hat{C}] = 0. \quad (3.657)$$

В параграфе 3.4 мы рассматривали способ получения состояния системы, определяемого квантовыми числами. Надо произвести измерение соответствующих квантовых чисел и отобрать нужное состояние. При этом происходит редукция волнового пакета.

Пусть имеются две волновые функции  $\psi$  и  $\varphi$ , описывающие возможные состояния системы. Будем считать, что эти функции нормированы как

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (3.658)$$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1. \quad (3.659)$$

Тогда величина

$$w = |\langle \psi | \varphi \rangle|^2 = |\langle \varphi | \psi \rangle|^2 \quad (3.660)$$

имеет физический смысл вероятности того, что при измерении система, изначально находившаяся в состоянии, описываемом волновой функцией  $\psi$ , окажется в состоянии, описываемом волновой функцией  $\varphi$ .

Здесь предполагается, что состояние системы, описываемое волновой функцией  $\varphi$ , определяется каким-то полным набором квантовых чисел

$$\varphi = \varphi_{a'_n, b'_m, c'_k} \quad (3.661)$$

и именно они измеряются.

Покажем, что понятие вероятности Ур. (3.660) соответствует определению 3.2.1.

Разобьём гильбертово пространство  $\mathcal{H}$  на два ортогональных подпространства

$$\mathcal{H} = \mathcal{L} \cup \mathcal{M}, \quad (3.662)$$

$$\mathcal{L} \cap \mathcal{M} = 0. \quad (3.663)$$

Пространство  $\mathcal{L}$  – это одномерное пространство

$$\mathcal{L} = \{c\varphi, \quad c \in \mathbb{C}\}. \quad (3.664)$$

Подпространство  $\mathcal{M}$  – ортогональное дополнение к  $\mathcal{L}$ .

Раз пространства  $\mathcal{L}$  и  $\mathcal{M}$  ортогональны, то выполнено

$$\langle \phi | \varphi \rangle = 0, \quad \forall \phi \in \mathcal{M}. \quad (3.665)$$

Рассмотрим оператор проектирования на подпространство  $\mathcal{L}$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}\psi = \langle \varphi | \psi \rangle \varphi, \quad \forall \psi. \quad (3.666)$$

Спектр оператора  $\hat{P}_{\mathcal{L}}$ :  $\lambda = 0, 1$  (см. Ур. (2.159), (2.165)).

Рассмотрим собственные функции оператора  $\hat{P}_{\mathcal{L}}$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}\phi_n = \lambda_n \phi_n. \quad (3.667)$$

Сразу находим собственную функцию, отвечающую собственному числу  $\lambda = 1$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}\varphi = \varphi \quad (3.668)$$

$$\phi_1 = \varphi, \quad \lambda_1 = 1. \quad (3.669)$$

Собственными функциями, отвечающими собственному числу  $\lambda = 0$ , являются любые функции, принадлежащие подпространству  $\mathcal{M}$ . Выберем в качестве таких функций  $(\phi_n, n = 2, 3, \dots)$  базис в подпространстве  $\mathcal{M}$

$$\hat{P}_{\mathcal{L}}\phi_n = \langle \phi_n | \varphi \rangle \phi_n = 0, \quad n = 2, 3, \dots. \quad (3.670)$$

Разложим функцию  $\psi$  по собственным функциям оператора  $\hat{P}_{\mathcal{L}}$

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n = c_1 \phi_1 + \sum_{n=2}^{\infty} c_n \phi_n = c_1 \varphi + \sum_{n=2}^{\infty} c_n \phi_n, \quad (3.671)$$

$$c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (3.672)$$

Физический смысл коэффициента  $c_1$  (согласно 3.2.1):  $w_1 = |c_1|^2$  – вероятность того, что система будет находиться в состоянии  $\varphi$ .

Таким образом, вероятность того, что при измерении система из состояния  $\psi$  перейдёт в состояние  $\varphi$  есть

$$w = |c_1|^2 = |\langle \varphi | \psi \rangle|^2 = |\langle \psi | \varphi \rangle|^2. \quad (3.673)$$

### 3.18 Матричное представление операторов

Рассмотрим самосопряжённый оператор  $\hat{A}$

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle, \quad (3.674)$$

$$\langle\phi_k|\phi_n\rangle = \delta_{kn}. \quad (3.675)$$

Для краткости изложения будем считать, что спектр у оператора  $\hat{A}$  чисто дискретный и все собственные значения невырождены.

Произвольный вектор (функцию) гильбертова пространства можно разложить по собственным функциям оператора  $\hat{A}$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|\phi_n\rangle, \quad (3.676)$$

$$c_n = \langle\phi_n|\psi\rangle. \quad (3.677)$$

Рассмотрим действие самосопряжённого оператора  $\hat{B}$  на функцию  $|\psi\rangle$ , результат действия также разложим по функциям  $|\phi_n\rangle$

$$\hat{B}|\psi\rangle = |\chi\rangle = \sum_n d_n|\phi_n\rangle \quad (3.678)$$

$$d_n = \langle\phi_n|\hat{B}|\psi\rangle = \langle\phi_n|\chi\rangle. \quad (3.679)$$

Используя Ур. (3.676), мы можем записать

$$\hat{B}\sum_n c_n|\phi_n\rangle = \sum_n d_n|\phi_n\rangle \quad (3.680)$$

$$\sum_n \hat{B}|\phi_n\rangle c_n = \sum_n d_n|\phi_n\rangle \quad (3.681)$$

Правая и левая части Ур. (3.681) являются кет-вектором. Рассмотрим его скалярное произведение с бра-вектором  $\langle\phi_k|$

$$\sum_n \langle\phi_k|\hat{B}|\phi_n\rangle c_n = \sum_n d_n \langle\phi_k|\phi_n\rangle = \sum_n d_n \delta_{kn} = d_k. \quad (3.682)$$

Введём бесконечномерную матрицу

$$B_{kn} = \langle\phi_k|\hat{B}|\phi_n\rangle = \langle k|\hat{B}|n\rangle. \quad (3.683)$$

Матрица  $(B_{kn})$  определяется оператором  $\hat{B}$  и представлением, задаваемым оператором  $\hat{A}$ .

Уравнение (3.682) можно записать в виде

$$\sum_n B_{kn} c_n = d_k. \quad (3.684)$$

Мы можем также ввести бесконечномерные вектора

$$\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots), \quad c_k = (\mathbf{c})_k \quad (3.685)$$

$$\mathbf{d} = (d_1, d_2, \dots), \quad d_k = (\mathbf{d})_k. \quad (3.686)$$

Эти вектора зависят от представления, задаваемого оператором  $\hat{A}$ .

Теперь Ур. (3.684) можно записать в матричном виде

$$\hat{B}\mathbf{c} = \mathbf{d}, \quad (3.687)$$

$$(\hat{B}\mathbf{c})_k = (\mathbf{d})_k \quad (3.688)$$

Произведению операторов соответствует произведение их матриц. Действительно, пусть

$$\hat{B}\hat{F} = \hat{G}, \quad (3.689)$$

тогда

$$G_{kn} = \langle \phi_k | \hat{G} | \phi_n \rangle \quad (3.690)$$

$$= \langle \phi_k | \hat{B}\hat{F} | \phi_n \rangle = \langle \phi_k | \hat{B}\hat{E}\hat{F} | \phi_n \rangle \quad (3.691)$$

$$= \sum_m \langle \phi_k | \hat{B} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{F} | \phi_n \rangle = \sum_m B_{km} F_{mn}. \quad (3.692)$$

Здесь единичный оператор ( $\hat{E}$ ) представлен в виде Ур. (3.54).

Матрица оператора в его собственном представлении диагональна, и на главной диагонали стоят её собственные числа

$$A_{kn} = \langle \phi_k | \hat{A} | \phi_n \rangle = a_n \langle \phi_k | \phi_n \rangle = a_n \delta_{kn}. \quad (3.693)$$

В любом представлении матрица самосопряженного оператора обладает следующим свойством:

$$B_{kn} = \langle \phi_k | \hat{B} | \phi_n \rangle = \langle \phi_k | \hat{B} \phi_n \rangle = \langle \hat{B} \phi_k | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{B} \phi_k \rangle^* = B_{nk}^*. \quad (3.694)$$

## Глава 4

# Свойства стационарного уравнения Шрёдингера

### 4.1 Одномерное движение

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (4.1)$$

где  $V(x)$  – вещественная функция.

Рассмотрим среднее значение гамильтониана на волновой функции  $\psi$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{2m} \langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle + \langle \psi | V | \psi \rangle \geq \langle \psi | V | \psi \rangle, \quad (4.2)$$

$$\langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle = \langle \hat{p} \psi | \hat{p} \psi \rangle \geq 0, \quad (4.3)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (4.4)$$

Таким образом, в квантовой механике справедливо следующее неравенство

$$\bar{E} = \bar{H} \geq \bar{V} \geq V_{\min}, \quad (4.5)$$

где  $V_{\min} = \min_x V$ . Это неравенство задаёт ограниченность гамильтониана снизу.

Рассмотрим далее стационарные состояния, то есть, состояния, описываемые волновыми функциями вида

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(x), \quad (4.6)$$

где функция  $\psi(x)$  является собственной для гамильтониана

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x). \quad (4.7)$$

Тогда Ур. (4.5) принимает вид

$$E \geq \bar{V} \geq V_{\min}. \quad (4.8)$$

Рассмотрим стационарные состояния

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x), \quad (4.9)$$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.10)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (4.11)$$

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\hat{H}\psi(x) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \right) \psi(x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.12)$$

Выделим у функции  $\psi$  вещественную и мнимую часть

$$\psi(x) = \psi^{(r)}(x) + i\psi^{(i)}(x), \quad \psi^{(r)}(x), \psi^{(i)}(x) \in \mathbb{R}. \quad (4.13)$$

Заметим, что вещественная и мнимая часть функции  $\psi$  удовлетворяют одному и тому же уравнению

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi^{(r,i)}(x) = E\psi^{(r,i)}(x). \quad (4.14)$$

Соответственно, функции  $\psi(x)$  и  $\psi^*(x)$  удовлетворяют одному и тому же уравнению. Таким образом, мы можем сделать вывод: если оператор потенциальной энергии задаётся вещественной функцией ( $V(x)$ ), то решения стационарного уравнения Шрёдингера можно сделать вещественными.

Покажем, что в одномерном случае все энергетические уровни дискретного спектра невырождены. Рассмотрим стационарное уравнение Шрёдингера в следующем виде

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.15)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi + V\psi = E\psi \quad (4.16)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\psi + V\psi = E\psi \quad (4.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V\psi = E\psi, \quad \psi' = \frac{d}{dx}\psi, \quad \psi'' = \frac{d^2}{dx^2}\psi \quad (4.18)$$

$$\psi'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi. \quad (4.19)$$

Предположим, что уровень энергии  $E$  вырожден, т.е., существует две собственные функции ( $\psi_1, \psi_2$ ) с таким собственным значением

$$\hat{H}\psi_1 = E\psi_1, \quad (4.20)$$

$$\hat{H}\psi_2 = E\psi_2. \quad (4.21)$$

Тогда эти функции удовлетворяют следующим уравнениям

$$\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi_1, \quad (4.22)$$

$$\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi_2. \quad (4.23)$$

Домножим Ур. (4.22) на  $\psi_2$ , а Ур. (4.23) на  $\psi_1$

$$\psi_2\psi_1'' = \frac{2m}{\hbar^2}\psi_2(V - E)\psi_1 = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi_2\psi_1, \quad (4.24)$$

$$\psi_1\psi_2'' = \frac{2m}{\hbar^2}\psi_1(V - E)\psi_2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E)\psi_1\psi_2. \quad (4.25)$$

Вычтем эти уравнения

$$\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = 0. \quad (4.26)$$

Заметим, что последнее расенство можно записать в виде

$$0 = \psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2'' = \frac{d}{dx}(\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2'). \quad (4.27)$$

Проинтегрировав это равенство, мы получаем

$$\psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x) = \text{const}. \quad (4.28)$$

Из Ур. (4.4) следует, что  $\psi_1(\pm\infty) = \psi_2(\pm\infty) = 0$ . Соответственно, мы получаем, что  $\text{const} = 0$

$$\psi_2\psi_1' - \psi_1\psi_2' = 0 \quad (4.29)$$

или

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2}, \quad (4.30)$$

$$\frac{d}{dx} \ln \psi_1 = \frac{d}{dx} \ln \psi_2. \quad (4.31)$$

Проинтегрировав последнее равенство, мы получаем

$$\ln \psi_1 = \ln \psi_2 + c, \quad (4.32)$$

$$\psi_1 = c'\psi_2, \quad c' = e^c. \quad (4.33)$$

Получаем, что функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  описывают одно и то же состояние системы.

Замечание: для того, чтобы собственное значение было невырожденным достаточно выполнения одного из условий  $\psi_{1,2}(\infty) = 0$  или  $\psi_{1,2}(-\infty) = 0$ .

Имеет место **осцилляционная теорема** (без доказательства): функция  $\psi_n(x)$ , соответствующая  $n$ -му собственному значению  $E_n$  обращается в нуль (при конечных значениях  $x$ )  $n$  раз. Мы предполагаем, что уровни энергии пронумерованы по возрастанию ( $E_n < E_{n+1}$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

## 4.2 Качественный анализ спектра гамильтониана

Рассмотрим потенциал  $V(x)$ , имеющий следующую асимптотику

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & , \quad x \rightarrow -\infty, \\ 0 & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases} \quad V_0 > 0, \quad . \quad (4.34)$$

Будем считать, что  $V(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$  быстрее чем  $1/x$ . Также будем считать, что

$$V_{\min} = \min_x V(x) < 0. \quad (4.35)$$

Вы делим три интервала спектра

1.  $V_{\min} < E < 0$
2.  $0 \leq E < V_0$
3.  $V_0 \leq E$ .

1. Рассмотрим случай отрицательных энергий:  $V_{\min} < E < 0$ .

При достаточно больших  $x$  мы можем заменить потенциал его асимптотическими значениями. Уравнение Шрёдингера примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x), \quad x \rightarrow \infty \quad (4.36)$$

$$\psi(x) = A_+ e^{\alpha x} + A_- e^{-\alpha x}, \quad x \rightarrow \infty, \quad (4.37)$$

где  $\alpha$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 = E \quad (4.38)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}} > 0, \quad (-E) > 0. \quad (4.39)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0)\psi(x), \quad x \rightarrow -\infty \quad (4.40)$$

$$\psi(x) = B_+ e^{\beta x} + B_- e^{-\beta x}, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (4.41)$$

где  $\beta$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \beta^2 = E - V_0 \quad (4.42)$$



$$\beta = \sqrt{\frac{2m(-E + V_0)}{\hbar^2}} > 0, \quad (-E + V_0) > 0. \quad (4.43)$$

Экспоненциально расходящиеся решения являются нефизическими, они нас не интересуют. Поэтому мы должны положить  $A_+ = 0$ ,  $B_- = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} B_+ e^{\beta x} & , \quad x \rightarrow -\infty \\ A_- e^{-\alpha x} & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (4.44)$$

Мы получаем, что  $\psi(\pm\infty) = 0$ .

Продифференцировав Ур. (4.44) мы получаем

$$\psi'(x) = \begin{cases} B_+ \beta e^{\beta x} & , \quad x \rightarrow -\infty \\ -A_- \alpha e^{-\alpha x} & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (4.45)$$

Объединяя Ур. (4.44) и (4.45), мы можем записать

$$\psi'(x) - \beta\psi(x) = 0, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (4.46)$$

$$\psi'(x) + \alpha\psi(x) = 0, \quad x \rightarrow \infty. \quad (4.47)$$

Уравнения (4.46), (4.47) задают однородные граничные условия на решения уравнения Шрёдингера.

Уравнение Шрёдингера является дифференциальным уравнением второй степени. Соответственно, оно имеет два линейно независимых решения  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Любое решение уравнения Шрёдингера ( $\psi$ ) может быть разложено по этим решениям

$$\psi(x) = c_1 \varphi_1(x) + c_2 \varphi_2(x). \quad (4.48)$$

Рассмотрим однородные граничные условия в точках  $x = -a$  и  $x = a$ ,  $a \rightarrow \infty$ .

$$\psi'(-a) - \beta\psi(-a) = 0, \quad (4.49)$$

$$\psi'(a) + \alpha\psi(a) = 0. \quad (4.50)$$

Согласно Ур. (4.46), (4.47), функция  $\psi(x)$  должна удовлетворять этим граничным условиям.

Подставим функцию  $\psi$  в виде разложения Ур. (4.48) в граничные условия (4.49), (4.50)

$$c_1 \varphi_1'(-a) + c_2 \varphi_2'(-a) - \beta c_1 \varphi_1(-a) - \beta c_2 \varphi_2(-a) = 0, \quad (4.51)$$

$$c_1 \varphi_1'(a) + c_2 \varphi_2'(a) + \alpha c_1 \varphi_1(a) + \alpha c_2 \varphi_2(a) = 0. \quad (4.52)$$

$$c_1 [\varphi_1'(-a) - \beta \varphi_1(-a)] + c_2 [\varphi_2'(-a) - \beta \varphi_2(-a)] = 0, \quad (4.53)$$

$$c_1 [\varphi_1'(a) + \alpha \varphi_1(a)] + c_2 [\varphi_2'(a) + \alpha \varphi_2(a)] = 0. \quad (4.54)$$

Последнее уравнение можно рассматривать как

$$\hat{A}(E)\mathbf{c} = 0, \quad (4.55)$$

где  $\hat{A}(E)$  – матрица  $2 \times 2$ , зависящая от энергии  $E$  как от параметра,  $\mathbf{c} = (c_1, c_2)$  – вектор. Ненулевое решение Ур. (4.55) существует только, если матрица  $\hat{A}(E)$  вырождена, т.е.,

$$\det\{\hat{A}(E)\} = 0. \quad (4.56)$$

Последнее уравнение определяет спектр уравнения Шрёдингера на интервале  $V_{\min} < E < 0$ . В этом случае спектр дискретный.

По-простому, можно сказать следующее: у нас имеется два свободных коэффициента  $c_1$  и  $c_2$ , и есть два однородных граничных условия (одно на  $+\infty$ , другое на  $-\infty$ ) плюс функция должна быть нормированной (ненулевой [нулевое решение удовлетворяет однородным граничным условиям]). Мы имеем три условия на два коэффициента. Эти три условия могут быть выполнены только при определённых энергиях  $E$ .

Количество дискретных уровней энергии может быть бесконечно, конечно или нуль.

2. Рассмотрим случай энергий в интервале  $0 \leq E < V_0$ .

При достаточно больших  $x$  мы можем заменить потенциал его асимптотическими значениями. Уравнение Шрёдингера примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x), \quad x \rightarrow \infty \quad (4.57)$$

$$\psi(x) = A_+ e^{i\kappa x} + A_- e^{-i\kappa x} \quad (4.58)$$

$$= A_s \sin \kappa x + A_c \cos \kappa x \quad (4.59)$$

$$= A \cos(\kappa x + \delta), \quad x \rightarrow \infty, \quad (4.60)$$

где  $\kappa$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = E \quad (4.61)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0, \quad E > 0. \quad (4.62)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0)\psi(x), \quad x \rightarrow -\infty \quad (4.63)$$

$$\psi(x) = B_+ e^{\beta x} + B_- e^{-\beta x}, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (4.64)$$

где  $\beta$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\beta^2 = E - V_0 \quad (4.65)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(-E + V_0)}{\hbar^2}} > 0, \quad (-E + V_0) > 0. \quad (4.66)$$

Исключая нефизичные экспоненциально расходящиеся решения, мы должны положить  $B_- = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} B_+ e^{\beta x} & , \quad x \rightarrow -\infty \\ A_+ e^{i\kappa x} + A_- e^{-i\kappa x} & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (4.67)$$

Мы получаем, что  $\psi(-\infty) = 0$ . Соответственно, мы получаем однородное граничное условие при  $x \rightarrow -\infty$ .

Однако, в этом случае у нас нет граничного условия при  $x \rightarrow +\infty$ , которое бы следовало из физичности решения. Спектр получается непрерывным.

В виду наличия условия  $\psi(-\infty) = 0$  спектр будет невырожденным.

Соответственно, в этом случае спектр непрерывный, невырожденный.

3. Рассмотрим случай энергий в интервале  $V_0 \leq E$ .

При достаточно больших  $x$  мы можем заменить потенциал его асимптотическими значениями. Уравнение Шрёдингера примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x), \quad x \rightarrow \infty \quad (4.68)$$

$$\psi(x) = A_+ e^{i\kappa x} + A_- e^{-i\kappa x}, \quad x \rightarrow \infty, \quad (4.69)$$

где  $\kappa$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 = E \quad (4.70)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0, \quad E > 0. \quad (4.71)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = (E - V_0) \psi(x), \quad x \rightarrow -\infty \quad (4.72)$$

$$\psi(x) = B_+ e^{ikx} + B_- e^{-ikx}, \quad x \rightarrow -\infty, \quad (4.73)$$

где  $k$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = E - V_0 \quad (4.74)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} > 0, \quad (E - V_0) > 0. \quad (4.75)$$

$$\psi(x) = \begin{cases} B_+e^{ikx} + B_-e^{-ikx} & , \quad x \rightarrow -\infty \\ A_+e^{i\kappa x} + A_-e^{-i\kappa x} & , \quad x \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (4.76)$$

В этом случае у нас нет граничных условий, которые бы следовали из физичности решения.

Соответственно, в этом случае спектр непрерывный, вырожденный.

Собственные функции непрерывного спектра не принадлежат гильбертовому пространству. Мы говорим, что функции непрерывного спектра описывают поток частиц (см. Ур. (3.370), (3.372))

$$\psi_{E,p}(x,t) = e^{-\frac{Et}{\hbar}} \phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-\frac{Et}{\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}, \quad E = \frac{p^2}{2m}. \quad (4.77)$$

$$\rho(x,t) = \psi_{E,p}^* \psi_{E,p} = \phi_p^* \phi_p = (2\pi\hbar)^{-1}, \quad (4.78)$$

$$j(x,t) = \frac{1}{2m} \left( \phi_p^* p \phi_p + (p \phi_p)^* \phi_p \right) \quad (4.79)$$

$$= \frac{p}{m} \phi_p^* \phi_p = \rho \frac{p}{m} = (2\pi\hbar)^{-1} \frac{p}{m}. \quad (4.80)$$

$$\begin{aligned} j(x,t)[A_+e^{i\kappa x}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}] &= \frac{1}{2m} \left( (A_+e^{i\kappa x})^* (-i\hbar) \frac{d}{dx} A_+e^{i\kappa x} + \left( (-i\hbar) \frac{d}{dx} A_+e^{i\kappa x} \right)^* A_+e^{i\kappa x} \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left( (A_+e^{i\kappa x})^* (\hbar\kappa A_+e^{i\kappa x}) + (\hbar\kappa A_+e^{i\kappa x})^* A_+e^{i\kappa x} \right) \end{aligned} \quad (4.81)$$

$$= \frac{\hbar\kappa}{m} |A_+|^2. \quad (4.82)$$

Таким образом, функция непрерывного спектра

$$\psi(x,t) = A_+e^{i\kappa x}e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (4.83)$$

описывает поток частиц, двигающихся в положительном направлении оси  $x$ .

$$\begin{aligned} j(x, t)[A_- e^{-i\kappa x} e^{-\frac{i}{\hbar} Et}] &= \frac{1}{2m} \left( (A_- e^{-i\kappa x})^* (-i\hbar) \frac{d}{dx} A_- e^{-i\kappa x} + \left( (-i\hbar) \frac{d}{dx} A_- e^{-i\kappa x} \right)^* A_- e^{-i\kappa x} \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left( (A_- e^{-i\kappa x})^* (-\hbar\kappa A_- e^{-i\kappa x}) + (-\hbar\kappa A_- e^{-i\kappa x})^* A_- e^{-i\kappa x} \right) \quad (4.84) \end{aligned}$$

$$= -\frac{\hbar\kappa}{m} |A_-|^2. \quad (4.85)$$

Таким образом, функция непрерывного спектра

$$\psi(x, t) = A_- e^{-i\kappa x} e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (4.86)$$

описывает поток частиц, двигающихся в отрицательном направлении оси  $x$ .

### 4.3 Симметрия (чётность) решений стационарного уравнения Шрёдингера

Пусть есть самосопряжённый оператор  $\hat{A}$ , коммутирующий с гамильтонианом системы

$$[\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} = 0. \quad (4.87)$$

В параграфе 2.15 мы рассматривали две теоремы о коммутирующих операторах. Вторая теорема говорит, что если два самосопряжённых оператора коммутируют, то они имеют общий набор собственных функций

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (4.88)$$

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n. \quad (4.89)$$

Рассмотрим оператор инверсии (см. Ур. (2.56), (2.166))

$$\hat{I}\psi(x) = \psi(-x). \quad (4.90)$$

Заметим, что

$$\hat{I}^2 = \hat{E}, \quad (4.91)$$

где  $\hat{E}$  – единичный оператор.

Мы знаем, что собственные функции оператора инверсии имеют вид (см. Ур. (2.171))

$$\varphi^g(x) = \frac{1}{2} (\psi(x) + \psi(-x)), \quad \varphi^u(x) = \frac{1}{2} (\psi(x) - \psi(-x)) \quad (4.92)$$

$$\hat{I}\varphi^g(x) = 1 \cdot \varphi^g(x), \quad \hat{I}\varphi^u(x) = -1 \cdot \varphi^u(x), \quad \lambda = 1, -1. \quad (4.93)$$

Собственные функции оператора инверсии – это функции с определённой чётностью: чётные ( $\varphi^g(-x) = \varphi^g(x)$ ) или нечётные ( $\varphi^u(-x) = -\varphi^u(x)$ ) функции.

Рассмотрим гамильтониан вида

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad (4.94)$$

где  $V(x)$  – вещественная функция.

Заметим, что оператор кинетической энергии коммутирует с оператором инверсии

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{I} \right] \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(-x) - \hat{I} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) \right) \quad (4.95)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} (\psi''(-x) - \psi''(-x)) = 0, \quad \forall \psi. \quad (4.96)$$

Чтобы гамильтониан Ур. (4.94) коммутировал с оператором инверсии, необходимо чтобы последний коммутировал с оператором потенциальной энергии

$$[V, \hat{I}] = V\hat{I} - \hat{I}V = 0, \quad (4.97)$$

$$[V, \hat{I}]\psi(x) = V(x)\hat{I}\psi(x) - \hat{I}V(x)\psi(x) \quad (4.98)$$

$$= V(x)\psi(-x) - V(-x)\psi(-x) = 0, \quad \forall \psi. \quad (4.99)$$

Таким образом, если функция  $V(x)$  чётная

$$V(-x) = V(x), \quad (4.100)$$

тогда оператор инверсии коммутирует с гамильтонианом

$$[\hat{H}, \hat{I}] = \hat{H}\hat{I} - \hat{I}\hat{H} = 0. \quad (4.101)$$

Пусть далее условие Ур. (4.100) выполнено.

Соответственно, согласно второй теореме 2.15, гамильтониан и оператор инверсии должны иметь общий набор собственных функций.

Это можно также показать напрямую, не используя теорему 2.15.

1. Рассмотрим сначала случай, когда собственное значение  $E$  невырождено. Пусть функция  $\psi(x)$  – собственная функция для гамильтониана

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (4.102)$$

В этом случае собственная функция должна обладать определённой чётностью: быть чётной ( $\psi(-x) = \psi(x)$ ) или нечётной ( $\psi(-x) = -\psi(x)$ ) функцией.

Действительно, подействуем на Ур. (4.102) оператором инверсии и воспользуемся Ур. (4.101)

$$\hat{I}\hat{H}\psi(x) = \hat{I}E\psi(x) \quad (4.103)$$

$$\hat{H}\hat{I}\psi(x) = \hat{I}E\psi(x) \quad (4.104)$$

$$\hat{H}\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (4.105)$$

Так как собственное значение  $E$  невырожденное, то функции  $\psi(x)$  и  $\hat{I}\psi(x) = \psi(-x)$  могут отличаться только на константу

$$\hat{I}\psi(x) = c\psi(x) \quad (4.106)$$

Подействуем на это равенство оператором инверсии

$$\hat{I}^2\psi(x) = \hat{I}c\psi(x) = c^2\psi(x) \quad (4.107)$$

С другой стороны  $\hat{I}^2 = \hat{E}$

$$\hat{I}^2\psi(x) = \hat{E}\psi(x) = \psi(x). \quad (4.108)$$

Из условия  $c^2 = 1$  получаем, что  $c = \pm 1$ , т.е., функция  $\psi$  обладает определённой чётностью

$$\psi(-x) = \pm\psi(x). \quad (4.109)$$

2. Рассмотрим теперь случай, когда собственное значение  $E$  (двукратно) вырождено. В этом случае собственные функции гамильтониана могут быть выбраны как функции с определённой чётностью: чётными или нечётными.

Действительно, накладывая граничные условия Дирихле

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.110)$$

$$\psi(x_1) = A, \quad (4.111)$$

$$\psi(x_2) = B, \quad (4.112)$$

мы можем получить решение стационарного уравнения Шрёдингера, не обладающее определённой чётностью. Например, мы можем выбрать:  $x_1 = -1$ ,  $x_2 = 1$ ,  $A = 1$ ,  $B = 0$ . В этом случае функции  $\psi(x)$  и  $\psi(-x)$  будут линейно независимыми. Тогда мы можем ввести следующие две функции

$$\varphi^g(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x)), \quad \varphi^u(x) = \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x)). \quad (4.113)$$

Это будут ненулевые функции, так как  $\psi(x)$  и  $\psi(-x)$  линейно независимы.

Функции  $\varphi^g(x)$  и  $\varphi^u(x)$  обладают определённой чётностью: чётная и нечётная функция, соответственно. Обе эти функции являются собственными для уравнения Шрёдингера с собственным числом  $E$ .

Замечание: в предыдущем случае у нас было только одно физическое решение уравнения Шрёдингера. В этом случае у нас оба решения физические и мы можем накладывать условия Дирихле.

Мы доказали, что гамильтониан и оператор инверсии имеют общий набор собственных функций.

## 4.4 Сравнение движения классической и квантовой частицы

Движение классической частицы удобно описывать с помощью траектории. С другой стороны, ввиду соотношения неопределённостей Гейзенберга, у квантовой частицы нет траектории.

Однако, для описания движения классической и квантовой частиц мы можем использовать плотность вероятности. Плотность вероятности для квантовой частицы определяется как

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2. \quad (4.114)$$

Мы ограничимся рассмотрением стационарных состояний, в которых плотность вероятности не зависит от времени.

Введём понятие плотности вероятности для классической частицы. Рассмотрим движение частицы с энергией  $E$  и с потенциальной энергией  $V(x)$ . Пусть классически разрешённая область ( $V(x) \leq E$ ) ограничивается отрезком  $x_1$  и  $x_2$  и пусть в ней частица движется с периодом  $T$ . Вероятность найти частицу в отрезке  $[x, x + dx]$  есть

$$dw_{[x, x+dx]} = \frac{dt}{T}, \quad (4.115)$$

где  $dt$  – время за которое частица проходит отрезок  $[x, x + dx]$

$$dt = 2 \frac{dx}{u(x)}, \quad (4.116)$$

где  $u(x)$  – скорость частицы. Фактор 2 появляется, так как за период частица проходит отрезок два раза. Выражение для вероятности принимает вид

$$dw_{[x, x+dx]} = 2 \frac{dx}{u(x)T}, \quad (4.117)$$



Плотность вероятности, соответственно, будет равна

$$\rho^{\text{класс}}(x) = \frac{dw_{[x,x+dx]}}{dx} = \frac{2}{u(x)T}. \quad (4.118)$$

Для определения скорости частицы воспользуемся законом сохранения энергии

$$\frac{mu(x)^2}{2} + V(x) = E, \quad (4.119)$$

$$u(x) = \sqrt{\frac{2}{m}(E - V(x))} \quad (4.120)$$

$$\rho^{\text{класс}}(x) = \begin{cases} 0 & , x < x_1 \\ \frac{1}{T} \sqrt{\frac{2m}{E - V(x)}} & , x_1 \leq x \leq x_2 \\ 0 & , x > x_2 \end{cases} \quad (4.121)$$

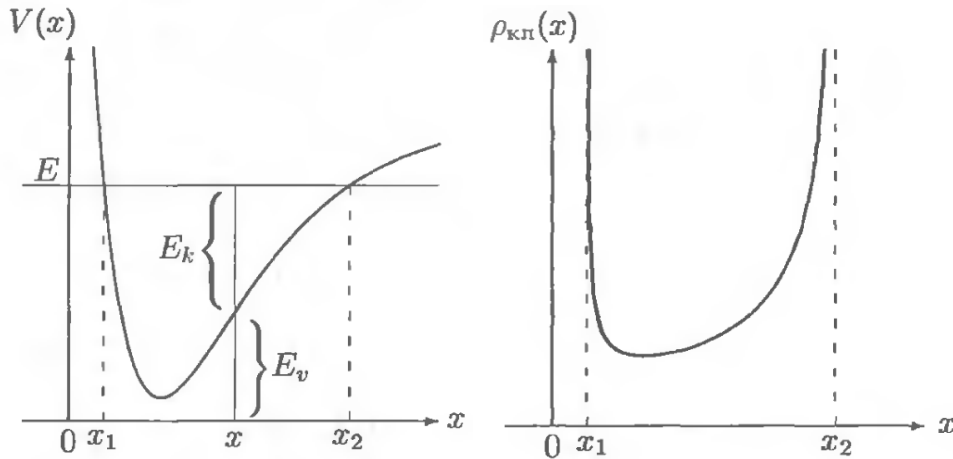


Рис. 4.1:

Плотность вероятности найти частицу в точках поворота максимальна, так как в этих точках скорость частицы равна нулю.

Плотность вероятности найти частицу минимальна в точках, где потенциальная энергия минимальна, а, соответственно, скорость максимальна.

Замечание: поведение классической и квантовой частицы в точках поворота сильно различаются (см. Ур. (3.511)).

## 4.5 Непрерывность волновой функции и её первой производной

Рассмотрим волновую функцию  $\psi(x)$ , удовлетворяющую стационарному уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.122)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (4.123)$$

Покажем, что если потенциал  $V(x)$  не имеет сингулярностей, то функция  $\psi(x)$  и её производная  $(\frac{d}{dx}\psi(x))$  должны быть непрерывны.

Действительно, предположим, что функция  $\psi(x)$  имеет разрыв первого рода в точке  $x = a$

$$\psi(a+0) = \psi(a-0) + \beta, \quad |\beta| > 0, \quad (4.124)$$

тогда вблизи точки  $x = a$  её можно представить как

$$\psi(x) = \tilde{\psi}(x) + \beta\theta(x-a) \quad (4.125)$$

$$\tilde{\psi}(x) = \begin{cases} \psi(x) & , \quad x < a \\ \psi(a-0) & , \quad x = a \\ \psi(x) - \beta & , \quad x > a \end{cases}. \quad (4.126)$$

где  $\tilde{\psi}(x)$  – непрерывная функция,  $\theta(x-a)$  – функция Хевисайда (см. Ур. (2.287)).

Используя (2.288), мы получаем

$$\frac{d}{dx}\psi(x) = \frac{d}{dx}(\tilde{\psi}(x) + \beta\theta(x-a)) \quad (4.127)$$

$$= \left(\frac{d}{dx}\tilde{\psi}(x)\right) + \beta\delta(x-a). \quad (4.128)$$

Таким образом, если потенциал не имеет сингулярностей типа  $\delta$ -функции (производных от  $\delta$ -функции), волновая функция  $\psi(x)$  должна быть непрерывна. Так как в уравнении Шрёдингера производная стоит во второй степени, из тех же соображений, производная волновой функции  $(\frac{d}{dx}\psi(x))$  тоже должна быть непрерывна.

Рассмотрим потенциал  $V(x) = -\alpha\delta(x)$ , где  $\alpha > 0$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - \alpha\delta(x)\right)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.129)$$

Найдём дискретный уровни энергии  $E < 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{-\varkappa x} & , \quad x > 0 \\ Be^{\varkappa x} & , \quad x < 0 \end{cases} \quad (4.130)$$

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}} \quad (4.131)$$

Так как потенциал не содеожит производных от  $\delta$ -функции, волновая функция долж-на быть непрерывна

$$\psi(+0) = \psi(-0) \quad (4.132)$$

$$A = B. \quad (4.133)$$

Функция, удовлетворяющая Ур. (4.130) и имеющая разрыв производной первого рода имеет вид

$$\psi(x) = Ae^{-\varkappa|x|} = Ae^{-\varkappa \text{sign}(x)x}. \quad (4.134)$$

$$\text{sign}(x) = -1 + 2\theta(x) \quad (4.135)$$

$$\frac{d}{dx}x \text{sign}(x) = \text{sign}(x) + x2\delta(x) = \text{sign}(x). \quad (4.136)$$

$$\frac{d}{dx}\psi(x) = A(-\varkappa \text{sign}(x))e^{-\varkappa \text{sign}(x)x} \quad (4.137)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = A(-\varkappa \text{sign}(x))^2e^{-\varkappa \text{sign}(x)x} + A(-\varkappa)2\delta(x)e^{-\varkappa \text{sign}(x)x} \quad (4.138)$$

$$= \varkappa^2\psi(x) - \varkappa 2\delta(x)\psi(x) \quad (4.139)$$

Подставим функцию Ур. (4.134) в уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\psi(x) - \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.140)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varkappa^2\psi(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \varkappa 2\delta(x)\psi(x) - \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (4.141)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \varkappa 2\delta(x)\psi(x) - \alpha\delta(x)\psi(x) = 0. \quad (4.142)$$

Мы получаем, что должно выполняться условие

$$\varkappa = \frac{\alpha m}{\hbar^2} \quad (4.143)$$

и, соответственно, существует только один дискретный уровень энергии

$$E = -\frac{\varkappa^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}. \quad (4.144)$$

Таким образом, потенциал вида  $V(x) = -\alpha\delta(x)$ , где  $\alpha > 0$ , описывает одномерную систему с одним дискретным уровнем энергии Ур. (4.144) и непрерывным спектром при  $E > 0$ .

Нормированная на единицу функция Ур. (4.134) имеет вид

$$\psi(x) = \sqrt{\varkappa} e^{-\varkappa|x|}, \quad (4.145)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1. \quad (4.146)$$

Это надо сравнить с Ур. (4.198).

## 4.6 Импульсное представление уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.147)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (4.148)$$

Вспомним, что есть импульсное представление.

Рассмотрим собственные функции оператора импульса в координатном представлении

$$\hat{p}\phi_p(x) = -i\hbar \frac{d}{dx}\phi_p(x) = p\phi_p(x), \quad (4.149)$$

$$\phi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar}px}, \quad (4.150)$$

$$\langle \phi_p | \phi_{p'} \rangle = \delta(p - p'). \quad (4.151)$$

Функция  $\psi$  в импульсном представлении имеет вид

$$\tilde{\psi}(p) = \langle \phi_p | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi_p^*(x)\psi(x) \quad (4.152)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px}\psi(x). \quad (4.153)$$

Рассмотрим операторы координаты и импульса в импульсном представлении (см. 2.13)

$$\hat{p}\tilde{\psi}(p) = p\tilde{\psi}(p), \quad (4.154)$$

$$\hat{x}\tilde{\psi}(p) = i\hbar\frac{d}{dp}\tilde{\psi}(p). \quad (4.155)$$

Собственные функции оператора координаты в импульсном представлении

$$\hat{x}\tilde{\varphi}_x(p) = i\hbar\frac{d}{dp}\tilde{\varphi}_x(p) = x\tilde{\varphi}_x(p), \quad (4.156)$$

$$\tilde{\varphi}_x(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2}e^{-\frac{i}{\hbar}px}. \quad (4.157)$$

$$\langle\tilde{\varphi}_x|\tilde{\varphi}_{x'}\rangle = \delta(x-x'). \quad (4.158)$$

Функцию  $\psi$  в координатном представлении можно представить в виде

$$\psi(x) = \langle\tilde{\varphi}_x|\tilde{\psi}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\varphi}_x^*(p)\tilde{\psi}(p) \quad (4.159)$$

$$= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px}\tilde{\psi}(p). \quad (4.160)$$

$$V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}p''x}V'(p''), \quad (4.161)$$

$$V'(p) = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px}V(x). \quad (4.162)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.163)$$

$$(2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\hat{p}^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p) + (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}p''x} V'(p'') e^{\frac{i}{\hbar}p'x} \tilde{\psi}(p') = (4.164)$$

$$= E(2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p), \quad (4.165)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p) + \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}(p'+p'')x} V'(p'') \tilde{\psi}(p') = (4.166)$$

$$= E \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p), \quad (4.167)$$

Сделаем замену переменных интегрирования

$$p = p' + p'', \quad p'' = p - p'. \quad (4.168)$$

Уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p) + \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dp'' e^{\frac{i}{\hbar}(p+p'')x} V'(p'') \tilde{\psi}(p') = (4.169)$$

$$= E \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\psi}(p), \quad (4.170)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \left( \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p) + \int_{-\infty}^{\infty} dp' V'(p - p') \tilde{\psi}(p') - E \tilde{\psi}(p) \right) = 0 \quad (4.171)$$

$$\frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p) + \int_{-\infty}^{\infty} dp' V'(p - p') \tilde{\psi}(p') = E \tilde{\psi}(p). \quad (4.172)$$

Это уравнение с учётом определения (4.162) есть уравнение Шрёдингера в импульсном представлении.

Рассмотрим потенциал

$$V(x) = -\alpha\delta(x), \quad \alpha > 0. \quad (4.173)$$

$$V'(p) = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} (-\alpha)\delta(x) = -\frac{\alpha}{2\pi\hbar}. \quad (4.174)$$

Уравнение Шрёдингера в импульсном представлении примет вид

$$\frac{p^2}{2m}\tilde{\psi}(p) - \frac{\alpha}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{\psi}(p') = E\tilde{\psi}(p), \quad (4.175)$$

$$\frac{p^2}{2m}\tilde{\psi}(p) - c\frac{\alpha}{2\pi\hbar} = E\tilde{\psi}(p), \quad (4.176)$$

где

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{\psi}(p'). \quad (4.177)$$

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{c\alpha}{2\pi\hbar} \frac{1}{(\frac{p^2}{2m} - E)} = \frac{m\alpha}{\pi\hbar} \frac{c}{(p^2 - 2mE)}. \quad (4.178)$$

Подставим функцию  $\tilde{\psi}(p)$  в таком виде в Ур. (4.177)

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{m\alpha}{\pi\hbar} \frac{c}{(p^2 - 2mE)}. \quad (4.179)$$

Получаем условие на энергетический спектр ( $E < 0$ )

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{m\alpha}{\pi\hbar} \frac{1}{(p^2 - 2mE)} = \frac{m\alpha}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{(p^2 + 2m|E|)} \quad (4.180)$$

$$= \frac{m\alpha}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{(p + i\sqrt{2m|E|})(p - i\sqrt{2m|E|})} = \frac{m\alpha}{\pi\hbar} (2\pi i) \frac{1}{2i\sqrt{2m|E|}} \quad (4.181)$$

$$= \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2(-E)}}. \quad (4.182)$$

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}. \quad (4.183)$$

Получаем, что существует единственный дискретный уровень энергии (см. Ур. (4.144)). Отвечающая ему волновая функция в импульсном представлении имеет вид Ур. (4.178).

Нормируя функцию  $\tilde{\psi}(p)$  на единицу, получаем, что

$$c = \sqrt{\frac{2\pi m\alpha}{\hbar}}. \quad (4.184)$$

Действительно, рассмотрим нормировку функции  $\tilde{\psi}(p)$

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dp |\tilde{\psi}(p)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(\frac{m\alpha}{\pi\hbar}\right)^2 \frac{|c|^2}{(p^2 - 2mE)^2} \quad (4.185)$$

$$= \left(\frac{m\alpha}{\pi\hbar}\right)^2 |c|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{(p + i\sqrt{2m|E|})^2 (p - i\sqrt{2m|E|})^2} \quad (4.186)$$

$$= \left(\frac{m\alpha}{\pi\hbar}\right)^2 |c|^2 (2\pi i) \frac{d}{dp} \frac{1}{(p + i\sqrt{2m|E|})^2} \Big|_{p=i\sqrt{2m|E|}} \quad (4.187)$$

$$= \left(\frac{m\alpha}{\pi\hbar}\right)^2 |c|^2 (2\pi i) \frac{(-2)}{(2i\sqrt{2m|E|})^3} \quad (4.188)$$

$$= \frac{m^{1/2}\alpha^2}{\pi\hbar^2 2^{5/2}|E|^{3/2}} |c|^2 \quad (4.189)$$

$$= \frac{\hbar}{2\pi m\alpha} |c|^2. \quad (4.190)$$

Таким образом, нормированная на единицу функция  $\tilde{\psi}(p)$  имеет вид

$$\tilde{\psi}(p) = \sqrt{\frac{2m^3\alpha^3}{\pi\hbar^3}} \frac{1}{(p^2 - 2mE)}, \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}. \quad (4.191)$$



Найдём, как эта функция выглядит в координатном представлении

$$\psi(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \sqrt{\frac{2m^3\alpha^3}{\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \frac{1}{(p^2 - 2mE)} \quad (4.192)$$

$$= \sqrt{\frac{m^3\alpha^3}{\pi^2\hbar^4}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px} \frac{1}{(p + i\sqrt{2m|E|})(p - i\sqrt{2m|E|})} \quad (4.193)$$

$$= \sqrt{\frac{m^3\alpha^3}{\pi^2\hbar^4}} \left( \theta(x) \frac{(2\pi i)}{(2i\sqrt{2m|E|})} e^{\frac{i}{\hbar}xi\sqrt{2m|E|}} \right. \quad (4.194)$$

$$\left. + \theta(-x) \frac{(-2\pi i)}{(-2i\sqrt{2m|E|})} e^{\frac{i}{\hbar}x(-i\sqrt{2m|E|})} \right) \quad (4.195)$$

$$= \sqrt{\varkappa} e^{-\varkappa|x|}, \quad (4.196)$$

где

$$\varkappa = \frac{\alpha m}{\hbar^2}. \quad (4.197)$$

Таким образом, нормированная на единицу функция  $\psi(x)$  имеет вид

$$\psi(x) = \sqrt{\varkappa} e^{-\varkappa|x|}. \quad (4.198)$$

Это надо сравнить с Ур. (4.145).

## 4.7 Теорема вириала

Теорема вириала заключается в выполнении следующих соотношений между средними значениями кинетической и потенциальной энергий.

1. Для стационарных состояний

$$\hat{H}\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = \hat{T} + V, \quad (4.199)$$

дискретного спектра (отвечающий финитному движению) выполнено

$$\langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_n \rangle. \quad (4.200)$$

2. В случае, когда потенциальная энергия является однородной функцией радиус вектора

$$V(\lambda r) = \lambda^k V(r), \quad (4.201)$$

для стационарных состояний имеет место равенство

$$\langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} k \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle. \quad (4.202)$$

3. Для произвольной волновой функции  $\psi(\mathbf{r}, t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (4.203)$$

выполнено

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \frac{1}{2} \langle \psi | \mathbf{r}(\nabla V) | \psi \rangle. \quad (4.204)$$

Если потенциальная энергия является однородной функцией координаты

$$V(\lambda r) = \lambda^k V(r), \quad (4.205)$$

то также выполнено

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \frac{1}{2} k \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle. \quad (4.206)$$

Докажем эти утверждения.

Рассмотрим сначала несколько коммутаторов

$$[\hat{p}_i, \hat{r}_j] = -i\hbar \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 = x, y, z. \quad (4.207)$$

Будем считать, что гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + V = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r). \quad (4.208)$$

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \mathbf{r} = [V, \hat{\mathbf{p}}] \mathbf{r} = (-i\hbar) V \nabla \mathbf{r} + i\hbar \nabla V \mathbf{r} \quad (4.209)$$

$$= (-i\hbar) V \nabla \mathbf{r} + i\hbar (\nabla V) \mathbf{r} + i\hbar V \nabla \mathbf{r} = i\hbar (\nabla V) \mathbf{r}. \quad (4.210)$$

$$[\hat{\mathbf{p}}^2, \mathbf{r}] = \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{p}} \mathbf{r} - \hat{\mathbf{p}} \mathbf{r} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{r} \hat{\mathbf{p}} - \mathbf{r} \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{p}} \quad (4.211)$$

$$= \hat{\mathbf{p}} [\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{r}] + [\hat{\mathbf{p}}, \mathbf{r}] \hat{\mathbf{p}} = -2i\hbar \hat{\mathbf{p}}. \quad (4.212)$$

$$\hat{\mathbf{p}}[\hat{H}, \mathbf{r}] = \hat{\mathbf{p}} \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e}, \mathbf{r} \right] = \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}} [\hat{\mathbf{p}}^2, \mathbf{r}] \quad (4.213)$$

$$= (-i\hbar) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m_e}. \quad (4.214)$$

Заметим, что для произвольного линейного оператора  $\hat{A}$  верно

$$\langle \phi_n | [\hat{H}, \hat{A}] | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | (\varepsilon_n \hat{A} - \hat{A} \varepsilon_n) | \phi_n \rangle = 0. \quad (4.215)$$

В частности, это верно для оператора  $\hat{A} = \hat{\mathbf{p}}\mathbf{r}$

$$0 = \langle \phi_n | [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}\mathbf{r}] | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | (\hat{H}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{r} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H}\mathbf{r} + \hat{\mathbf{p}}\hat{H}\mathbf{r} - \hat{\mathbf{p}}\mathbf{r}\hat{H}) | \phi_n \rangle \quad (4.216)$$

$$= \langle \phi_n | [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}]\mathbf{r} | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | \hat{\mathbf{p}}[\hat{H}, \mathbf{r}] | \phi_n \rangle \quad (4.217)$$

$$= \langle \phi_n | (i\hbar)(\nabla V)\mathbf{r} | \phi_n \rangle + \langle \phi_n | (-i\hbar) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m_e} | \phi_n \rangle. \quad (4.218)$$

Мы получили, что имеет место равенство

$$\langle \phi_n | \left. \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m_e} \right| \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_n \rangle. \quad (4.219)$$

и, соответственно,

$$\langle \phi_n | \left. \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \right| \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_n \rangle. \quad (4.220)$$

Первый пункт теоремы вириала доказан.

Заметим, что если функция  $V(r)$  есть однородная функция радиуса вектора ( $r$ )

$$V(r) = cr^k, \quad (4.221)$$

где  $c$  – константа, то выполнено

$$\nabla V = ckr^{k-1}\nabla r = ckr^{k-1}\frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (4.222)$$

$$\mathbf{r}\nabla V = ckr^{k-1}\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r} = kV, \quad (4.223)$$

Соответственно, Ур. (4.219) принимает вид

$$\langle \phi_n | \left. \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m_e} \right| \phi_n \rangle = k\langle \phi_n | V | \phi_n \rangle \quad (4.224)$$

или

$$\langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} k \langle \phi_n | V | \phi_n \rangle. \quad (4.225)$$

Второй пункт теоремы вириала доказан.

Рассмотрим произвольную волновую функцию  $\psi(\mathbf{r}, t)$  и разложим её по собственным функциям гамильтониана (см. Ур. (3.578))

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(\mathbf{r}) = \sum_n c_n(0) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \phi_n(\mathbf{r}). \quad (4.226)$$

$$\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \sum_{nn'} \langle \phi_n | \hat{T} | \phi_{n'} \rangle c_n^*(0) c_{n'}(0) e^{-i \frac{(E_{n'} - E_n)t}{\hbar}} \quad (4.227)$$

$$\langle \psi | \mathbf{r}(\nabla V) | \psi \rangle = \sum_{nn'} \frac{1}{2} \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_{n'} \rangle c_n^*(0) c_{n'}(0) e^{-i \frac{(E_{n'} - E_n)t}{\hbar}}. \quad (4.228)$$

Произведём усреднение по времени. Заметим, что имеют место следующее равенство

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{-i \frac{(E_{n'} - E_n)t}{\hbar}} = \begin{cases} 1 & , \quad E_{n'} - E_n = 0 \\ 0 & , \quad E_{n'} - E_n \neq 0 \end{cases}. \quad (4.229)$$

Следовательно, мы можем написать

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle |c_n(0)|^2, \quad (4.230)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \mathbf{r}(\nabla V) | \psi \rangle = \sum_n \frac{1}{2} \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_n \rangle |c_n(0)|^2. \quad (4.231)$$

С учётом первого пункта теоремы вириала

$$\langle \phi_n | \hat{T} | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_n | \mathbf{r}(\nabla V) | \phi_n \rangle, \quad (4.232)$$

мы получаем, что

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \psi | \mathbf{r}(\nabla V) | \psi \rangle. \quad (4.233)$$

Третий пункт теоремы вириала доказан.

# Глава 5

## Простейшие модели

### 5.1 Прямоугольная потенциальная яма

Подробно материал этого параграфа представлен в главе 2 книги [Абаренков И.В., Загуляев С.Н. *“Простейшие модели в квантовой механике”*]. Эта тема должна подробно обсуждаться на семинарах.

Мы рассматриваем движение квантовой частицы в следующем потенциале

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x < -a \\ -V_0 & , \quad -a \leq x \leq a \\ 0 & , \quad x > a \end{cases} \quad (5.1)$$

где  $V_0 > 0$ .

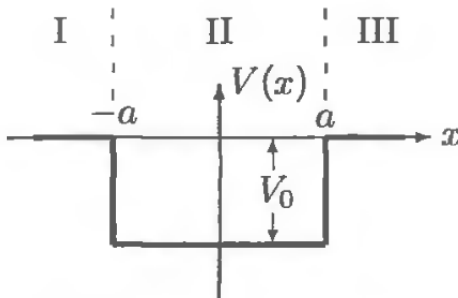


Рис. 5.1:

Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x). \quad (5.2)$$

Мы будем изучать стационарные состояния системы (см. Ур. (3.291)), т.е., состояния, описываемые волновой функцией вида

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x), \quad (5.3)$$

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (5.4)$$

Используя Ур. (4.8), мы можем сказать, что спектр нашего гамильтониана лежит в интервале

$$E \geq -V_0. \quad (5.5)$$

Используя Ур. (4.56), мы можем сказать, что спектр в интервале  $-V_0 \leq E \leq 0$ , будет дискретным и невырожденным.

Заметим, что рассматриваемый потенциал является чётной функцией ( $V(-x) = V(x)$ ). Следовательно, с учётом Ур. (4.109) мы также можем сказать, что волновые функции дискретного спектра будут обладать определённой чётностью.

Используя (4.67), мы можем сказать, что спектр в интервале  $E \geq 0$ , будет непрерывным и двукратно вырожденным.

Разделим вещественную ось на три области: I, II и III, как показано на рисунке 5.1.

На границе этих областей волновая функция и её первая производная должны быть непрерывны (см. 4.5).

Отрицательные энергии:  $-V_0 < E < 0$ . Решение для областей I, II, III

$$\psi_1(x) = A_1 e^{\alpha x} + B_1 e^{-\alpha x}, \quad (5.6)$$

$$\psi_2(x) = A_2 \sin(\varkappa x) + B_2 \cos(\varkappa x), \quad (5.7)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{\alpha x} + B_3 e^{-\alpha x}. \quad (5.8)$$

Здесь

$$\alpha = \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}E}, \quad (5.9)$$

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E)}. \quad (5.10)$$

Требую отсутствие экспоненциально расходящихся членов, находим коэффициенты

$$B_1 = 0, \quad (5.11)$$

$$A_3 = 0. \quad (5.12)$$

Условия сшивания

$$\psi_1(-a) = \psi_2(-a), \quad \psi_1'(-a) = \psi_2'(-a), \quad (5.13)$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a), \quad \psi_2'(a) = \psi_3'(a). \quad (5.14)$$

Заметим, что, так как функция  $\psi(x)$  обладает определённой чётностью, то достаточно рассмотреть условия сшивания в одной точке, пусть в точке  $x = a$ .

*Чётные решения:*

$$A_1 = B_3, \quad (5.15)$$

$$A_2 = 0. \quad (5.16)$$

Условия сшивания в точке  $x = a$  приводят к уравнению

$$\xi \operatorname{tg} \xi = \sqrt{Q - \xi^2}, \quad (5.17)$$

где  $\xi = \kappa a$ , а  $Q$  – параметр ямы

$$Q = a^2(\kappa^2 + \alpha^2) = \frac{2ma^2}{\hbar} V_0. \quad (5.18)$$

Если  $\xi_l$  является решением Ур. (5.17), то энергия  $l$ -го состояния есть

$$E_l = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2ma^2} \xi_l^2. \quad (5.19)$$

1. Для чётных решений при любых значениях  $a$  и  $V_0$  имеется по крайней мере один чётный дискретный уровень.
2. При любых конечных значениях  $a$  и  $V_0$  число дискретных чётных уровней в яме конечно.

*Нечётные решения:*

$$A_1 = -B_3, \quad (5.20)$$

$$B_2 = 0. \quad (5.21)$$

Условия сшивания в точке  $x = a$  приводят к уравнению

$$-\xi \operatorname{ctg} \xi = \sqrt{Q - \xi^2}, \quad (5.22)$$

1. В яме имеются нечётные дискретные уровни, если параметр ямы  $Q > \pi^2/4$ .
2. При любых конечных значениях  $a$  и  $V_0$  число дискретных нечётных уровней в яме конечно (или нуль).

Сравнение движения квантовой и классической частиц при  $E \leq 0$ .

1. Классическая частица может иметь любую энергию в интервале  $-V_0 \leq E \leq 0$ . Квантовая частица может находиться только на одном из дискретных уровней.
2. Плотности вероятностей найти частицу в точке различаются.

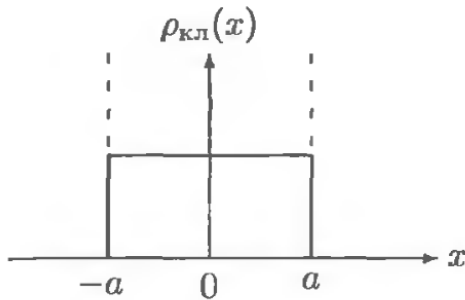


Рис. 6. Классическая плотность вероятности.

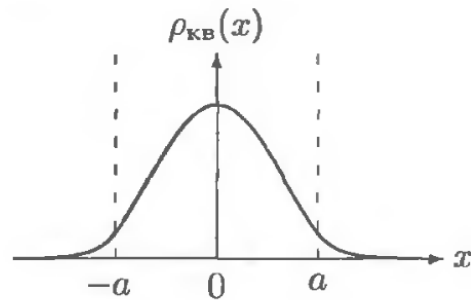


Рис. 7. Квантовая плотность вероятности. Первое четное состояние.

Рис. 5.2:

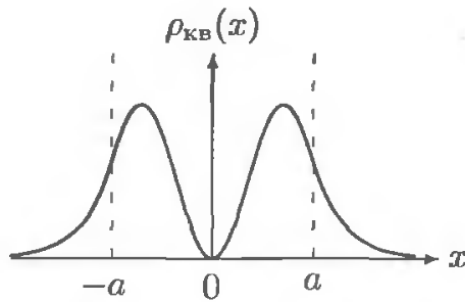


Рис. 8. Квантовая плотность вероятности. Первое нечетное состояние.

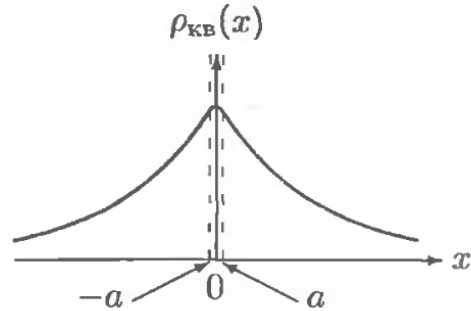


Рис. 9. Квантовая плотность вероятности. Яма малой ширины.

Рис. 5.3:

**Положительные энергии  $E > 0$ .**

Решение для областей I, II, III

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \quad (5.23)$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{i\kappa x} + B_2 e^{-i\kappa x}, \quad (5.24)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \quad (5.25)$$

Здесь

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}, \quad (5.26)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)}. \quad (5.27)$$



Спектр непрерывный:  $E > 0$ .

Пусть частица налетает на яму слева. Тогда  $|A_1|^2$  задаёт плотность потока падающих частиц (см. Ур. (4.82), (4.85))

$$j_i = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2, \quad (5.28)$$

$$B_3 = 0. \quad (5.29)$$

Используя условия сшивания, оставшиеся коэффициенты  $B_1$  и  $A_3$  можно выразить через  $A_1$ . Они определяют плотность потока отражённых и прошедших частиц

$$j_r = \frac{\hbar k}{m} |B_1|^2, \quad (5.30)$$

$$j_t = \frac{\hbar k}{m} |A_3|^2. \quad (5.31)$$

В частности

$$|A_3|^2 = \frac{1}{1+p} |A_1|^2, \quad (5.32)$$

$$|B_1|^2 = \frac{p}{1+p} |A_1|^2, \quad (5.33)$$

$$p = \frac{V_0^2 \sin^2 2\kappa a}{4E(E + V_0)}. \quad (5.34)$$

Введём коэффициент отражения

$$R = \frac{j_r}{j_i} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{p}{1+p} \quad (5.35)$$

и коэффициент прохождения

$$T = \frac{j_t}{j_i} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{1}{1+p}. \quad (5.36)$$

Видно, что

$$R + T = 1. \quad (5.37)$$

Рассмотрим как эти коэффициенты ведут себя в пределе больших и малых энергий:

$$E \rightarrow 0, \quad p \rightarrow \infty, \quad R \rightarrow 1, \quad T \rightarrow 0 \quad (5.38)$$

$$E \rightarrow \infty, \quad p \rightarrow 0, \quad R \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 1. \quad (5.39)$$

В частности, если  $E = E_n$

$$E_n = V_0 \left( -1 + \frac{1}{Q} \left( \frac{\pi}{2} \right)^2 n^2 \right), \quad (5.40)$$

то  $2\kappa a = n\pi$  и  $p = 0$ . Яма при этих энергиях полностью прозрачна. Такие уровни энергии называют резонансными.

Так как  $E > 0$ , мы имеем условие

$$n > \frac{2\sqrt{Q}}{\pi}. \quad (5.41)$$

Сравнение движения классической и квантовой частицы.

1. При положительных энергиях все классические частицы проходят через яму, а квантовые частицы, в общем случае, частично отражаются от ямы. Поведение классической и квантовой частицы сильно отличаются при малых энергиях и очень похожи при больших энергиях.

2. При резонансных энергиях

$$\kappa a = 2l \frac{\pi}{2}, \quad (5.42)$$

$$\kappa a = (2l + 1) \frac{\pi}{2} \quad (5.43)$$

для чётных и нечётных решениях яма становится полностью прозрачной для квантовой частицы ( $R = 0$ ), а квадрат амплитуды внутри ямы достигает максимума.

## 5.2 Прямоугольный потенциальный барьер

Мы рассматриваем движение квантовой частицы в следующем потенциале

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < -a \\ V_0, & -a \leq x \leq a \\ 0, & x > a \end{cases}, \quad (5.44)$$

где  $V_0 > 0$ .

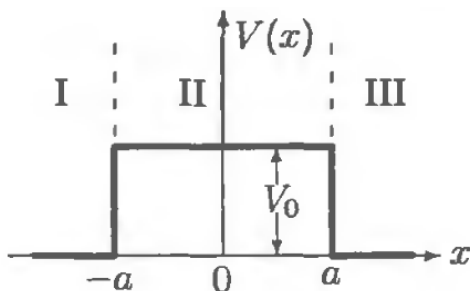


Рис. 5.4:

Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (5.45)$$

В таком потенциале у частицы нет дискретного спектра. Весь спектр непрерывный:  $E > 0$ .

Задачу можно решать так, как это было сделано для прямоугольной потенциальной ямы (случай  $E > 0$ ), заменив  $V_0$  на  $-V_0$ .

Опять разделим вещественную ось на три части: I, II и III.

Решение для областей I, II, III

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \quad (5.46)$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{i\kappa x} + B_2 e^{-i\kappa x}, \quad (5.47)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \quad (5.48)$$

Здесь

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}, \quad (5.49)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-V_0 + E)}. \quad (5.50)$$

Пусть частица налетает на потенциальный барьер слева,  $|A_1|^2$ . Поток частиц, налетающих слева, определяется коэффициентом  $A_1$ . Поток частиц, налетающих справа, определяется коэффициентом  $B_3$ , пусть он нулевой

$$j_i = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2, \quad (5.51)$$

$$B_3 = 0. \quad (5.52)$$

**Энергия ниже барьера:**  $0 < E < V_0$ .

Решение для областей I, II, III

$$\psi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \quad (5.53)$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{i\kappa x} + B_2 e^{-i\kappa x}, \quad (5.54)$$

$$\psi_3(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \quad (5.55)$$

Здесь

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}, \quad (5.56)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-V_0 + E)} = -i\alpha. \quad (5.57)$$

Заменяя  $V_0$  на  $-V_0$  в формулах (5.56), (5.57), (5.35), (5.36), получаем выражения для коэффициентов прохождения и отражения:

$$R = \frac{p}{1+p}, \quad (5.58)$$

$$T = \frac{1}{1+p}, \quad (5.59)$$

$$p = \frac{V_0^2 \sin^2(2\kappa a)}{4E(E - V_0)} = \frac{V_0^2 (-i \operatorname{sh}(2\alpha a))^2}{4E(E - V_0)} \quad (5.60)$$

$$= \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \operatorname{sh}^2(2\alpha a) \quad (5.61)$$

$$\alpha = i\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \quad (5.62)$$

При энергиях  $0 < E < V_0$  величина  $p \neq 0$  и при увеличении энергии монотонно убывает, а при  $E \rightarrow 0$  параметр  $p \rightarrow \infty$ . Имеем,

$$E \rightarrow 0, \quad p \rightarrow \infty, \quad R \rightarrow 1, \quad T \rightarrow 0, \quad (5.63)$$

$$E \rightarrow V_0, \quad p \rightarrow Q, \quad R \rightarrow \frac{Q}{1+Q}, \quad T \rightarrow \frac{1}{1+Q}. \quad (5.64)$$

$$p = \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \operatorname{sh}^2(2\alpha a) = \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} [(2\alpha a)^2 + O(\alpha^3)] \quad (5.65)$$

$$= \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \left[ 4a^2 \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) + O((V_0 - E)^{3/2}) \right] \quad (5.66)$$

$$= \frac{2ma^2}{E\hbar^2} V_0^2 + O((V_0 - E)^{1/2}) \quad (5.67)$$

$$Q = \frac{2ma^2}{E\hbar^2} V_0^2. \quad (5.68)$$

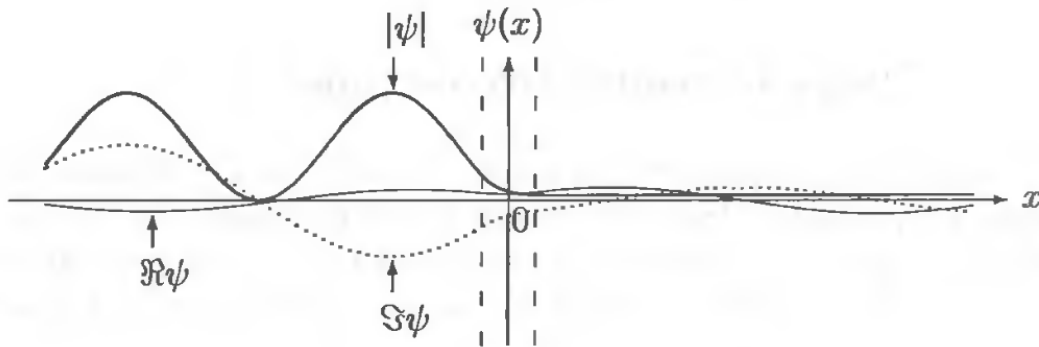


Рис. 19. Вещественная, мнимая части волновой функции и ее модуль для малой энергии ( $E = 0.2 V_0$ ).

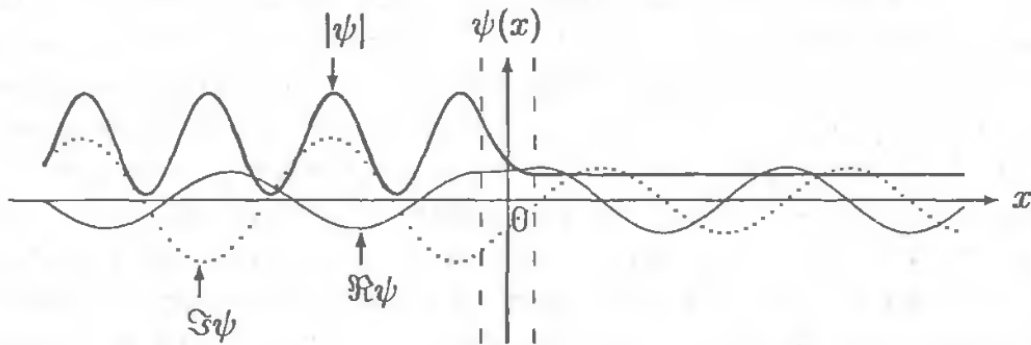


Рис. 20. Вещественная, мнимая части волновой функции и ее модуль для энергии вблизи вершины барьера ( $E = 0.9 V_0$ ).

Рис. 5.5: Волновая функция  $\psi(x)$  как функция координаты. Тонкая сплошная линия –  $\operatorname{Re} \psi$ , точечная линия –  $\operatorname{Im} \psi$ , жирная сплошная линия –  $|\psi|$ .

Энергия выше барьера:  $E > V_0$ . Заменяя  $V_0$  на  $-V_0$  в формулах (5.26), (5.27), (5.34)

$$p = \frac{V_0^2 \sin^2(2\kappa a)}{4E(E - V_0)} = \frac{(\kappa^2 - k^2)^2 \sin^2(2\kappa a)}{(2\kappa k)^2} \quad (5.69)$$

Коэффициенты отражения и прохождения имеют вид

$$R = \frac{p}{1 + p}, \quad (5.70)$$

$$T = \frac{1}{1 + p}. \quad (5.71)$$

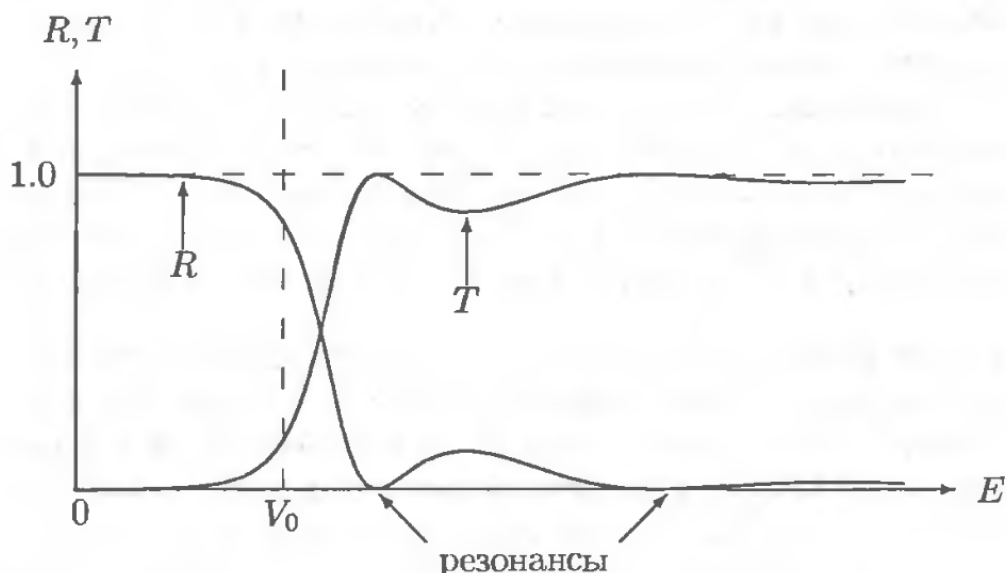


Рис. 21. Зависимость коэффициентов прохождения  $T$  и отражения  $R$  от энергии частиц, налетающих на потенциальный барьер.

Рис. 5.6:

Сравнение движения классической и увантовой частиц. 1. При  $E < V_0$  классические частицы не могут пройти сквозь барьер и отражаются ( $R = 1, T = 0$ ). Квантовые частицы могут пройти сквозь барьер несмотря на то, что их энергия меньше, чем высота барьера. Это – туннельный эффект.

2. Поведение квантовых частиц почти не меняется, при изменении энергии около значения  $E = V_0$ . Классические частицы полностью отражаются при  $E = V_0 - 0$  и полностью отражаются при  $E = V_0 + 0$ .

3. При  $E > V_0$  классические частицы полностью проходят над барьером. Барьер влияет только на скорость классических частиц. Квантовые частицы частично проходят над

барьером, частично отражаются. Это – надбарьерное отражение. Лишь при некоторых, резонансных, энергиях квантовые частицы полностью проходят сквозь барьер.

Г.А. Гамов, УФН **10**, вып.4, стр.531 (1930) *“Очерк развития учения о строении атомного ядра. Теория радиоактивного распада”*

<https://doi.org/10.3367/UFNr.0010.193004d.0531>

### 5.3 Гармонический осциллятор

Мы рассматриваем частицу, двигающуюся в потенциале

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2, \quad (5.72)$$

где  $m$  – масса частицы,  $\omega$  – параметр потенциала.

Мы будем изучать стационарные состояния этой системы

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\Psi(x). \quad (5.73)$$

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right)\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (5.74)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (5.75)$$

Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (5.76)$$

Сделаем замену переменных

$$x = \alpha\xi. \quad (5.77)$$

Гамильтониан в новых переменных имеет вид

$$\hat{H}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2}\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2\xi^2. \quad (5.78)$$

Выберем параметр  $\alpha$  так, чтобы

$$\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} = \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2, \quad (5.79)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (5.80)$$

Величина  $\alpha$  имеет размерность длины, соответственно, переменная  $\xi$  безразмерная.

При таком выборе  $\alpha$  мы получаем

$$\frac{\hbar^2}{2m\alpha^2} = \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (5.81)$$



Гамильтониан в новых переменных записывается как

$$\hat{H}(\xi) = \frac{1}{2}\hbar\omega \left( -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right). \quad (5.82)$$

Введём оператор

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right). \quad (5.83)$$

Оператор  $\hat{a}$  не эрмитовский, так как оператор  $\frac{d}{d\xi}$  не эрмитовский. Заметим, что оператор импульса  $\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{d\xi}$  является эрмитовским.

Эрмитовски сопряжённый оператор имеет вид

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (5.84)$$

Рассмотрим произведение операторов

$$\hat{a}\hat{a}^+ = \frac{1}{2} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) = \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi \frac{d}{d\xi} + \frac{d}{d\xi} \xi \right) \quad (5.85)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi \frac{d}{d\xi} + 1 + \xi \frac{d}{d\xi} \right) \quad (5.86)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + 1 \right) \quad (5.87)$$

$$\hat{a}^+\hat{a} = \frac{1}{2} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) = \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + \xi \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \xi \right) \quad (5.88)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + \xi \frac{d}{d\xi} - 1 - \xi \frac{d}{d\xi} \right) \quad (5.89)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - 1 \right) \quad (5.90)$$

Соответственно, мы получаем

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} = 1. \quad (5.91)$$

Гамильтониан можно записать как

$$\hat{H}(\xi) = \hbar\omega \left( \hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.92)$$

Гамильтониан может быть определён через оператор

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}. \quad (5.93)$$

Исследуем оператор  $\hat{N}$ .

Исследуем спектр оператора

$$\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (5.94)$$

$$\hat{N} \varphi(\xi) = \lambda \varphi(\xi) \quad (5.95)$$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = 1. \quad (5.96)$$

1. Собственные значения неотрицательные:  $\lambda \geq 0$ .

$$\lambda = \langle \varphi | \hat{N} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi \rangle = \langle \hat{a} \varphi | \hat{a} \varphi \rangle \geq 0. \quad (5.97)$$

2. Если  $\varphi$  – собственная функция оператора  $\hat{N}$  с собственным числом  $\lambda$ , тогда  $f = \hat{a} \varphi$  является или нулём, или также собственной функцией с собственным значением  $\lambda - 1$ .

$$\hat{N} f = \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} \varphi = (\hat{a} \hat{a}^+ - 1) \hat{a} \varphi = \hat{a} \hat{a}^+ \hat{a} \varphi - \hat{a} \varphi \quad (5.98)$$

$$= \hat{a} \hat{N} \varphi - \hat{a} \varphi = \hat{a} \lambda \varphi - \hat{a} \varphi = (\lambda - 1) \hat{a} \varphi = (\lambda - 1) f. \quad (5.99)$$

Здесь мы использовали, что  $[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a} \hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a} = 1$ .

3. Обозначим минимальное собственное значение оператора  $\hat{N}$  как  $\lambda_0$  и соответствующую собственную функцию как  $\varphi_0$ . Покажем, что  $\lambda_0 = 0$ .

$$\hat{a} \varphi_0 = 0 \quad (5.100)$$

$$\lambda_0 = \langle \varphi_0 | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_0 \rangle = \langle \hat{a} \varphi_0 | \hat{a} \varphi_0 \rangle = 0. \quad (5.101)$$

4. Все собственные значения оператора  $\hat{N}$  целые.

$$\hat{N} \varphi_\lambda = \lambda \varphi_\lambda, \quad \varphi_{\lambda-m} = \hat{a}^m \varphi_\lambda \neq 0, \quad \hat{a} \varphi_{\lambda-m} = 0. \quad (5.102)$$

$$\lambda - m = \langle \varphi_{\lambda-m} | \hat{a}^+ \hat{a} | \varphi_{\lambda-m} \rangle = \langle \hat{a} \varphi_{\lambda-m} | \hat{a} \varphi_{\lambda-m} \rangle = 0. \quad (5.103)$$

Таким образом, собственное значение  $\lambda$  целое:  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$

5. Если  $\varphi$  – собственная функция  $\hat{N}$  с собственным значением  $\lambda$ , тогда  $f = \hat{a}^+ \varphi$  является или нулём, или также собственной функцией с собственным значением  $\lambda + 1$ .

$$\hat{N} f = \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a}^+ \varphi = \hat{a}^+ (\hat{a}^+ \hat{a} + 1) \varphi = \hat{a}^+ \hat{N} \varphi + \hat{a}^+ \varphi \quad (5.104)$$

$$= \hat{a}^+ \lambda \varphi + \hat{a}^+ \varphi = (\lambda + 1) \hat{a}^+ \varphi = (\lambda + 1) f. \quad (5.105)$$

Мы использовали, что  $[\hat{a}, \hat{a}^+] = \hat{a} \hat{a}^+ - \hat{a}^+ \hat{a} = 1$ .

Операторы  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$  называются операторами **рождения** и **уничтожения**, соответственно.

Таким образом, мы получаем

$$\hat{N}\psi_n(\xi) = n\psi_n(\xi) \quad (5.106)$$

$$\hat{H}\psi_n(\xi) = E_n\psi_n(\xi), \quad E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.107)$$

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega. \quad (5.108)$$

Уровни энергии гармонического осцилятора эквидистантны.

Получим собственные функции гамильтониана.

Будем предполагать, что собственные функции нормированы как

$$\langle \psi_n | \psi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (5.109)$$

Рассмотрим действие оператора  $\hat{a}$

$$\hat{a}\psi_n = c_n\psi_{n-1}. \quad (5.110)$$

$$\langle \hat{a}\psi_n | \hat{a}\psi_n \rangle = |c_n|^2 \langle \psi_{n-1} | \psi_{n-1} \rangle = |c_n|^2. \quad (5.111)$$

Рассмотрим

$$\langle \hat{a}\psi_n | \hat{a}\psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{a}^+ \hat{a} | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{N} | \psi_n \rangle = n. \quad (5.112)$$

Мы получаем

$$c_n = \sqrt{n} \quad (5.113)$$

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}. \quad (5.114)$$

Мы можем записать

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (5.115)$$

$$\hat{a}\psi_{n+1} = \sqrt{n+1}\psi_n \quad (5.116)$$

$$\hat{a}^+ \hat{a}\psi_{n+1} = \sqrt{n+1}\hat{a}^+ \psi_n. \quad (5.117)$$

Мы также можем записать

$$\hat{a}^+ \hat{a}\psi_{n+1} = \hat{N}\psi_{n+1} = (n+1)\psi_{n+1} = \sqrt{n+1}\hat{a}^+ \psi_n. \quad (5.118)$$

Таким образом, мы получаем

$$\hat{a}^+ \psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \quad (5.119)$$

Обозначим волновую функцию основного состояния как  $\varphi_0$ :

$$\hat{H}\varphi_0 = E_0\varphi_0, \quad E_0 = \hbar\omega\frac{1}{2}. \quad (5.120)$$

Рассмотрим действие оператора  $\hat{a}$  на волновую функцию  $\varphi_0$

$$\hat{a}\varphi_0(\xi) = 0 \quad (5.121)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \varphi_0(\xi) = 0. \quad (5.122)$$

Решение уравнения имеет вид

$$\varphi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad (5.123)$$

$$\langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\xi^2} = 1. \quad (5.124)$$

Волновая функция основного состояния имеет вид

$$\varphi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1. \quad (5.125)$$

Волновая функция  $n$ -ого состояния может быть получена из волновой функции  $(n-1)$ -ого состояния как

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^+ \psi_{n-1}. \quad (5.126)$$

Далее мы запишем

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \hat{a}^+ \hat{a}^+ \psi_{n-2} = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \varphi_0. \quad (5.127)$$

Мы получаем

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \varphi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (5.128)$$

Волновая функция  $n$ -ого состояния имеет вид

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (5.129)$$

$$\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (5.130)$$

Рассмотрим следующее операторное равенство

$$e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} = e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) e^{\frac{1}{2}\xi^2} \quad (5.131)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \xi - e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left[ \frac{d}{d\xi} e^{\frac{1}{2}\xi^2} \right] + e^{\frac{1}{2}\xi^2} \frac{d}{d\xi} \right) \quad (5.132)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d}{d\xi}. \quad (5.133)$$

Волновую функцию  $n$ -ого состояния можно записать как

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^+)^n \varphi_0 \quad (5.134)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \underbrace{\hat{a}^+ \cdot \hat{a}^+ \cdot \dots \cdot \hat{a}^+}_n \varphi_0 \quad (5.135)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{E} \underbrace{\hat{a}^+ \hat{E} \cdot \hat{a}^+ \hat{E} \cdot \dots \cdot \hat{a}^+ \hat{E}}_n \varphi_0 \quad (5.136)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{\frac{1}{2}\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (5.137)$$

$$\times \underbrace{\hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \cdot \hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \cdot \dots \cdot \hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}}_n \varphi_0, \quad (5.138)$$

где

$$\hat{E} = e^{\frac{1}{2}\xi^2} e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (5.139)$$

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{\frac{1}{2}\xi^2} \quad (5.140)$$

$$\times \underbrace{\left( e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} \right) \cdot \dots \cdot \left( e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \hat{a}^+ e^{\frac{1}{2}\xi^2} \right)}_n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \varphi_0 \quad (5.141)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{\frac{1}{2}\xi^2} \left( -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \varphi_0, \quad (5.142)$$

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{(-1)^n}{\sqrt{n! 2^n}} e^{\frac{1}{2}\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (5.143)$$

Волновая функция  $n$ -ого состояния можно представить как

$$\psi_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{n! 2^n}} \psi_0(\xi) H_n(\xi), \quad (5.144)$$

где

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (5.145)$$

и  $H_n$  – полиномы Эрмита

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (5.146)$$

Таким образом, собственные функции гамильтониана есть

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \psi_n\left(\frac{x}{\alpha}\right) \quad (5.147)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x) \Psi_{n'}(x) = \delta_{n,n'}. \quad (5.148)$$

Мы получаем следующее выражение для волновой функции  $\psi_n(\xi)$

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (5.149)$$

$$\hat{a}^+\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1} \quad (5.150)$$

Мы можем написать

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1} \quad (5.151)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right) \psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \quad (5.152)$$

Обращая это равенство, мы получаем

$$\xi\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} \quad (5.153)$$

$$\frac{d}{d\xi}\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}. \quad (5.154)$$

Используя эти равенства мы получаем

$$\bar{\xi} = \langle \psi_n | \hat{\xi} | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{n}{2}} \langle \psi_n | \psi_{n-1} \rangle + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \langle \psi_n | \psi_{n+1} \rangle = 0 \quad (5.155)$$

$$\frac{\bar{d}}{d\xi} = \langle \psi_n | \left| \frac{d}{d\xi} \right| | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{n}{2}} \langle \psi_n | \psi_{n-1} \rangle - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \langle \psi_n | \psi_{n+1} \rangle = 0. \quad (5.156)$$

$$x\Psi_n = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left( \sqrt{\frac{n}{2}}\Psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\Psi_{n+1} \right) \quad (5.157)$$

$$\frac{d}{dx}\Psi_n = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left( \sqrt{\frac{n}{2}}\Psi_{n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}}\Psi_{n+1} \right). \quad (5.158)$$

Соответственно, мы получаем

$$\bar{x} = \langle \Psi_n | x | \Psi_n \rangle = \alpha \langle \psi_n | \xi | \psi_n \rangle = 0, \quad (5.159)$$

$$\bar{p} = \langle \Psi_n | -i\hbar \frac{d}{dx} | \Psi_n \rangle = -i\hbar \frac{1}{\alpha} \langle \psi_n | \frac{d}{d\xi} | \psi_n \rangle = 0. \quad (5.160)$$

$$\overline{x^2} = (\Delta x)^2 = \langle n | x^2 | n \rangle \quad (5.161)$$

$$= \sum_{n'} \langle n | x | n' \rangle \langle n' | x | n \rangle \quad (5.162)$$

$$= [\langle n | x | n+1 \rangle \langle n+1 | x | n \rangle + \langle n | x | n-1 \rangle \langle n-1 | x | n \rangle] \quad (5.163)$$

$$= \left[ \left( \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{n}{2}} \right)^2 \right] \quad (5.164)$$

$$= \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.165)$$

Здесь мы использовали Ур. (5.157).

$$\overline{p^2} = (\Delta p)^2 = \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle \quad (5.166)$$

$$= \sum_{n'} \langle n | \hat{p} | n' \rangle \langle n' | \hat{p} | n \rangle = -\hbar^2 \sum_{n'} \langle n | \frac{d}{dx} | n' \rangle \langle n' | \frac{d}{dx} | n \rangle \quad (5.167)$$

$$= -\hbar^2 [\langle n | \frac{d}{dx} | n+1 \rangle \langle n+1 | \frac{d}{dx} | n \rangle + \langle n | \frac{d}{dx} | n-1 \rangle \langle n-1 | \frac{d}{dx} | n \rangle] \quad (5.168)$$

$$= -\hbar^2 \left[ - \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \right)^2 - \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \sqrt{\frac{n}{2}} \right)^2 \right] \quad (5.169)$$

$$= m\omega\hbar \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.170)$$

Здесь мы использовали Ур. (5.158).

Сравнение классического и квантового гармонического осциллятора

1. Полная энергия классического осциллятора может принимать любые положительные значения, начиная с нуля. При  $E = 0$  частица покоится в начале координат.

Для квантового осциллятора минимальная энергия

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (5.171)$$

Уровни энергии квантового осциллятора эквидистантны

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.172)$$

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega. \quad (5.173)$$

2. Средние значения координаты и импульса равны нулю

$$\bar{x} = 0, \quad (5.174)$$

$$\bar{p} = 0. \quad (5.175)$$

3. Связь энергии и среднеквадратичного отклонения (дисперсии координаты) одинакова для классического и квантового гармонического осциллятора

$$E_n = m\omega^2(\Delta x)^2 = m\omega^2\langle n|x^2|n\rangle \quad (5.176)$$

$$= m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.177)$$

$$= \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.178)$$

Здесь мы использовали Ур. (5.165).

4. Теорема вириала выполняется для квантового и классического осциллятора

$$\bar{E}_n = \overline{V(x)}, \quad (5.179)$$

$$\langle n|V(x)|n\rangle = \langle n|\frac{\hat{p}^2}{2m}|n\rangle \quad (5.180)$$

Действительно, используя Ур. (5.165) и (5.170), мы получаем

$$\overline{V(x)} = \langle n|V(x)|n\rangle = \frac{m\omega^2}{2}\langle n|x^2|n\rangle \quad (5.181)$$

$$= \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\omega\hbar}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.182)$$



$$\langle n | \frac{\hat{p}^2}{2m} | n \rangle = \frac{1}{2m} m \omega \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\omega \hbar}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.183)$$

5. Дисперсии координаты и импульса имеют вид

$$(\Delta x)^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x}^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.184)$$

$$(\Delta p)^2 = \overline{(p - \bar{p})^2} = \bar{p}^2 = m\omega \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.185)$$

$$(\Delta p)^2 (\Delta x)^2 = \hbar^2 \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (5.186)$$

Для случая основного состояния ( $n = 0$ )

$$(\Delta p)(\Delta x) = \frac{\hbar}{2}. \quad (5.187)$$

Соотношение неопределённости Гейзенберга имеет вид равенства.

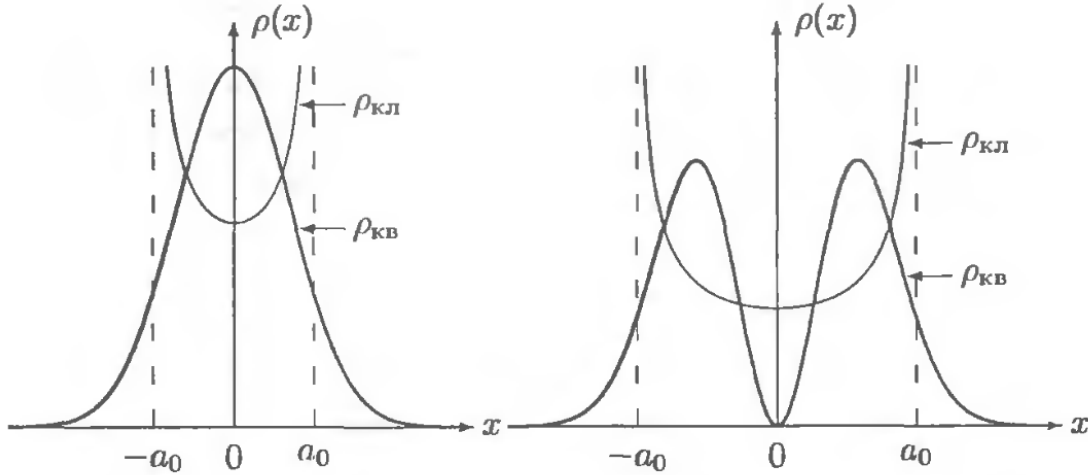


Рис. 26. Основное состояние. Рис. 27. Первое возбужденное состояние.

Рис. 5.7:

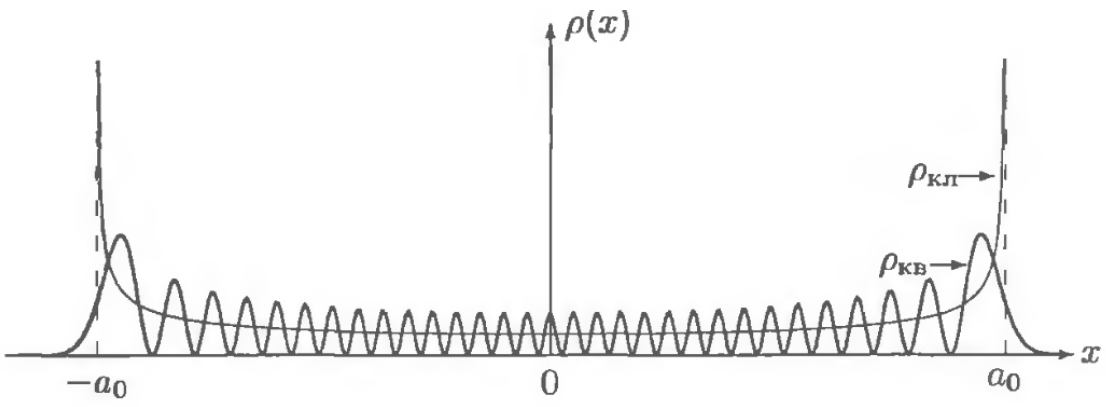


Рис. 28. Высоковозбужденное состояние.

Рис. 5.8:

## 5.4 Когерентные состояния гармонического осциллятора

Когерентные состояния – это состояния, для которых

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \quad (5.188)$$

выполнено в каждый момент времени. Рассмотрим такие состояния в потенциале гармонического осциллятора Ур. (5.72).

Замечание: когерентные состояния можно определить для любой пары некоммутирующих операторов. Мы рассматриваем только состояния когерентные для операторов  $\hat{x}$  и  $\hat{p}$ .

Важным свойством спектра гармонического осциллятора является то, что уровни энергии эквидистантные

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.189)$$

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega, \quad \forall n. \quad (5.190)$$

Мы вводили оператор уничтожения как

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad (5.191)$$

тогда гамильтониан системы можно было представить как

$$\hat{H} = \omega\hbar \left( \hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.192)$$

Рассмотрим, как выглядит оператор уничтожения ( $\hat{a}$ ) в представлении Гейзенберга. Собственная функция Гамильтониана в представлении Шрёдингера может быть записана в виде (см. Ур. (3.427))

$$|\psi_{n,S}(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |\psi_{n,S}(0)\rangle. \quad (5.193)$$

Рассмотрим матричные элементы оператора уничтожения ( $\hat{a}$ ). Рассмотрим все ненулевые матричные элементы. Так как скалярное произведение не зависит от представления, мы можем записать

$$\langle \psi_{n-1,H} | \hat{a}_H(t) | \psi_{n,H} \rangle = \langle \psi_{n-1,S}(t) | \hat{a}_S | \psi_{n,S}(t) \rangle \quad (5.194)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n-1})t} \langle \psi_{n-1,S}(0) | \hat{a}_S | \psi_{n,S}(0) \rangle \quad (5.195)$$

$$= e^{-i\omega t} \langle \psi_{n-1,S}(0) | \hat{a}_S | \psi_{n,S}(0) \rangle \quad (5.196)$$

$$= \langle \psi_{n-1,H} | e^{-i\omega t} \hat{a}_S | \psi_{n,H} \rangle. \quad (5.197)$$

$$|\psi_{n,\text{H}}\rangle = |\psi_{n,\text{S}}(0)\rangle. \quad (5.198)$$

Мы получаем, что для всех ненулевых матричных элементов оператора уничтожения имеет место равенство

$$\langle\psi_{n-1,\text{H}}|\hat{a}_{\text{H}}(t)|\psi_{n,\text{H}}\rangle = \langle\psi_{n-1,\text{H}}|e^{-i\omega t}\hat{a}_{\text{S}}|\psi_{n,\text{H}}\rangle. \quad (5.199)$$

Таким образом, мы получаем

$$\hat{a}_{\text{H}}(t) = e^{-i\omega t}\hat{a}_{\text{S}} \quad (5.200)$$

Оператор уничтожения является неэрмитовым оператором. Рассмотрим его собственные значения и собственные функции

$$\hat{a}|\psi_z\rangle = z|\psi_z\rangle. \quad (5.201)$$

Заметим, что оператор  $\hat{a}$  можно представить в виде

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{d}{d\xi}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi), \quad (5.202)$$

$$\hat{p}_\xi = -i\frac{d}{d\xi}. \quad (5.203)$$

Представим собственное число  $z$  таким же образом

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_0 + ip_{\xi,0}), \quad \xi_0, p_{\xi,0} \in \mathbb{R}. \quad (5.204)$$

Рассмотрим собственную функцию оператора  $\hat{a}$  с собственным числом  $z$

$$\hat{a}|\psi_z\rangle = z|\psi_z\rangle \quad (5.205)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi)|\psi_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_0 + ip_{\xi,0})|\psi_z\rangle \quad (5.206)$$

$$\left[(\hat{\xi} - \xi_0) + i(\hat{p}_\xi - p_{\xi,0})\right]|\psi_z\rangle = 0. \quad (5.207)$$

Такое дифференциальное уравнение мы уже рассматривали (см. Ур. (3.544))

$$\psi_z(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp\left\{ip_{\xi,0}\xi - \frac{(\xi - \xi_0)^2}{2}\right\} \quad (5.208)$$

$$\psi_z(\xi, 0) = \psi_z(\xi). \quad (5.209)$$

$$|\psi_z(t)\rangle = \hat{S}(t, 0)|\psi_z(0)\rangle, \quad (5.210)$$

$$\hat{a}|\psi_z(0)\rangle = z|\psi_z(0)\rangle, \quad (5.211)$$

$$\hat{S}(t, 0)\hat{a}|\psi_z(0)\rangle = \hat{S}(t, 0)z|\psi_z(0)\rangle = z|\psi_z(t)\rangle. \quad (5.212)$$

$$\hat{a}_H(t) = \hat{S}^{-1}(t, 0)\hat{a}\hat{S}(t, 0) = e^{-i\omega t}\hat{a} \quad (5.213)$$

$$\hat{a}_H(-t) = \hat{S}^{-1}(-t, 0)\hat{a}\hat{S}(-t, 0) = \hat{S}(t, 0)\hat{a}\hat{S}^{-1}(t, 0) = e^{i\omega t}\hat{a} \quad (5.214)$$

$$\hat{S}(t, 0)\hat{a}|\psi_z(0)\rangle = \hat{S}(t, 0)\hat{a}\hat{S}^{-1}(t, 0) \cdot \hat{S}(t, 0)|\psi_z(0)\rangle \quad (5.215)$$

$$= \hat{a}_H(-t)|\psi_z(t)\rangle = e^{i\omega t}\hat{a}|\psi_z(t)\rangle = z|\psi_z(t)\rangle. \quad (5.216)$$

$$e^{i\omega t}\hat{a}|\psi_z(t)\rangle = z|\psi_z(t)\rangle, \quad (5.217)$$

$$\hat{a}|\psi_z(t)\rangle = e^{-i\omega t}z|\psi_z(t)\rangle. \quad (5.218)$$

Мы показали, что  $|\psi_z(t)\rangle$ , как и функция  $|\psi_z(0)\rangle$ , является собственной функцией оператора  $\hat{a}$ , но с другим собственным числом  $e^{-i\omega t}z$ .

$$z(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_0 + ip_{\xi,0}), \quad (5.219)$$

$$z(t) = e^{-i\omega t}\frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_0 + ip_{\xi,0}) \quad (5.220)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi_0 \cos(\omega t) + p_{\xi,0} \sin(\omega t) + ip_{\xi,0} \cos(\omega t) - i\xi_0 \sin(\omega t)) \quad (5.221)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi(t) + ip_{\xi}(t)), \quad (5.222)$$

$$\xi(t) = \xi_0 \cos(\omega t) + p_{\xi,0} \sin(\omega t), \quad (5.223)$$

$$p_{\xi}(t) = p_{\xi,0} \cos(\omega t) - \xi_0 \sin(\omega t). \quad (5.224)$$

$$\psi_z(\xi, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp \left\{ ip_{\xi}(t)\xi - \frac{(\xi - \xi(t))^2}{2} \right\}. \quad (5.225)$$

Согласно Ур. (5.80), (5.147) переход от функции  $\psi_z(\xi, t)$  имеет вид

$$\Psi_z(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\psi_z\left(\frac{x}{\alpha}, t\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (5.226)$$

$$\Psi_z(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp \left\{ ip_\xi(t) \frac{x}{\alpha} - \frac{(\frac{x}{\alpha} - \xi(t))^2}{2} \right\} \quad (5.227)$$

$$= \frac{1}{(\alpha^2 \pi)^{1/4}} \exp \left\{ \frac{ip_x(t)x}{\hbar} - \frac{(x - x(t))^2}{2\alpha^2} \right\}, \quad (5.228)$$

где

$$x(t) = \alpha \xi(t), \quad (5.229)$$

$$p_x(t) = \frac{\hbar}{\alpha} p_\xi(t) = \sqrt{m\hbar\omega} p_\xi(t), \quad (5.230)$$

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t) + \frac{p_{x,0}}{m\omega} \sin(\omega t), \quad (5.231)$$

$$p_x(t) = p_{x,0} \cos(\omega t) - x_0 m\omega \sin(\omega t). \quad (5.232)$$

Эти уравнения надо сравнить с Ур (3.484), (3.485).

Действительно, связь безразмерных  $\xi$  и безразмерных  $p_\xi$  с изначальными координатами и импульсами имеет вид

$$x = \alpha \xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \xi, \quad (5.233)$$

$$p_x = \frac{\hbar}{\alpha} p_\xi = \sqrt{m\hbar\omega} p_\xi. \quad (5.234)$$

Мы можем записать

$$\frac{\hbar}{\alpha} p_\xi(t) = \frac{\hbar}{\alpha} p_{\xi,0} \cos(\omega t) - \frac{\hbar}{\alpha} \xi_0 \sin(\omega t), \quad (5.235)$$

$$p_x(t) = p_{x,0} \cos(\omega t) - \frac{\hbar}{\alpha} \frac{x_0}{\alpha} \sin(\omega t) \quad (5.236)$$

$$= p_{x,0} \cos(\omega t) - x_0 m\omega \sin(\omega t). \quad (5.237)$$

$$\alpha \xi(t) = \alpha \xi_0 \cos(\omega t) + \alpha p_{\xi,0} \sin(\omega t), \quad (5.238)$$

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t) + \alpha p_{\xi,0} \sin(\omega t) \quad (5.239)$$

$$= x_0 \cos(\omega t) + \alpha \frac{\alpha}{\hbar} p_{x,0} \sin(\omega t) \quad (5.240)$$

$$= x_0 \cos(\omega t) + \frac{p_{x,0}}{m\omega} \sin(\omega t). \quad (5.241)$$

Волновая функция (5.228) описывает когерентное состояние, для которого

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2} \quad (5.242)$$

в любой момент времени. Когерентные состояния в отличие от других состояний не расплываются со временем. Такие состояния существуют в потенциале гармонического осциллятора Ур. (5.72). В когерентных состояниях энергия не имеет определённого значения.

# Глава 6

## Движение в центральном поле

### 6.1 Оператор орбитального момента

Оператор импульса имеет вид

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \quad (6.1)$$

Физической величине, орбитальному моменту, отвечает оператор

$$[\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}] = \hbar\hat{\mathbf{l}}, \quad (6.2)$$

где мы ввели безразмерный оператор  $\hat{\mathbf{l}}$ . Оператор  $\hat{\mathbf{l}}$  будем называть оператором орбитального момента.

Компоненты оператора орбитального момента, соответственно, равны

$$\hbar\hat{l}_x = \hat{r}_y\hat{p}_z - \hat{r}_z\hat{p}_y, \quad (6.3)$$

$$\hbar\hat{l}_y = \hat{r}_z\hat{p}_x - \hat{r}_x\hat{p}_z, \quad (6.4)$$

$$\hbar\hat{l}_z = \hat{r}_x\hat{p}_y - \hat{r}_y\hat{p}_x \quad (6.5)$$

или

$$\hat{l}_x = -i \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (6.6)$$

$$\hat{l}_y = -i \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (6.7)$$

$$\hat{l}_z = -i \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (6.8)$$

Удобно ввести соответствие

$$(x, y, z) = (r_x, r_y, r_z) = (r_1, r_2, r_3), \quad (6.9)$$

$$(x, y, z) = (1, 2, 3), \quad (6.10)$$

тогда компоненты оператора орбитального момента записываются как

$$\hbar \hat{l}_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k, \quad (6.11)$$

где  $\epsilon_{ijk}$  – единичный антисимметричный тензор (символ Леви-Чивита)

$$\epsilon_{123} = \epsilon_{231} = \epsilon_{312} = 1, \quad (6.12)$$

$$\epsilon_{213} = \epsilon_{321} = \epsilon_{132} = -1 \quad (6.13)$$

$$\epsilon_{iij} = 0. \quad (6.14)$$

Рассмотрим различные коммутаторы

$$[\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{r}_j] = -i\hbar \delta_{ij}. \quad (6.15)$$

Покажем, что следующие коммутаторы имеют такой вид

$$[\hat{r}_i, \hat{l}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{r}_k, \quad (6.16)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{l}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k, \quad (6.17)$$

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{l}_k. \quad (6.18)$$

$$[\hat{r}_i, \hat{l}_j] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} [\hat{r}_i, \hat{r}_k \hat{p}_l] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} (\hat{r}_i \hat{r}_k \hat{p}_l - \hat{r}_k \hat{p}_l \hat{r}_i) = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} \hat{r}_k [\hat{r}_i, \hat{p}_l] \quad (6.19)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} \hat{r}_k i\hbar \delta_{il} = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{jki} \hat{r}_k = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{r}_k. \quad (6.20)$$

$$[\hat{p}_i, \hat{l}_j] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} [\hat{p}_i, \hat{r}_k \hat{p}_l] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} (\hat{p}_i \hat{r}_k \hat{p}_l - \hat{r}_k \hat{p}_l \hat{p}_i) = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} [\hat{p}_i, \hat{r}_k] \hat{p}_l \quad (6.21)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{jkl} (-i\hbar) \delta_{ik} \hat{p}_l = -i \sum_{l=1}^3 \epsilon_{jil} \hat{p}_l = i \sum_{l=1}^3 \epsilon_{ijl} \hat{p}_l. \quad (6.22)$$



Представляя первый оператор орбитального момента в виде (6.11), запишем

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{ikl} [\hat{r}_k \hat{p}_l, \hat{l}_j] = \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{ikl} (\hat{r}_k \hat{p}_l \hat{l}_j - \hat{l}_j \hat{r}_k \hat{p}_l) \quad (6.23)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{ikl} \left( \hat{r}_k \hat{l}_j \hat{p}_l + i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{ljm} \hat{r}_k \hat{p}_m - \hat{l}_j \hat{r}_k \hat{p}_l \right) \quad (6.24)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{ikl} \left( [\hat{r}_k, \hat{l}_j] \hat{p}_l + i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{ljm} \hat{r}_k \hat{p}_m \right) \quad (6.25)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_{k,l=1}^3 \epsilon_{ikl} \left( i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{kjm} \hat{r}_m \hat{p}_l + i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{ljm} \hat{r}_k \hat{p}_m \right) \quad (6.26)$$

$$= \frac{1}{\hbar} i \sum_{k,l,m=1}^3 (\epsilon_{ikl} \epsilon_{kjm} \hat{r}_m \hat{p}_l + \epsilon_{ikl} \epsilon_{ljm} \hat{r}_k \hat{p}_m).$$

В первом члене мы сделаем замену  $(k, l, m) \rightarrow (k', j', i')$ , во втором члене мы заменим  $(k, l, m) \rightarrow (i', k', j')$

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = \frac{1}{\hbar} i \sum_{k',i',j'=1}^3 (\epsilon_{ik'j'} \epsilon_{k'j'i'} + \epsilon_{ii'k'} \epsilon_{k'j'j'}) \hat{r}_{i'} \hat{p}_{j'} \quad (6.27)$$

$$= \frac{1}{\hbar} i \sum_{k',i',j'=1}^3 (\epsilon_{ij'k'} \epsilon_{i'jk'} + \epsilon_{ii'k'} \epsilon_{jj'k'}) \hat{r}_{i'} \hat{p}_{j'} \quad (6.28)$$

$$= \frac{1}{\hbar} i \sum_{i',j'=1}^3 (\delta_{ii'} \delta_{j'j} - \delta_{ij'} \delta_{j'i'} + \delta_{ij'} \delta_{i'j} - \delta_{ij'} \delta_{i'j}) \hat{r}_{i'} \hat{p}_{j'} \quad (6.29)$$

$$= \frac{1}{\hbar} i \sum_{i',j'=1}^3 (\delta_{ii'} \delta_{j'j} - \delta_{ij'} \delta_{i'j}) \hat{r}_{i'} \hat{p}_{j'} \quad (6.30)$$

$$= \frac{1}{\hbar} i \sum_{k,i',j'=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{i'j'k} \hat{r}_{i'} \hat{p}_{j'} \quad (6.31)$$

$$= i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{l}_k. \quad (6.32)$$

Здесь использовалось тождество

$$\sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \epsilon_{i'j'k} = \delta_{ii'} \delta_{jj'} - \delta_{ij'} \delta_{j'i'}. \quad (6.33)$$

Согласно Ур. (6.18) различные проекции оператора углового момента не коммутируют, следовательно, не могут быть измерены одновременно.

$$\hbar^2[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hbar^2(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x) \quad (6.34)$$

$$= (\hat{r}_y\hat{p}_z - \hat{r}_z\hat{p}_y)(\hat{r}_z\hat{p}_x - \hat{r}_x\hat{p}_z) - (\hat{r}_z\hat{p}_x - \hat{r}_x\hat{p}_z)(\hat{r}_y\hat{p}_z - \hat{r}_z\hat{p}_y) \quad (6.35)$$

$$= \hat{r}_y\hat{p}_z\hat{r}_z\hat{p}_x - \hat{r}_y\hat{p}_z\hat{r}_x\hat{p}_z - \hat{r}_z\hat{p}_y\hat{r}_z\hat{p}_x + \hat{r}_z\hat{p}_y\hat{r}_x\hat{p}_z \quad (6.36)$$

$$- \hat{r}_z\hat{p}_x\hat{r}_y\hat{p}_z + \hat{r}_z\hat{p}_x\hat{r}_z\hat{p}_y + \hat{r}_x\hat{p}_z\hat{r}_y\hat{p}_z - \hat{r}_x\hat{p}_z\hat{r}_z\hat{p}_y \quad (6.37)$$

$$= \hat{r}_y\hat{p}_z\hat{r}_z\hat{p}_x - \hat{r}_z\hat{p}_x\hat{r}_y\hat{p}_z + \hat{r}_z\hat{p}_y\hat{r}_x\hat{p}_z - \hat{r}_x\hat{p}_z\hat{r}_z\hat{p}_y \quad (6.38)$$

$$= \hat{r}_y(-i\hbar + \hat{r}_z\hat{p}_z)\hat{p}_x - \hat{r}_z\hat{p}_x\hat{r}_y\hat{p}_z + \hat{r}_z\hat{p}_y\hat{r}_x\hat{p}_z - \hat{r}_x(-i\hbar + \hat{r}_z\hat{p}_z)\hat{p}_y \quad (6.39)$$

$$= i\hbar(\hat{r}_x\hat{p}_y - \hat{r}_y\hat{p}_x) = i\hbar^2\hat{l}_z. \quad (6.40)$$

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hat{l}_z, \quad (6.41)$$

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hat{l}_x, \quad (6.42)$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hat{l}_y. \quad (6.43)$$

### 6.1.1 Операторы сдвига и поворота

Рассмотрим оператор сдвига

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a}), \quad (6.44)$$

где  $\delta\mathbf{a}$  – малое изменение вектора  $\mathbf{r}$ . С точностью до членов порядка  $\delta\mathbf{a}^2$  функция  $\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a})$  может быть записана как

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{a} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\mathbf{a}^2) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\mathbf{a}^2). \quad (6.45)$$

Здесь градиент выражен через оператор импульса. Для конечного сдвига ( $\mathbf{a}$ ) необходимо учитывать все члены ряда Тейлора, что даёт

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mathbf{a}\nabla)^n}{n!}\psi(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{a}\nabla)\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}\right)\psi(\mathbf{r}). \quad (6.46)$$

Равенство (6.46) устанавливает связь оператора сдвига или трансляции ( $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ ) и оператора импульса

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}\right)\psi(\mathbf{r}). \quad (6.47)$$

Рассмотрим поворот на бесконечно малый угол  $\delta\boldsymbol{\alpha}$  (поворот на угол  $\delta\alpha$  вокруг оси, задаваемой вектором  $\delta\boldsymbol{\alpha}$ ). [*В изначальной версии конспекта угол поворота обозначался как  $\delta\varphi$  и затем  $\varphi$ .*] Это соответствует изменению вектора  $\mathbf{r}$  на величину

$$\delta\mathbf{a} = [\delta\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}] + O(\delta\alpha^2). \quad (6.48)$$

Используя Ур. (6.45), можем записать

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{a}) &= \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar}[\delta\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{r}]\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\alpha^2) \\ &= \psi(\mathbf{r}) + \frac{i}{\hbar}\delta\boldsymbol{\alpha} \cdot [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\alpha^2) \end{aligned} \quad (6.49)$$

$$= \psi(\mathbf{r}) + i\delta\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{l}}\psi(\mathbf{r}) + O(\delta\alpha^2). \quad (6.50)$$

Без доказательства: оператор поворота на конечный угол  $\boldsymbol{\alpha}$  вокруг оси, задаваемой вектором  $\boldsymbol{\alpha}$ , ( $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ ) имеет вид

$$\hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}}\psi(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}) = \exp(i\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{l}})\psi(\mathbf{r}). \quad (6.51)$$

Если гамильтониан коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{p}}$  или  $\hat{\mathbf{l}}$ :

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}] = 0, \quad (6.52)$$

то функции  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r})$  или  $\psi(\mathbf{r})$  и  $\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}}\psi(\mathbf{r})$ , соответственно, описывают одно и то же состояние системы и удовлетворяют одному и тому же уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H}\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = E\tilde{\psi}(\mathbf{r}). \quad (6.53)$$

Действительно, рассмотрим

$$\hat{H}\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{H}\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \hat{T}_{\mathbf{a}}\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = E\tilde{\psi}(\mathbf{r}), \quad (6.54)$$

$$\hat{H}\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \hat{H}\hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}}\psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}}\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}}\psi(\mathbf{r}) = E\tilde{\psi}(\mathbf{r}). \quad (6.55)$$

Следовательно, инвариантность системы относительно сдвига или поворота определяется тем, коммутирует ли соответствующий оператор с гамильтонианом. Используя известное выражение для производной оператора (см. Ур. (3.249))

$$\frac{d}{dt}\hat{A} = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}], \quad (6.56)$$

можно утверждать, что сохранение проекции импульса (или проекции момента импульса) на заданную ось определяется инвариантностью системы к сдвигу (или вращению вокруг этой оси), соответственно. Этот результат получался и в классической механике.

## 6.1.2 Инверсия

Рассмотрим оператор инверсии

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}). \quad (6.57)$$

В сферических координатах инверсия выглядит как

$$\hat{P}\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \pi - \theta, \pi + \varphi). \quad (6.58)$$

Для произвольной функции  $\psi(\mathbf{r})$  можно записать

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{p}}\psi(-\mathbf{r}) = -\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial(-\mathbf{r})}\psi(-\mathbf{r})\right) = -\hat{P}\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}). \quad (6.59)$$

Следовательно, оператор импульса есть полярный вектор.

Также для произвольной функции  $\psi(\mathbf{r})$  можно записать

$$\hat{\mathbf{l}}\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}]\psi(-\mathbf{r}) = [(-\hat{\mathbf{r}}) \times (-\hat{\mathbf{p}})]\psi(-\mathbf{r}) = \hat{P}\hat{\mathbf{l}}\psi(\mathbf{r}). \quad (6.60)$$

Следовательно, оператор орбитального момента есть аксиальный вектор или псевдовектор.

## 6.2 Оператор орбитального момента в сферических координатах

Сферические координаты связаны с декартовыми координатами соотношениями

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad (6.61)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad (6.62)$$

$$z = r \cos \theta. \quad (6.63)$$

Рассмотрим оператор

$$\begin{aligned} -i\frac{\partial}{\partial\varphi} &= -i\left(\frac{\partial x}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial z}\right) \\ &= -i\left(-r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y}\right) \end{aligned} \quad (6.64)$$

$$= -i\left(-y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y}\right) = \hat{l}_3 = \hat{l}_z. \quad (6.65)$$

В последнем равенстве использовалось Ур. (6.8).

Таким образом, оператор  $\hat{l}_z$  в сферических координатах имеет вид

$$\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (6.66)$$

Найдём спектр этого оператора

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_m(\varphi) = m \psi_m(\varphi) \quad (6.67)$$

$$\psi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}. \quad (6.68)$$

Из условия

$$\psi_m(\varphi) = \psi_m(\varphi + 2\pi) \quad (6.69)$$

$$e^{im\varphi} = e^{im\varphi + im2\pi}, \quad \forall \varphi \quad (6.70)$$

получается, что собственные числа  $m$  должны быть целыми числами ( $m \in \mathbb{Z}$ ). Спектр оператора  $\hat{l}_z$  чисто дискретный. Собственные вектора образуют ортонормированную систему

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{m'}^*(\varphi) \psi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} = \delta_{mm'}. \quad (6.71)$$

Здесь переменная  $\varphi$  меняется от 0 до  $2\pi$ .

Итак, спектр оператора  $\hat{l}_z$  – все целые числа (от минус бесконечности до плюс бесконечности), собственная функция имеет вид Ур. (6.68).

Оператор квадрата орбитального момента имеет вид (см. Ур. (3.409))

$$\hat{l}^2 = \hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (6.72)$$

$$= - \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (6.73)$$

Оператор Лапласа связан с оператором квадрата орбитального момента как

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{l}^2. \quad (6.74)$$

Заметим, что операторы  $\hat{l}^2$  и  $\hat{l}_z$  коммутируют

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0. \quad (6.75)$$

Это значит, что у них есть общий базис (см. параграф 2.15).

Собственными функциями операторов  $\hat{l}^2$  и  $\hat{l}_z$  являются сферические функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (spherical harmonics)

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (6.76)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = mY_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = -l, \dots, l. \quad (6.77)$$

Сферические функции образуют ортонормированную систему

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (6.78)$$

Получим явный вид сферических функций. Собственные функции оператора  $\hat{l}_z$  имеют вид Ур. (6.68). Соответственно, функции  $Y_{lm}$  будем искать в виде

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (6.79)$$

где

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad (6.80)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi, \quad (6.81)$$

тогда

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \hat{l}_z \Phi_m(\varphi) = m \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.82)$$

Собственные значения оператора  $\hat{l}^2$  будем искать в виде  $l(l+1)$ :

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.83)$$

$$-\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = l(l+1) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (6.84)$$

$$-\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} m^2 \right) \Theta_{lm}(\theta) = l(l+1) \Theta_{lm}(\theta). \quad (6.85)$$

Запишем это уравнение в таком виде

$$\left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta_{lm}(\theta) = 0. \quad (6.86)$$

Сделаем замену переменных

$$x = \cos \theta, \quad dx = \frac{dx}{d\theta} d\theta = -\sin \theta d\theta, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (6.87)$$

$$P_l^m(x) = \Theta(\theta(x)), \quad (6.88)$$

тогда мы получаем следующее уравнение

$$\left( \frac{d}{dx} \sin^2 \theta \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P_l^m(x) = 0, \quad (6.89)$$

$$\left( \frac{d}{dx} (1-x^2) \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P_l^m(x) = 0. \quad (6.90)$$

Это уравнение имеет ненулевые решения, неособые на  $-1 \leq x \leq 1$ , только если  $l$  и  $m$  – целые числа с  $0 \leq m \leq l$  или с тривиально эквивалентными отрицательными значениями  $m$ . Несингулярными решениями являются присоединённые полиномы Лежандра (associated Legendre polynomials)

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad m \geq 0, \quad (6.91)$$

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x), \quad m \geq 0. \quad (6.92)$$

Заметим, что

$$P_l^m(x) = 0, \quad \text{если } |m| > l, \quad (6.93)$$

$$P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x). \quad (6.94)$$

Таким образом, чётность присоединённого полинома Лежандра  $P_l^m(x)$  определяется  $l+m$ .

Определённые таким образом присоединённые полиномы Лежандра нормируются как

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_l^m(x) = \delta_{ll'} \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!}. \quad (6.95)$$

Таким образом, сферические функции можно представить в виде (см. [2] стр. 118, § 5.2, Ур. (1), (3))

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta), \quad m = -l, \dots, l. \quad (6.96)$$

Так определённые сферические функции нормированы условием (6.78).

$$P_0^0(x) = 1, \quad (6.97)$$

$$P_1^1(x) = -(1-x^2)^{1/2} \quad (6.98)$$

$$P_1^0(x) = x, \quad (6.99)$$

$$P_1^{-1}(x) = \frac{1}{2}(1-x^2)^{1/2}, \quad (6.100)$$

$$P_2^2(x) = 3(1-x^2), \quad (6.101)$$

$$P_2^1(x) = -3x(1-x^2)^{1/2}, \quad (6.102)$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1), \quad (6.103)$$

$$P_2^{-1}(x) = \frac{1}{2}x(1-x^2)^{1/2} \quad (6.104)$$

$$P_2^{-2}(x) = \frac{1}{8}(1-x^2). \quad (6.105)$$

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad (6.106)$$

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}, \quad (6.107)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (6.108)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}, \quad (6.109)$$

$$Y_{2,2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}, \quad (6.110)$$

$$Y_{2,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{i\varphi}, \quad (6.111)$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (6.112)$$

$$Y_{2,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{-i\varphi}, \quad (6.113)$$

$$Y_{2,-2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}. \quad (6.114)$$

Это определение шаровых функций совпадает с определением в [2] (см. стр. 135, § 5.13, Ур. (1-3)).



l:		$P_\ell^m(\cos\theta) \cos(m\varphi)$	$P_\ell^{ m }(\cos\theta) \sin( m \varphi)$											
0	<b>s</b>													
1	<b>p</b>													
2	<b>d</b>													
3	<b>f</b>													
4	<b>g</b>													
5	<b>h</b>													
6	<b>i</b>													
m:		6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6

Рис. 6.1:

С учётом Ур. (6.92) и (6.96) мы получаем

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi). \quad (6.115)$$

С учётом Ур. (6.94) и (6.96) мы получаем

$$\hat{P}Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.116)$$

Таким образом, чётность сферической функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  определяется  $l$ .

Сферические функции образуют полную систему функций, зависящих от  $\theta$  и  $\varphi$ :  $0 \leq \theta \leq \pi$  и  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Функции  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  образуют общий базис для операторов  $\hat{l}^2$  и  $\hat{l}_z$ :

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.117)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = -l, \dots, l, \quad (6.118)$$

где  $l, m$  – целые числа. Спектры операторов  $\hat{l}^2$  и  $\hat{l}_z$  чисто дискретные. Величину  $l$  или  $\hbar l$  называют орбитальным моментом (это скаляр), каждое значение  $l$  оказывается  $(2l + 1)$ -кратно вырожденным. Величину  $m$  или  $\hbar m$  называют проекцией орбитального момента на ось  $z$  или магнитным квантовым числом.

Чётность функций  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  определяется величиной  $l$  (см. Ур. (6.116)).

Угловую зависимость произвольную функции  $\psi(\mathbf{r})$  можно представить в виде разложения по полному набору сферических функций

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.119)$$

Замечание: размерной физической величине – орбитальному моменту – отвечает оператор  $\hbar \hat{l}$ . Соответственно, когда мы говорим, что орбитальный момент равен  $l$ , мы имеем в виду  $l\hbar$ .

### 6.3 Оператор момента

Оператор  $\hat{j}$  называют оператором момента или моментом, если он имеет три компоненты

$$\hat{j} = \begin{pmatrix} \hat{j}_1 \\ \hat{j}_2 \\ \hat{j}_3 \end{pmatrix},$$

каждая из которых является ненулевым эрмитовским оператором

$$\hat{j}_i^+ = \hat{j}_i, \quad i = 1, 2, 3,$$

и для них выполнены соотношения

$$[\hat{j}_i, \hat{j}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{j}_k, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (6.120)$$

Равенства Ур. (6.120) можно записать в векторной форме

$$[\hat{j} \times \hat{j}] = i \hat{j}. \quad (6.121)$$

Отметим, что, согласно Ур. (6.18), оператор орбитального момента  $\hat{l}$  является оператором момента.

Введём оператор квадрата момента

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2. \quad (6.122)$$

Рассмотрим коммутатор

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_i] &= \sum_j [\hat{j}_j^2, \hat{j}_i] = \sum_j (\hat{j}_j \hat{j}_j \hat{j}_i - \hat{j}_j \hat{j}_i \hat{j}_j + \hat{j}_j \hat{j}_i \hat{j}_j - \hat{j}_i \hat{j}_j \hat{j}_j) \\ &= \sum_j (\hat{j}_j [\hat{j}_j, \hat{j}_i] + [\hat{j}_j \hat{j}_i] \hat{j}_j) = i \sum_{jk} \epsilon_{jik} (\hat{j}_j \hat{j}_k + \hat{j}_k \hat{j}_j) = 0. \end{aligned} \quad (6.123)$$

Из Ур. (6.123) следует, что квадрат момента может быть измерен одновременно с любой проекцией момента.

Введём повышающий ( $\hat{j}_+$ ) и понижающий ( $\hat{j}_-$ ) операторы

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_1 + i \hat{j}_2, \quad (6.124)$$

$$\hat{j}_- = \hat{j}_1 - i \hat{j}_2. \quad (6.125)$$

Рассмотрим коммутаторы

$$[\hat{j}_3, \hat{j}_+] = [\hat{j}_3, \hat{j}_1] + i [\hat{j}_3, \hat{j}_2] = i \hat{j}_2 + \hat{j}_1 = \hat{j}_+, \quad (6.126)$$

$$[\hat{j}_3, \hat{j}_-] = [\hat{j}_3, \hat{j}_1] - i [\hat{j}_3, \hat{j}_2] = i \hat{j}_2 - \hat{j}_1 = -\hat{j}_-, \quad (6.127)$$

$$[\hat{j}_3, \hat{j}_\pm] = \pm \hat{j}_\pm. \quad (6.128)$$

и выражения

$$\hat{j}_+ \hat{j}_- = (\hat{j}_1 + i \hat{j}_2)(\hat{j}_1 - i \hat{j}_2) = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + i \hat{j}_2 \hat{j}_1 - i \hat{j}_1 \hat{j}_2 \quad (6.129)$$

$$= \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 - i [\hat{j}_1, \hat{j}_2] = \hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 + \hat{j}_3, \quad (6.130)$$

$$\hat{j}_- \hat{j}_+ = (\hat{j}_1 - i \hat{j}_2)(\hat{j}_1 + i \hat{j}_2) = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 - i \hat{j}_2 \hat{j}_1 + i \hat{j}_1 \hat{j}_2 \quad (6.131)$$

$$= \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + i [\hat{j}_1, \hat{j}_2] = \hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 - \hat{j}_3. \quad (6.132)$$

Исследуем спектр оператора момента. Введём собственные функции операторов  $\hat{j}^2$  и  $\hat{j}_3$

$$\hat{j}^2 |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle \quad (6.133)$$

$$\hat{j}_3 |\mu\rangle = \mu |\mu\rangle. \quad (6.134)$$

Действия понижающего и повышающего оператора на собственный вектор  $|\mu\rangle$  можно представить в виде

$$\hat{j}_3 \hat{j}_+ |\mu\rangle = \hat{j}_+ \hat{j}_3 |\mu\rangle + \hat{j}_+ |\mu\rangle = (\mu + 1) \hat{j}_+ |\mu\rangle, \quad (6.135)$$

$$\hat{j}_3 \hat{j}_- |\mu\rangle = \hat{j}_- \hat{j}_3 |\mu\rangle - \hat{j}_- |\mu\rangle = (\mu - 1) \hat{j}_- |\mu\rangle, \quad (6.136)$$

$$\hat{j}_3 \hat{j}_\pm |\mu\rangle = (\mu \pm 1) \hat{j}_\pm |\mu\rangle. \quad (6.137)$$

Таким образом, если  $\hat{j}_\pm |\mu\rangle \neq 0$ , тогда  $\hat{j}_\pm |\mu\rangle$  является собственным вектором оператора  $\hat{j}_3$  с собственным значением  $(\mu \pm 1)$ , соответственно.

Операторы  $\hat{j}_1, \hat{j}_2, \hat{j}_3, \hat{j}_\pm$  коммутируют с оператором  $\hat{j}^2$  (см. Ур. (6.123)), следовательно, эти операторы не меняют собственное число  $\lambda$ . В частности, ненулевой вектор  $\hat{j}_\pm|\lambda\rangle$  является собственным вектором для оператора  $\hat{j}^2$  с собственным значением  $\lambda$

$$\hat{j}^2 \hat{j}_\pm|\lambda\rangle = \hat{j}_\pm \hat{j}^2|\lambda\rangle = \lambda \hat{j}_\pm|\lambda\rangle. \quad (6.138)$$

Рассмотрим вектора  $|\lambda, \mu\rangle$ , которые являются одновременно собственными векторами для операторов  $\hat{j}^2$  и  $\hat{j}_3$ .

$$\hat{j}^2|\lambda, \mu\rangle = \lambda|\lambda, \mu\rangle \quad (6.139)$$

$$\hat{j}_3|\lambda, \mu\rangle = \mu|\lambda, \mu\rangle. \quad (6.140)$$

Будем везде предполагать, что

$$\langle\lambda, \mu|\lambda, \mu\rangle = 1. \quad (6.141)$$

Рассмотрим оператор

$$\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2. \quad (6.142)$$

Это положительно определённый оператор, следовательно,

$$\langle\lambda, \mu|\hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2|\lambda, \mu\rangle = \langle\lambda, \mu|\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2|\lambda, \mu\rangle = \lambda - \mu^2 \geq 0, \quad \forall\lambda, \mu. \quad (6.143)$$

Это устанавливает ограничение на возможные значения  $\mu$  при фиксированном  $\lambda$

$$\mu^2 \leq \lambda. \quad (6.144)$$

Пусть для фиксированного  $\lambda$  минимальное и максимальное значения  $\mu$  есть  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , соответственно. Тогда

$$0 = \langle\lambda, \mu_1|\hat{j}_+\hat{j}_-|\lambda, \mu_1\rangle = \langle\lambda, \mu_1|(\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 + \hat{j}_3)|\lambda, \mu_1\rangle = \lambda - \mu_1^2 + \mu_1, \quad (6.145)$$

$$0 = \langle\lambda, \mu_2|\hat{j}_-\hat{j}_+|\lambda, \mu_2\rangle = \langle\lambda, \mu_2|(\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 - \hat{j}_3)|\lambda, \mu_2\rangle = \lambda - \mu_2^2 - \mu_2. \quad (6.146)$$

Возьмём разность Ур. (6.145) и Ур. (6.146)

$$0 = \mu_2^2 - \mu_1^2 + \mu_2 + \mu_1 = (\mu_2 + \mu_1)(\mu_2 - \mu_1 + 1). \quad (6.147)$$

Так как  $\mu_2 \geq \mu_1$ , то

$$\mu_2 - \mu_1 + 1 \geq 1, \quad \mu_2 + \mu_1 = 0. \quad (6.148)$$

Обозначим максимальное и минимальное собственное значение оператора  $\hat{j}_3$  при фиксированном  $\lambda$  как

$$\mu_2 = j, \quad \mu_1 = -j. \quad (6.149)$$

Тогда, согласно Ур. (6.145) или Ур. (6.146), собственное значение оператора  $\hat{j}^2$  равняется

$$\lambda = j(j+1). \quad (6.150)$$

Рассмотрим многократное действие операторов  $\hat{j}_{\pm}$  на вектор  $|\lambda, \mu\rangle$ . Подействуем повышающим оператором ( $\hat{j}_+$ )  $k$  раз, так чтобы

$$\hat{j}_+^k |\lambda, \mu\rangle = C |\lambda, m_2\rangle \neq 0, \quad m_2 = \mu + k, \quad \hat{j}_+^{k+1} |\lambda, \mu\rangle = C \hat{j}_+ |\lambda, m_2\rangle = 0. \quad (6.151)$$

Следующий матричный элемент должен равняться нулю

$$0 = \langle \lambda, m_2 | \hat{j}_- \hat{j}_+ | \lambda, m_2 \rangle = \langle \lambda, m_2 | (\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 - \hat{j}_3) | \lambda, m_2 \rangle = j(j+1) - m_2^2 - m_2 \quad (6.152)$$

Из Ур. (6.152) следует два возможных значения  $m_2$ :

$$m_2 = j, \quad (6.153)$$

$$m_2 = -j - 1. \quad (6.154)$$

Значение  $m_2 = -j - 1$  противоречит Ур. (6.149) и должно быть отброшено.

Подействуем понижающим оператором ( $\hat{j}_-$ )  $l$  раз, так чтобы

$$\hat{j}_-^l |\lambda, \mu\rangle = C |\lambda, m_1\rangle \neq 0, \quad m_1 = \mu - l, \quad \hat{j}_-^{l+1} |\lambda, \mu\rangle = C \hat{j}_- |\lambda, m_1\rangle = 0 \quad (6.155)$$

Следующий матричный элемент должен равняться нулю

$$0 = \langle \lambda, m_1 | \hat{j}_+ \hat{j}_- | \lambda, m_1 \rangle = \langle \lambda, m_1 | (\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 + \hat{j}_3) | \lambda, m_1 \rangle = j(j+1) - m_1^2 + m_1 \quad (6.156)$$

Из Ур. (6.156) следует два возможных значения  $m_1$ :

$$m_1 = -j \quad (6.157)$$

$$m_1 = j + 1 \quad (6.158)$$

Значение  $m_1 = j + 1$  противоречит Ур. (6.149) и должно быть отброшено.

Рассмотрим разность возможных значений  $m_2$  и  $m_1$

$$m_2 - m_1 = k + l = 2j. \quad (6.159)$$

Таким образом,  $j$  и  $\mu$  – целые или полуцелые числа. Положим  $\lambda = j(j+1)$ ,  $\mu = m$ , тогда Ур. (6.139), (6.140) примут вид

$$|\lambda, \mu\rangle = |j(j+1), m\rangle \rightarrow |jm\rangle \quad (6.160)$$

$$\hat{j}^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle \quad (6.161)$$

$$\hat{j}_3 |jm\rangle = m |jm\rangle, \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (6.162)$$

Собственные значения оператора  $\hat{j}^2$   $n$ -кратно вырождены, где

$$n = 2j + 1. \quad (6.163)$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle j, m | \hat{j}_- \hat{j}_+ | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{j}_- \hat{E} \hat{j}_+ | j, m \rangle \quad (6.164)$$

$$= \sum_{j'} \sum_{m'=-j'}^{j'} \langle j, m | \hat{j}_- | j', m' \rangle \langle j', m' | \hat{j}_+ | j, m \rangle \quad (6.165)$$

$$= \sum_{m'=-j}^j \langle j, m | \hat{j}_- | j, m' \rangle \langle j, m' | \hat{j}_+ | j, m \rangle \quad (6.166)$$

$$= \langle j, m | \hat{j}_- | j, m + 1 \rangle \langle j, m + 1 | \hat{j}_+ | j, m \rangle \quad (6.167)$$

$$= |\langle j, m + 1 | \hat{j}_+ | j, m \rangle|^2 = |\langle j, m | \hat{j}_- | j, m + 1 \rangle|^2 \quad (6.168)$$

$$= \langle j, m | (\hat{j}^2 - \hat{j}_3^2 - \hat{j}_3) | j, m \rangle = j(j + 1) - m^2 - m. \quad (6.169)$$

Это определяет действие операторов  $\hat{j}_\pm$  на функцию  $|j, m\rangle$ . Выбор фазового множителя не определён, однако обычно его фиксируют, накладывая соответствующие условия на функции  $|j, m\rangle$  ([2]: Варшалович §5.1 (2), стр. 115)

$$\hat{j}_+ |j, m\rangle = \sqrt{j(j + 1) - m^2 - m} |j, m + 1\rangle, \quad (6.170)$$

$$\hat{j}_- |j, m\rangle = \sqrt{j(j + 1) - m^2 + m} |j, m - 1\rangle, \quad (6.171)$$

$$\hat{j}_\pm |j, m\rangle = \sqrt{j(j + 1) - m^2 \mp m} |j, m \pm 1\rangle. \quad (6.172)$$

Соответственно, ненулевые матричные элементы операторов  $\hat{j}_+$ ,  $\hat{j}_-$ ,  $\hat{j}_3$  имеют вид

$$\langle j, m + 1 | \hat{j}_+ | j, m \rangle = \sqrt{j(j + 1) - m^2 - m}, \quad (6.173)$$

$$\langle j, m - 1 | \hat{j}_- | j, m \rangle = \sqrt{j(j + 1) - m^2 + m}, \quad (6.174)$$

$$\langle j, m | \hat{j}_3 | j, m \rangle = m, \quad (6.175)$$

$$\langle j, m | \hat{j}^2 | j, m \rangle = j(j + 1). \quad (6.176)$$

## 6.4 Орбитальный момент $l = 1$

$$Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{(-x - iy)}{r}, \quad (6.177)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad (6.178)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{(x - iy)}{r}, \quad (6.179)$$

$$\langle Y_{1,m+1} | \hat{l}_+ | Y_{1,m} \rangle = \sqrt{2}, \quad m = 0, -1, \quad (6.180)$$

$$\langle Y_{1,m-1} | \hat{l}_- | Y_{1,m} \rangle = \sqrt{2}, \quad m = 0, 1, \quad (6.181)$$

$$\langle Y_{1,m} | \hat{l}_z | Y_{1,m} \rangle = m, \quad m = 0, \pm 1 \quad (6.182)$$

$$\langle Y_{1,m} | \hat{l}^2 | Y_{1,m'} \rangle = 2\delta_{m,m'}, \quad m = 0, \pm 1. \quad (6.183)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{x}{r}, \quad (6.184)$$

$$Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{iy}{r}. \quad (6.185)$$

$$x = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi)), \quad (6.186)$$

$$y = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} r (Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi)), \quad (6.187)$$

$$z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{1,0}(\theta, \varphi). \quad (6.188)$$

Введём циклические ковариантные орты

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.189)$$

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.190)$$

$$\mathbf{u}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.191)$$

$$(\mathbf{u}_\xi, \mathbf{u}_{\xi'}) = \delta_{\xi, \xi'}. \quad (6.192)$$

$$\mathbf{e}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{u}_{-1} - \mathbf{u}_1), \quad (6.193)$$

$$\mathbf{e}_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(\mathbf{u}_{-1} + \mathbf{u}_1), \quad (6.194)$$

$$\mathbf{e}_z = \mathbf{u}_0. \quad (6.195)$$

$$\mathbf{r} = r_x \mathbf{e}_x + r_y \mathbf{e}_y + r_z \mathbf{e}_z = -r_{-1} \mathbf{u}_1 + r_0 \mathbf{u}_0 - r_1 \mathbf{u}_{-1} = \sum_{\xi=-1}^1 (-1)^\xi r_\xi \mathbf{u}_{-\xi}, \quad (6.196)$$

где  $r_{-1}, r_0, r_1$  – ковариантные циклические координаты.

$$\mathbf{r} = r_x \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{u}_{-1} - \mathbf{u}_1) + r_y \frac{i}{\sqrt{2}} (\mathbf{u}_{-1} + \mathbf{u}_1) + r_z \mathbf{u}_0 \quad (6.197)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} (-r_x - ir_y) \mathbf{u}_{-1} + r_z \mathbf{u}_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} (r_x - ir_y) \mathbf{u}_1. \quad (6.198)$$

$$r_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (-r_x - ir_y) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,1}(\theta, \varphi), \quad (6.199)$$

$$r_0 = r_z = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \varphi), \quad (6.200)$$

$$r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_x - ir_y) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,-1}(\theta, \varphi). \quad (6.201)$$

$$r_\xi = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\xi}(\theta, \varphi), \quad (6.202)$$

$$\mathbf{r} = \sum_{\xi=-1}^1 (-1)^\xi r_\xi \mathbf{u}_{-\xi} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\xi=-1}^1 (-1)^\xi Y_{1,\xi}(\theta, \varphi) \mathbf{u}_{-\xi}. \quad (6.203)$$

Заметим, что  $r_\xi$  являются собственными функциями операторов  $\hat{\mathbf{l}}^2$  и  $\hat{l}_z$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 r_\xi = 1(1+1)r_\xi = 2r_\xi, \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.204)$$

$$\hat{l}_z r_\xi = \xi r_\xi, \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.205)$$

в то время как  $r_i$  ( $i = 1, 2, 3 = x, y, z$ ) не являются собственными функциями оператора  $\hat{l}_z$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 r_i = 2r_i. \quad (6.206)$$

Угловую зависимость произвольную функции  $\psi(\mathbf{r})$  можно представить в виде разложения по полному набору сферических функций

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.207)$$



Функцию с орбитальным моментом  $l = 1$  можно представить в виде

$$\psi_{l=1}(\mathbf{r}) = \sum_{m=-1}^1 c_{1m}(r) Y_{1m}(\theta, \varphi) = \sum_{i=1}^3 d_i(r) r_i. \quad (6.208)$$

В общем случае скалярная функция с орбитальным моментом  $l = 1$  можно представить в виде

$$\psi_{l=1}(\mathbf{r}) = a(r)r_x + b(r)r_y + c(r)r_z, \quad (6.209)$$

$$\hat{l}^2 \psi_{l=1}(\mathbf{r}) = 2\psi_{l=1}(\mathbf{r}), \quad (6.210)$$

где  $a(r)$ ,  $b(r)$ ,  $c(r)$  – функции от  $r$ .

Замечание: утверждение, что любая квадратичная форма

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i,j=1}^3 a_{ij} r_i r_j \quad (6.211)$$

имеет момент  $l = 2$  неверно. Действительно, квадратичная форма

$$\psi(\mathbf{r}) = r_x^2 + r_y^2 + r_z^2 = r^2 \quad (6.212)$$

не зависит от угловых переменных и, соответственно, имеет нулевой орбитальный момент ( $\hat{l}^2 \psi(\mathbf{r}) = 0$ ).

Замечание: размерной физической величине – орбитальному моменту – отвечает оператор  $\hat{h}\hat{l}$ . Соответственно, когда мы говорим, что орбитальный момент равен  $l = 1$ , мы имеем в виду  $l = 1 \cdot \hbar$ .

## 6.5 Вектора. Спин $s = 1$

Выше (см. Ур. (6.51)) мы сказали, что при повороте вектора  $\mathbf{r}$  (аргумента функции  $\psi(\mathbf{r})$ ) на угол  $\boldsymbol{\alpha}$  волновая функция меняется согласно

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{R}_{\boldsymbol{\alpha}} \psi(\mathbf{r}) = e^{i\hat{l}\boldsymbol{\alpha}} \psi(\mathbf{r}), \quad (6.213)$$

где  $\mathbf{r}'$  – это вектор  $\mathbf{r}$ , повернутый на угол  $\boldsymbol{\alpha}$ . Мы показали это для случая поворота на бесконечно малый угол  $\delta\boldsymbol{\alpha}$ . Для поворота на конечный угол мы приняли это без доказательства.

Убедимся, что равенство (6.213) имеет место для поворота на конечный угол вокруг оси  $z$

$$\boldsymbol{\alpha} = \alpha \mathbf{e}_z \quad (6.214)$$

для функции с орбитальным моментом  $l = 1$ .

Ещё мы будем рассматривать не поворот аргумента функции (вектора  $\mathbf{r}$ ) на угол  $\alpha$ , а поворот системы координат на этот угол. То есть, рассмотрим как будет выглядеть функция  $\psi(\mathbf{r})$  в системе координат, повернутой на угол  $\alpha$ ,

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{R}'_{\alpha}\psi(\mathbf{r}) = \hat{R}_{-\alpha}\psi(\mathbf{r}), \quad (6.215)$$

где  $\mathbf{r}'$  – координаты вектора  $\mathbf{r}$  в повернутой системе координат

$$\mathbf{r} = r_x\mathbf{e}_x + r_y\mathbf{e}_y + r_z\mathbf{e}_z = r'_x\mathbf{e}_x^{(\alpha)} + r'_y\mathbf{e}_y^{(\alpha)} + r'_z\mathbf{e}_z^{(\alpha)}. \quad (6.216)$$

Эти два преобразования соотносятся как прямое и обратное преобразование.

Итак, рассмотрим переход к системе координат, повернутой относительно оси  $z$  на угол  $\alpha$ :

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{R}'_{\alpha}\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\alpha\hat{l}_z}\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\alpha\hat{l}_z}\psi(\mathbf{r}). \quad (6.217)$$

Функция, имеющая орбитальный момент  $l = 1$ , может быть представлена в виде (6.209)

$$\psi_{l=1}(\mathbf{r}) = a(r)r_x + b(r)r_y + c(r)r_z. \quad (6.218)$$

Оператор орбитального момента не действует на радиальные переменные.

Используя Ур. (6.186)-(6.188) и Ур. (6.177)-(6.179), мы можем записать

$$r'_x = e^{-i\alpha\hat{l}_z}r_x = e^{-i\alpha\hat{l}_z}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}r(Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - Y_{1,1}(\theta, \varphi)) \quad (6.219)$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{3}}r(e^{i\alpha}Y_{1,-1}(\theta, \varphi) - e^{-i\alpha}Y_{1,1}(\theta, \varphi)) \quad (6.220)$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(e^{i\alpha}(r_x - ir_y) - e^{-i\alpha}(-r_x - ir_y)) \quad (6.221)$$

$$= \frac{1}{2}(r_x(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}) - ir_y(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha})) \quad (6.222)$$

$$= r_x \cos \alpha + r_y \sin \alpha. \quad (6.223)$$

$$r'_y = e^{-i\alpha\hat{l}_z}r_y = e^{-i\alpha\hat{l}_z}i\sqrt{\frac{2\pi}{3}}r(Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + Y_{1,1}(\theta, \varphi)) \quad (6.224)$$

$$= i\sqrt{\frac{2\pi}{3}}r(e^{i\alpha}Y_{1,-1}(\theta, \varphi) + e^{-i\alpha}Y_{1,1}(\theta, \varphi)) \quad (6.225)$$

$$= i\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}(e^{i\alpha}(r_x - ir_y) + e^{-i\alpha}(-r_x - ir_y)) \quad (6.226)$$

$$= \frac{1}{2}(r_x i(e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) + r_y(e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})) \quad (6.227)$$

$$= -r_x \sin \alpha + r_y \cos \alpha. \quad (6.228)$$

Теперь, исходя из наших представлениях о том, как меняются координаты вектора при переходе к повёрнутой системе координат, посмотрим, что мы хотели бы получить

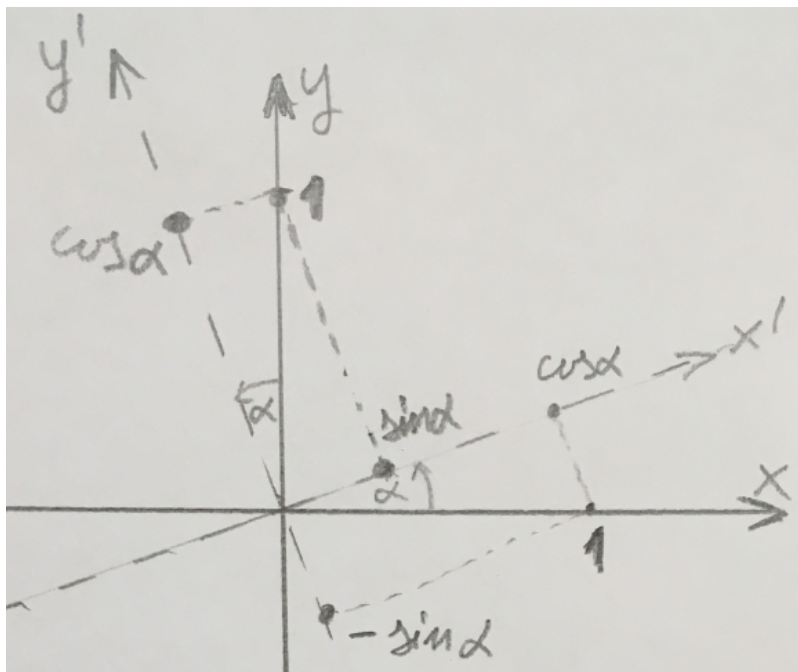


Рис. 6.2:

$$\mathbf{e}_x = \cos \alpha \mathbf{e}_x^{(\alpha)} - \sin \alpha \mathbf{e}_y^{(\alpha)}, \quad (6.229)$$

$$\mathbf{e}_y = \sin \alpha \mathbf{e}_x^{(\alpha)} + \cos \alpha \mathbf{e}_y^{(\alpha)}, \quad (6.230)$$

$$\mathbf{r} = r_x \mathbf{e}_x + r_y \mathbf{e}_y \quad (6.231)$$

$$= r_x (\cos \alpha \mathbf{e}_x^{(\alpha)} - \sin \alpha \mathbf{e}_y^{(\alpha)}) + r_y (\sin \alpha \mathbf{e}_x^{(\alpha)} + \cos \alpha \mathbf{e}_y^{(\alpha)}) \quad (6.232)$$

$$= (r_x \cos \alpha + r_y \sin \alpha) \mathbf{e}_x^{(\alpha)} + (-r_x \sin \alpha + r_y \cos \alpha) \mathbf{e}_y^{(\alpha)} \quad (6.233)$$

$$= e^{-i\alpha \hat{L}_z} r_x \mathbf{e}_x^{(\alpha)} + e^{-i\alpha \hat{L}_z} r_y \mathbf{e}_y^{(\alpha)}. \quad (6.234)$$

Действительно, получается, что Ур. (6.213) описывает именно хорошо нам знакомые преобразования вектора при переходе к повёрнутой системе координат.

Опять, без доказательства, примем, что это справедливо при повороте вокруг произвольной оси

$$\mathbf{r} = e^{-i\alpha \hat{L}_z} r_x \mathbf{e}_x^{(\alpha)} + e^{-i\alpha \hat{L}_z} r_y \mathbf{e}_y^{(\alpha)} + e^{-i\alpha \hat{L}_z} r_z \mathbf{e}_z^{(\alpha)}. \quad (6.235)$$

Рассмотрим, как это преобразование выглядит в циклических координатах. Представим вектор  $\mathbf{r}$  в циклических координатах. Используя Ур. (6.205), для  $\boldsymbol{\alpha} = \alpha \mathbf{e}_z$  мы можем

записать

$$\mathbf{r} = -r_{-1}\mathbf{u}_1 + r_0\mathbf{u}_0 - r_1\mathbf{u}_{-1} \quad (6.236)$$

$$= -e^{-i\alpha\hat{l}_z}r_{-1}\mathbf{u}_1^{(\alpha)} + e^{-i\alpha\hat{l}_z}r_0\mathbf{u}_0^{(\alpha)} - e^{-i\alpha\hat{l}_z}r_1\mathbf{u}_{-1}^{(\alpha)} \quad (6.237)$$

$$= -e^{i\alpha}r_{-1}\mathbf{u}_1^{(\alpha)} + r_0\mathbf{u}_0^{(\alpha)} - e^{-i\alpha}r_1\mathbf{u}_{-1}^{(\alpha)} \quad (6.238)$$

и, соответственно,

$$\mathbf{r} = -e^{-i\alpha\hat{l}}r_{-1}\mathbf{u}_1^{(\alpha)} + e^{-i\alpha\hat{l}}r_0\mathbf{u}_0^{(\alpha)} - e^{-i\alpha\hat{l}}r_1\mathbf{u}_{-1}^{(\alpha)}. \quad (6.239)$$

Обычно мы называем вектором следующий объект. Это три числа, привязанные к декартовой системе координат

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = r_x\mathbf{e}_x + r_y\mathbf{e}_y + r_z\mathbf{e}_z, \quad (6.240)$$

которые при переходе к повёрнутой системе координат преобразуются по известному закону. Для случая вращения вокруг оси  $z$  он определяется Ур. (6.229)-(6.233).

Также вводится понятие вектора в циклическом базисе

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_{-1} \\ r_0 \\ r_1 \end{bmatrix} = -r_{-1}\mathbf{u}_1 + r_0\mathbf{u}_0 - r_1\mathbf{u}_{-1}, \quad (6.241)$$

где закон преобразования задаётся Ур. (6.238).

Введём новое понятие вектора. Вектором будем называть объект из трёх элементов абстрактного Гильбертова пространства

$$\psi(\xi), \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.242)$$

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi(1) \\ \psi(0) \\ \psi(-1) \end{bmatrix}, \quad (6.243)$$

которые при повороте на угол  $\alpha$  относительно заданной декартовой системы координат преобразуются по закону

$$\Psi' = e^{-i\hat{s}\alpha}\Psi. \quad (6.244)$$

Угол  $\alpha$  привязан к этой декартовой системе координат. Оператор  $\hat{s}$  действует в трёхмерном пространстве  $\psi(\xi)$  ( $\xi = \pm 1, 0$ ) и определяется матричными элементами (см.

Ур. (6.173)-(6.176) для  $j = 1, m = \xi$

$$\langle \xi + 1 | \hat{s}_+ | \xi \rangle = \sqrt{2}, \quad \xi = 0, -1, \quad (6.245)$$

$$\langle \xi - 1 | \hat{s}_- | \xi \rangle = \sqrt{2}, \quad \xi = 1, 0, \quad (6.246)$$

$$\langle \xi | \hat{s}_3 | \xi \rangle = \xi, \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.247)$$

$$\langle \xi | \hat{s}^2 | \xi \rangle = 2, \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.248)$$

все остальные матричные элементы равны нулю. Операторы  $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$  и  $\hat{s}^2$  определяются следующими равенствами

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y, \quad (6.249)$$

$$\hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y, \quad (6.250)$$

$$\hat{s}_z = \hat{s}_3, \quad (6.251)$$

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2. \quad (6.252)$$

Действие операторов  $\hat{s}_i$  представляется в матричной форме

$$\hat{s}_i \psi(\xi) = \sum_{\xi'=\pm 1,0} \psi(\xi') \langle \xi' | \hat{s}_i | \xi \rangle. \quad (6.253)$$

Тогда мы можем записать

$$\psi'(\xi) = \hat{R}'_{\alpha} \psi(\xi) = e^{-i\hat{s}\alpha} \psi(\xi). \quad (6.254)$$

Рассмотрим частный случай

$$\psi(\xi) = \frac{1}{r} r_{\xi} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\xi}(\theta, \varphi) \quad (6.255)$$

$$\hat{s}_z \psi(\xi) = \sum_{\xi'=\pm 1,0} \psi(\xi') \langle \xi' | \hat{s}_z | \xi \rangle = \sum_{\xi'=\pm 1,0} \psi(\xi') \xi \delta_{\xi,\xi'} = \xi \psi(\xi) \quad (6.256)$$

$$\hat{s}_+ \psi(\xi) = \sum_{\xi'=\pm 1,0} \psi(\xi') \langle \xi' | \hat{s}_+ | \xi \rangle \quad (6.257)$$

$$= \psi(\xi + 1) \langle \xi + 1 | \hat{s}_+ | \xi \rangle = \sqrt{2} \psi(\xi + 1), \quad \xi = 0, -1 \quad (6.258)$$

$$\hat{s}_+ \psi(1) = 0 \quad (6.259)$$

$$\hat{s}_- \psi(\xi) = \sum_{\xi'=\pm 1,0} \psi(\xi') \langle \xi' | \hat{s}_- | \xi \rangle \quad (6.260)$$

$$= \psi(\xi - 1) \langle \xi - 1 | \hat{s}_- | \xi \rangle = \sqrt{2} \psi(\xi - 1), \quad \xi = 1, 0 \quad (6.261)$$

$$\hat{s}_- \psi(-1) = 0. \quad (6.262)$$

Такие же выражения получаются при действии оператора  $\hat{l}_z, \hat{l}_+, \hat{l}_-$  на  $r_\xi$  (см. Ур. (6.170), (6.171) при  $l = 1, m = \xi$  и Ур. (6.205)).

Таким образом, мы получаем, что в случае Ур. (6.255) мы имеем привычный нам вектор, заданный в циклических координатах. При переходе к повёрнутой системе координат компоненты функции  $\Psi$  ( $\psi(\xi), \xi = \pm 1, 0$ ) преобразуются так же, как циклические компоненты вектора  $r_\xi$ .

Оператор (см. Ур. (6.245)-(6.248))

$$\hat{s} = \hat{s}_x \mathbf{e}_x + \hat{s}_y \mathbf{e}_y + \hat{s}_z \mathbf{e}_z \quad (6.263)$$

называют оператором спинового момента, отвечающего спину  $s = 1$

$$\hat{s}^2 \psi(\xi) = s(s+1)\psi(\xi) = 2\psi(\xi). \quad (6.264)$$

Оператор  $\hat{s}$ , как и оператор  $\hat{l}$ , безразмерный. Размерному спину отвечает оператор  $\hbar \hat{s}$ .

Волновая функция частицы со спином  $s = 1$  в координатном представлении имеет вид

$$\psi = \psi(\mathbf{r}, \xi) = \begin{bmatrix} \psi(\mathbf{r}, 1) \\ \psi(\mathbf{r}, 0) \\ \psi(\mathbf{r}, -1) \end{bmatrix}. \quad (6.265)$$

В повёрнутой системе координат эта функция преобразуется как

$$\hat{R}'_\alpha \psi(\mathbf{r}, \xi) = e^{-i\alpha(\hat{l} + \hat{s})} \psi(\mathbf{r}, \xi). \quad (6.266)$$

Нормировка волновой функции со спином  $s = 1$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3 \mathbf{r} (|\psi(\mathbf{r}, 1)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, 0)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, -1)|^2). \quad (6.267)$$

Скалярное произведение имеет вид

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \sum_{\sigma=\pm 1, 0} \int d^3 \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, \sigma)^* \psi'(\mathbf{r}, \sigma) \quad (6.268)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} [\psi(\mathbf{r}, 1)^* \psi'(\mathbf{r}, 1) + \psi(\mathbf{r}, 0)^* \psi'(\mathbf{r}, 0) + \psi(\mathbf{r}, -1)^* \psi'(\mathbf{r}, -1)]. \quad (6.269)$$

Пример частицы со спином  $s = 1$  (строго говоря, со спином  $s = 1 \cdot \hbar$ ) – фотоны [волновая функция поперечных фотонов имеет вид  $A^\mu(\mathbf{r}) = (0, \mathbf{A}(\mathbf{r}))$ ].

## 6.6 Явный вид оператора спина ( $s = 1$ )

Рассмотрим как выглядят матрицы оператора спина в явном виде, в базисе  $|\xi\rangle$ .

Введём матрицы  $3 \times 3$

$$\hat{a} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{10} & a_{1-1} \\ a_{01} & a_{00} & a_{0-1} \\ a_{-11} & a_{-10} & a_{-1-1} \end{bmatrix}. \quad (6.270)$$

Матрицы, отвечающие операторам  $\hat{s}_\pm$  и  $\hat{s}_z$  в базисе  $|\xi\rangle$  записываются как (см. Ур. (6.245)-(6.248) и (6.249)-(6.252))

$$\hat{s}_+ = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{s}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.271)$$

и, соответственно,

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}(\hat{s}_+ + \hat{s}_-) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad (6.272)$$

$$\hat{s}_y = \frac{1}{2i}(\hat{s}_+ - \hat{s}_-) = \frac{1}{2i} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{2} & 0 \\ i\sqrt{2} & 0 & -i\sqrt{2} \\ 0 & i\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (6.273)$$

и

$$\hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}. \quad (6.274)$$

Волновые функции  $\psi(\mathbf{r})$ , описывающие частицу со спином  $s = 1$  и определённой проекцией спина на ось  $z$  в базисе  $|\xi\rangle$ , имеют вид

$$\hat{s}_z \psi_\xi(\mathbf{r}) = \xi \psi_\xi(\mathbf{r}), \quad \xi = \pm 1, 0, \quad (6.275)$$

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \phi(\mathbf{r}) \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_0(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} 0 \\ \phi(\mathbf{r}) \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \psi_{-1}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi(\mathbf{r}) \end{bmatrix}, \quad (6.276)$$

где  $\phi(\mathbf{r})$  – скалярная функция.

Получим, как выглядят операторы спинового момента (для  $s = 1$ )  $\hat{s}_{x,y,z}$  в базисе  $|i\rangle$  ( $i = 1, 2, 3 = x, y, z$ )

$$\langle i|\hat{s}_k|j\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle i|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_k|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|j\rangle. \quad (6.277)$$

Обратив равенства (6.199)-(6.201) или используя равенства (6.186)-(6.188), мы можем записать

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - |1\rangle), \quad (6.278)$$

$$|y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle + |1\rangle), \quad (6.279)$$

$$|z\rangle = |0\rangle. \quad (6.280)$$

Соответственно, для ненулевых матричных элементов мы имеем

$$\langle 1|x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} = \langle x|1\rangle^*, \quad (6.281)$$

$$\langle -1|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} = \langle x|-1\rangle^*, \quad (6.282)$$

$$\langle 1|y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} = \langle y|1\rangle^*, \quad (6.283)$$

$$\langle -1|y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} = \langle y|-1\rangle^* \quad (6.284)$$

$$\langle 0|z\rangle = 1. \quad (6.285)$$

Вычислим матричные элементы операторов спинового момента (для  $s = 1$ )  $\hat{s}_{x,y,z}$ , кроме очевидно нулевых,

$$\langle x|\hat{s}_x|z\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle x|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_x|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|z\rangle \quad (6.286)$$

$$= \langle x|1\rangle \cdot \langle 1|\hat{s}_x|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle + \langle x|-1\rangle \cdot \langle -1|\hat{s}_x|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle \quad (6.287)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 1 = 0 = \langle z|\hat{s}_x|x\rangle^* \quad (6.288)$$

$$\langle y|\hat{s}_x|z\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle y|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_x|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|z\rangle \quad (6.289)$$

$$= \langle y|1\rangle \cdot \langle 1|\hat{s}_x|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle + \langle y|-1\rangle \cdot \langle -1|\hat{s}_x|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle \quad (6.290)$$

$$= \frac{i^*}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 1 + \frac{i^*}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2} \cdot 1 = -i = \langle z|\hat{s}_x|y\rangle^*, \quad (6.291)$$



$$\langle x|\hat{s}_y|z\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle x|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_y|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|z\rangle \quad (6.292)$$

$$= \langle x|1\rangle \cdot \langle 1|\hat{s}_y|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle + \langle x|-1\rangle \cdot \langle -1|\hat{s}_y|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle \quad (6.293)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}(-i)\sqrt{2} \cdot 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}i\sqrt{2} \cdot 1 = i = \langle z|\hat{s}_y|x\rangle^* \quad (6.294)$$

$$\langle y|\hat{s}_y|z\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle y|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_y|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|z\rangle \quad (6.295)$$

$$= \langle y|1\rangle \cdot \langle 1|\hat{s}_y|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle + \langle y|-1\rangle \cdot \langle -1|\hat{s}_y|0\rangle \cdot \langle 0|z\rangle \quad (6.296)$$

$$= \frac{i^*}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}(-i)\sqrt{2} \cdot 1 + \frac{i^*}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{2}i\sqrt{2} \cdot 1 = 0 = \langle z|\hat{s}_y|y\rangle^*, \quad (6.297)$$

$$\langle x|\hat{s}_z|y\rangle = \sum_{\xi,\xi'=\pm 1,0} \langle x|\xi\rangle \cdot \langle \xi|\hat{s}_z|\xi'\rangle \cdot \langle \xi'|y\rangle \quad (6.298)$$

$$= \langle x|1\rangle \cdot \langle 1|\hat{s}_z|1\rangle \cdot \langle 1|y\rangle + \langle x|-1\rangle \cdot \langle -1|\hat{s}_z|-1\rangle \cdot \langle -1|y\rangle \quad (6.299)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1 \cdot \frac{i}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (-1) \cdot \frac{i}{\sqrt{2}} = -i = \langle y|\hat{s}_z|x\rangle^*. \quad (6.300)$$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.301)$$

$$\hat{s}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.302)$$

и

$$[\hat{s}, \hat{s}] = i\hat{s}, \quad (6.303)$$

$$\hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (6.304)$$

Заметим, что

$$\hat{s}_z \mathbf{u}_\xi = \xi \mathbf{u}_\xi, \quad (6.305)$$

где вектора  $\mathbf{u}_\xi$  – циклические ковариантные орты, определяемые Ур. (6.189)-(6.191).

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.306)$$

Таким образом, волновые функции частицы со спином  $s = 1$  и определённой проекцией спина на ось  $z$  ( $\xi = \pm 1, 0$ ) в базисе  $\mathbf{e}_{x,y,z}$  (Ур. (6.278)-(6.280)) имеют вид

$$\psi_{\xi=1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \phi(\mathbf{r}), \quad (6.307)$$

$$\psi_{\xi=0}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \phi(\mathbf{r}), \quad (6.308)$$

$$\psi_{\xi=-1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \phi(\mathbf{r}), \quad (6.309)$$

где  $\phi(\mathbf{r})$  – скалярная функция.

Замечание: фотоны – это частицы со спином  $s = 1$ . В поперечной калибровке фотоны описываются волновой функцией вида (6.307)-(6.309). Направим ось  $z$  по импульсу фотона ( $\mathbf{p} = \mathbf{k}\hbar = (0, 0, \frac{\omega\hbar}{c})$ ), тогда функции  $\psi_{\xi=\pm 1}$  будут перпендикулярны (поперечные) импульсу фотона, а  $\psi_{\xi=0}$  коллинеарна (продольная) ему. Проекция спина частицы на направление её импульса называется спиральностью. Для поперечного фотона возможны две спиральности  $\xi = \pm 1$  – правая и левая круговая поляризации, соответственно. Спиральность  $\xi = 0$  соответствует продольной поляризации фотона. С точностью до нормировки функция  $\phi$  имеет вид  $\phi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ , её вид определяется уравнениями Максвелла. Это будут точные функции фотона с определённой поляризацией в координатном представлении в поперечной калибровке.

Замечание: размерной физической величине – спину – отвечает оператор  $\hbar\hat{\mathbf{s}}$ . Соответственно, когда мы говорим, что спин равен  $s = 1$ , мы имеем в виду  $s = 1 \cdot \hbar$ .

## 6.7 Спиноры. Матрицы Паули. Спин $s = \frac{1}{2}$

Пусть в гильбертовом пространстве определён оператор момента со спектром, принимающим полуцелые значения. Рассмотрим двумерное подпространство, образованное собственными функциями операторов  $\hat{\mathbf{j}}^2$  и  $\hat{j}_z$ :  $|j, m\rangle$ , где  $j = \frac{1}{2}$ ,  $m = \pm\frac{1}{2}$ .

Введём далее короткие обозначения

$$|j, m\rangle = \left| \frac{1}{2}, m \right\rangle \rightarrow |m\rangle. \quad (6.310)$$

Получим матричные элементы операторов  $\hat{j}_{\pm}$

$$\hat{j}_+ |m\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - m^2 - m} |m+1\rangle, \quad (6.311)$$

$$\hat{j}_- |m\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - m^2 + m} |m-1\rangle. \quad (6.312)$$

$$\hat{j}_+ \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2} + 1 \right\rangle = 0, \quad (6.313)$$

$$\hat{j}_- \left| +\frac{1}{2} \right\rangle = \left| -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (6.314)$$

$$\hat{j}_+ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{2}} \left| -\frac{1}{2} + 1 \right\rangle = \left| +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (6.315)$$

$$\hat{j}_- \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{3}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2}} \left| -\frac{1}{2} - 1 \right\rangle = 0. \quad (6.316)$$

Единственные ненулевые матричные элементы операторов  $\hat{j}_+$  и  $\hat{j}_-$

$$\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{j}_+ \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = 1, \quad (6.317)$$

$$\left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{j}_- \right| +\frac{1}{2} \right\rangle = 1. \quad (6.318)$$

Введём базисные вектора:

$$\epsilon_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \left| +\frac{1}{2} \right\rangle, \quad \epsilon_{-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \left| -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (6.319)$$

Матричные элементы операторов  $\hat{j}_\pm$  и  $\hat{j}_z$  будут иметь вид

$$(\hat{j}_\pm)_{ij} = \langle \epsilon_i | \hat{j}_\pm | \epsilon_j \rangle, \quad (\hat{j}_z)_{ij} = \langle \epsilon_i | \hat{j}_z | \epsilon_j \rangle, \quad i, j = \pm 1. \quad (6.320)$$

Введём матрицы  $2 \times 2$

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{1-1} \\ a_{-11} & a_{-1-1} \end{pmatrix}. \quad (6.321)$$

Матрицы, отвечающие операторам  $\hat{j}_\pm$  и  $\hat{j}_z$  записываются как

$$\hat{j}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{j}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{j}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_z \quad (6.322)$$

и, соответственно,

$$\hat{j}_x = \frac{1}{2}(\hat{j}_+ + \hat{j}_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_x, \quad (6.323)$$

$$\hat{j}_y = \frac{1}{2i}(\hat{j}_+ - \hat{j}_-) = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sigma_y, \quad (6.324)$$

где мы ввели матрицы Паули (Pauli matrices)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.325)$$

Таким образом, оператор момента (для  $j = \frac{1}{2}$ ) описывается матрицами Паули

$$\hat{\mathbf{j}} = \frac{1}{2}(\sigma_x \mathbf{e}_x + \sigma_y \mathbf{e}_y + \sigma_z \mathbf{e}_z) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (6.326)$$

Спинором называют двухкомпонентный объект

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} = \chi(1)\boldsymbol{\epsilon}_1 + \chi(-1)\boldsymbol{\epsilon}_{-1}, \quad (6.327)$$

у которого при повороте системы координат на угол  $\boldsymbol{\alpha}$  компоненты преобразуются как

$$\hat{R}'_{\boldsymbol{\alpha}} \chi = e^{-i\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{s}}} \chi, \quad (6.328)$$

где

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (6.329)$$

Компоненты спинора  $\chi$  обозначают как  $\chi(\sigma)$ :  $\sigma = 1$  для верхней компоненты и  $\sigma = -1$  для нижней компоненты

$$\left| \frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow |1\rangle, \quad (6.330)$$

$$\left| -\frac{1}{2} \right\rangle \rightarrow |-1\rangle. \quad (6.331)$$

Соответственно, матричные элементы Ур. (6.317), (6.318), примут вид

$$\langle 1 | \hat{s}_+ | -1 \rangle = 1, \quad (6.332)$$

$$\langle -1 | \hat{s}_- | 1 \rangle = 1. \quad (6.333)$$

Рассмотрим более подробно матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.334)$$

Также часто используют обозначения:

$$\sigma_1 = \sigma_x, \quad \sigma_2 = \sigma_y, \quad \sigma_3 = \sigma_z, \quad (6.335)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{e}_x + \sigma_y \mathbf{e}_y + \sigma_z \mathbf{e}_z. \quad (6.336)$$

Вместе с единичной матрицей

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.337)$$

матрицы Паули образуют базис в пространстве комплексных матриц  $2 \times 2$ . Произвольная комплексная матрица  $\hat{A}$  (размерности  $2 \times 2$ ) может быть разложена по этим матрицам

$$\hat{A} = a_0 I + a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z = a_0 I + \mathbf{a} \boldsymbol{\sigma}. \quad (6.338)$$

Матрицы Паули обладают следующими свойствами

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} I + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (6.339)$$

$$[\sigma_i, \sigma_j] = \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i = 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (6.340)$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} I, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (6.341)$$

Действительно, рассмотрим

$$\sigma_x \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I = 1, \quad (6.342)$$

$$\sigma_y \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I \quad (6.343)$$

$$\sigma_z \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I. \quad (6.344)$$

$$\sigma_x \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} = i\sigma_z, \quad (6.345)$$

$$\sigma_y \sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_x, \quad (6.346)$$

$$\sigma_z \sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & i(-i) \\ ii & 0 \end{pmatrix} = i\sigma_y. \quad (6.347)$$

$$\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z, \quad \sigma_x \sigma_x \sigma_y = i\sigma_x \sigma_z, \quad \sigma_y = i\sigma_x \sigma_z, \quad \sigma_x \sigma_z = -i\sigma_y, \quad (6.348)$$

$$\sigma_y \sigma_z = i\sigma_x, \quad \sigma_y \sigma_y \sigma_z = i\sigma_y \sigma_x, \quad \sigma_z = i\sigma_y \sigma_x, \quad \sigma_y \sigma_x = -i\sigma_z, \quad (6.349)$$

$$\sigma_z \sigma_x = i\sigma_y, \quad \sigma_z \sigma_z \sigma_x = i\sigma_z \sigma_y, \quad \sigma_x = i\sigma_z \sigma_y, \quad \sigma_z \sigma_y = -i\sigma_x. \quad (6.350)$$

Мы доказали Ур. (6.339).

Докажем Ур. (6.340) и Ур. (6.340)

$$[\sigma_i, \sigma_j] = \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i = \delta_{ij} I + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k - \delta_{ij} I - i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{jik} \sigma_k \quad (6.351)$$

$$= 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad (6.352)$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = \delta_{ij} I + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} I + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{jik} \sigma_k \quad (6.353)$$

$$= 2\delta_{ij} I. \quad (6.354)$$

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k, \quad (6.355)$$

$$\left[ \frac{1}{2} \sigma_i, \frac{1}{2} \sigma_j \right] = \frac{1}{4} 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \frac{1}{2} \sigma_k. \quad (6.356)$$

Мы ввели оператор спина

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (6.357)$$

Оператор спина является эрмитовским оператором, удовлетворяющим свойствам Ур. (6.120), (6.121)

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{s}_k, \quad [\hat{\mathbf{s}} \times \hat{\mathbf{s}}] = i \hat{\mathbf{s}}. \quad (6.358)$$

Покажем, что спиноры Ур. (6.327) описывают частицу со спином  $s = \frac{1}{2}$ . Действительно,

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \frac{1}{4} \sigma_x^2 + \frac{1}{4} \sigma_y^2 + \frac{1}{4} \sigma_z^2 = \frac{3}{4} I, \quad (6.359)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \chi = \frac{3}{4} \chi = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \chi. \quad (6.360)$$

Таким образом, в координатном представлении волновая функция частицы со спином  $s = \frac{1}{2}$  имеет вид

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, 1) \\ \psi(\mathbf{r}, -1) \end{pmatrix}, \quad (6.361)$$

$$\psi = \psi(\mathbf{r}, \sigma), \quad \sigma = \pm 1. \quad (6.362)$$

В повёрнутой системе координат эта функция преобразуется как

$$\hat{R}'_{\alpha} \psi(\mathbf{r}) = e^{-i\alpha(\hat{l} + \hat{s})} \psi(\mathbf{r}), \quad (6.363)$$

где  $\psi(\mathbf{r})$  – спинор (6.361) или

$$\hat{R}'_{\alpha} \psi(\mathbf{r}, \sigma) = e^{-i\alpha(\hat{l} + \hat{s})} \psi(\mathbf{r}, \sigma), \quad (6.364)$$

где

$$\hat{s}_i \psi(\sigma) = \sum_{\sigma' = \pm 1} \psi(\sigma') \langle \sigma' | \hat{s}_i | \sigma \rangle. \quad (6.365)$$

Матричные элементы  $\langle \sigma | \hat{s}_i | \sigma' \rangle$  задаются (6.332), (6.333).

Нормировка волновой функции со спином  $s = \frac{1}{2}$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3 \mathbf{r} (|\psi(\mathbf{r}, 1)|^2 + |\psi(\mathbf{r}, -1)|^2). \quad (6.366)$$

Скалярное произведение имеет вид

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \sum_{\sigma = \pm 1} \int d^3 \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, \sigma)^* \psi'(\mathbf{r}, \sigma) \quad (6.367)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} [\psi(\mathbf{r}, 1)^* \psi'(\mathbf{r}, 1) + \psi(\mathbf{r}, -1)^* \psi'(\mathbf{r}, -1)]. \quad (6.368)$$

Рассмотрим собственные функции оператора  $\hat{s}_z$

$$\hat{s}_z \chi_{\mu} = \mu \chi_{\mu} \quad (6.369)$$

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.370)$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (6.371)$$

Соответственно, волновая функция частицы, которая имеет спин  $s = \frac{1}{2}$  и определённую проекцию спина на ось  $z$  равную  $\mu = \pm\frac{1}{2}$ , имеет вид

$$\psi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.372)$$

$$\psi_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (6.373)$$

где  $\phi(\mathbf{r})$  – произвольная (ненулевая) скалярная функция.

Рассмотрим преобразование спинора при вращении вокруг оси  $z$ :  $\boldsymbol{\alpha} = \alpha \mathbf{e}_z$

$$\hat{R}'_{\boldsymbol{\alpha}} \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} = e^{-i\alpha\frac{1}{2}\sigma_z} \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2}\alpha} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{1}{2}\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} \quad (6.374)$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-i\frac{1}{2}\alpha}\chi(1) \\ e^{i\frac{1}{2}\alpha}\chi(-1) \end{pmatrix}. \quad (6.375)$$

Рассмотрим несколько частных случаев

1.  $\alpha = \pi$

$$\hat{R}'_{\boldsymbol{\alpha}} \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\chi(1) \\ i\chi(-1) \end{pmatrix}. \quad (6.376)$$

2.  $\alpha = 2\pi$

$$\hat{R}'_{\boldsymbol{\alpha}} \begin{pmatrix} \chi(1) \\ \chi(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\chi(1) \\ -\chi(-1) \end{pmatrix}. \quad (6.377)$$

Найдём собственные функции оператора проекции спина на ось

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \cos \varphi_0 \\ \sin \theta_0 \sin \varphi_0 \\ \cos \theta_0 \end{pmatrix}, \quad (6.378)$$

т.е., функции состояний, которые имеют определённую проекцию спина на ось  $\mathbf{n}$ ,

$$\hat{s}_{\mathbf{n}} v_{\mu}^{(\mathbf{n})} = \mathbf{n} \hat{\mathbf{s}} v_{\mu}^{(\mathbf{n})} \quad (6.379)$$

$$= \frac{1}{2} (\sin \theta_0 \cos \varphi_0 \sigma_x + \sin \theta_0 \sin \varphi_0 \sigma_y + \cos \theta_0 \sigma_z) v_{\mu}^{(\mathbf{n})} \quad (6.380)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 & e^{-i\varphi_0} \sin \theta_0 \\ e^{i\varphi_0} \sin \theta_0 & -\cos \theta_0 \end{pmatrix} v_{\mu}^{(\mathbf{n})} = \mu v_{\mu}^{(\mathbf{n})}, \quad (6.381)$$



$$v_{\frac{1}{2}}^{(\mathbf{n})} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_0}{2} \\ e^{i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \end{pmatrix}, \quad (6.382)$$

$$v_{-\frac{1}{2}}^{(\mathbf{n})} = \begin{pmatrix} -e^{-i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \\ \cos \frac{\theta_0}{2} \end{pmatrix}. \quad (6.383)$$

$$\hat{s}_{\mathbf{n}} v_{\frac{1}{2}}^{(\mathbf{n})} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 & e^{-i\varphi_0} \sin \theta_0 \\ e^{i\varphi_0} \sin \theta_0 & -\cos \theta_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_0}{2} \\ e^{i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \end{pmatrix} \quad (6.384)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 \cos \frac{\theta_0}{2} + e^{-i\varphi_0} \sin \theta_0 e^{i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \\ e^{i\varphi_0} \sin \theta_0 \cos \frac{\theta_0}{2} - \cos \theta_0 e^{i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \end{pmatrix} \quad (6.385)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta_0 \cos \frac{\theta_0}{2} + \sin \theta_0 \sin \frac{\theta_0}{2} \\ e^{i\varphi_0} (\sin \theta_0 \cos \frac{\theta_0}{2} - \cos \theta_0 \sin \frac{\theta_0}{2}) \end{pmatrix} \quad (6.386)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos (\theta_0 - \frac{\theta_0}{2}) \\ e^{i\varphi_0} \sin (\theta_0 - \frac{\theta_0}{2}) \end{pmatrix} \quad (6.387)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta_0}{2} \\ e^{i\varphi_0} \sin \frac{\theta_0}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} v_{\frac{1}{2}}^{(\mathbf{n})}. \quad (6.388)$$

Заметим, что имеет место равенство

$$v_{\mu}^{(e_z)} = \chi_{\mu}. \quad (6.389)$$

Ещё раз (см. Ур. (6.366), (6.368)), нормировка и скалярное произведение спиноров имеют вид

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix}, \quad (6.390)$$

$$\chi_2 = \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix}, \quad (6.391)$$

$$\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = |a_1|^2 + |b_1|^2, \quad (6.392)$$

$$\langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = |a_2|^2 + |b_2|^2, \quad (6.393)$$

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = a_1^* a_2 + b_1^* b_2. \quad (6.394)$$

Замечание: размерной физической величине – спину – отвечает оператор  $\hbar \hat{s}$ . Соответственно, когда мы говорим, что спин равен  $s = \frac{1}{2}$ , мы имеем в виду  $s = \frac{1}{2} \hbar$ .

## 6.8 Сложение моментов $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})$

Рассмотрим два двумерных спинорных ( $s = \frac{1}{2}$ ) подпространства. В них определены операторы спина  $\hat{s}$  (см. Ур. (6.357))

$$\hat{s}^{(1)} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad \hat{s}^{(2)} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}. \quad (6.395)$$

Введём базисные функции, в которых матричными элементами оператора спина имеют вид (см. Ур. (6.332), (6.333))

$$\left\langle \varphi_{\frac{1}{2}}^{(i)} \left| \hat{s}_+^{(i)} \right| \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(i)} \right\rangle = 1, \quad (6.396)$$

$$\left\langle \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(i)} \left| \hat{s}_-^{(i)} \right| \varphi_{\frac{1}{2}}^{(i)} \right\rangle = 1, \quad i = 1, 2. \quad (6.397)$$

Первое подпространство  $V^{(1)}$  имеет базисные функции

$$\varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)}, \quad \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)}. \quad (6.398)$$

Первое подпространство  $V^{(2)}$  имеет базисные функции

$$\varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)}, \quad \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)}, \quad (6.399)$$

Действительно,

$$\hat{s}_z \varphi_\mu = \frac{1}{2} \sigma_z \varphi_\mu = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \varphi_\mu = \mu \varphi_\mu, \quad \mu = \pm \frac{1}{2}, \quad (6.400)$$

$$\hat{s}_z \varphi_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \varphi_{\frac{1}{2}}, \quad (6.401)$$

$$\hat{s}_z \varphi_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \varphi_{-\frac{1}{2}}. \quad (6.402)$$

Рассмотрим прямое произведение этих подпространств  $V = V^{(1)} \otimes V^{(2)}$ , это будет четырёхмерное пространство с базисными функциями

$$\Psi_{\mu_1, \mu_2} = \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)}, \quad \mu_1, \mu_2 = \pm \frac{1}{2}. \quad (6.403)$$

В пространстве  $V$  введём оператор  $\hat{\mathbf{S}}$  и  $\hat{\mathbf{S}}^2$

$$\hat{S}_i = \hat{s}_i^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_i^{(2)}, \quad i = 1, 2, 3 = x, y, z, \quad (6.404)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2, \quad (6.405)$$

где  $\hat{I}^{(1)}$ ,  $\hat{I}^{(2)}$  – единичные матрицы, действующие в пространствах  $V^{(1)}$  и  $V^{(2)}$ , соответственно.

$$\hat{S}_i \Psi_{\mu_1, \mu_2} = \left( \hat{s}_i^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_i^{(2)} \right) \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)} \quad (6.406)$$

$$= \left( \hat{s}_i^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \right) \otimes \left( \hat{I}^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} \right) + \left( \hat{I}^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \right) \otimes \left( \hat{s}_i^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} \right) \quad (6.407)$$

$$= \left( \hat{s}_i^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \right) \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes \left( \hat{s}_i^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} \right), \quad i = 1, 2, 3 = x, y, z. \quad (6.408)$$

Покажем, что оператор  $\hat{\mathbf{S}}$  является оператором момента

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{s}_k, \quad (6.409)$$

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \left( \hat{s}_i^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_i^{(2)} \right) \left( \hat{s}_j^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_j^{(2)} \right) \quad (6.410)$$

$$- \left( \hat{s}_j^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_j^{(2)} \right) \left( \hat{s}_i^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_i^{(2)} \right) \quad (6.411)$$

$$= \left( \hat{s}_i^{(1)} \hat{s}_j^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_i^{(2)} \hat{s}_j^{(2)} \right) \quad (6.412)$$

$$- \left( \hat{s}_j^{(1)} \hat{s}_i^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \hat{s}_j^{(2)} \hat{s}_i^{(2)} \right) \quad (6.413)$$

$$= (\hat{s}_i^{(1)} \hat{s}_j^{(1)} - \hat{s}_j^{(1)} \hat{s}_i^{(1)}) \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes (\hat{s}_i^{(2)} \hat{s}_j^{(2)} - \hat{s}_j^{(2)} \hat{s}_i^{(2)}) \quad (6.414)$$

$$= [\hat{s}_i^{(1)}, \hat{s}_j^{(1)}] \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes [\hat{s}_i^{(2)}, \hat{s}_j^{(2)}] \quad (6.415)$$

$$= i \sum_{k=1}^3 \left( \epsilon_{ijk} \hat{s}_k^{(1)} \otimes \hat{I}^{(2)} + \hat{I}^{(1)} \otimes \epsilon_{ijk} \hat{s}_k^{(2)} \right) = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{S}_k. \quad (6.416)$$

Для оператора  $\hat{S}_z$  мы имеем

$$\hat{S}_z \Psi_{\mu_1, \mu_2} = (\hat{s}_z^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)}) \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes (\hat{s}_z^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)}) \quad (6.417)$$

$$= (\mu_1 \varphi_{\mu_1}^{(1)}) \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes (\mu_2 \varphi_{\mu_2}^{(2)}) \quad (6.418)$$

$$= (\mu_1 + \mu_2) \varphi_{\mu_1}^{(1)} \otimes \varphi_{\mu_2}^{(2)} = (\mu_1 + \mu_2) \Psi_{\mu_1, \mu_2}, \quad (6.419)$$

Далее мы не будем писать символы прямого произведения и единичные операторы  $\hat{I}^{(1)}$ ,  $\hat{I}^{(2)}$ . Будем предполагать, что операторы с индексами <sup>(1)</sup> и <sup>(2)</sup> действуют только на функции с соответствующими индексами. Тогда мы можем записать

$$\hat{S}_i = \hat{s}_i^{(1)} + \hat{s}_i^{(2)}, \quad i = 1, 2, 3 = x, y, z, \quad (6.420)$$

$$\hat{S}_i \Psi_{\mu_1, \mu_2} = \left( \hat{s}_i^{(1)} + \hat{s}_i^{(2)} \right) \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} \quad (6.421)$$

$$= \hat{s}_i^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \hat{s}_i^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)}, \quad i = 1, 2, 3 = x, y, z. \quad (6.422)$$

Для оператора  $\hat{S}_z$  мы имеем

$$\hat{S}_z \Psi_{\mu_1, \mu_2} = \hat{s}_z^{(1)} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \hat{s}_z^{(2)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} \quad (6.423)$$

$$= \mu_1 \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} + \varphi_{\mu_1}^{(1)} \mu_2 \varphi_{\mu_2}^{(2)} \quad (6.424)$$

$$= (\mu_1 + \mu_2) \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} = (\mu_1 + \mu_2) \Psi_{\mu_1, \mu_2} = M \Psi_{\mu_1, \mu_2}, \quad (6.425)$$

Мы получили, что функции  $\Phi_{\mu_1, \mu_2}$  – собственные функции оператора  $\hat{S}_z$ . Заметим, что собственное значение  $M = 0$  двукратно вырождено

$$M = 0 : \quad \Phi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}, \quad \Phi_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}, \quad (6.426)$$

$$M = 1 : \quad \Phi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}, \quad (6.427)$$

$$M = -1 : \quad \Phi_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}. \quad (6.428)$$

$$\Psi_{S=1, M=1} = \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)}, \quad (6.429)$$

$$\Psi_{S=1, M=-1} = \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}. \quad (6.430)$$

Значит, подпространство  $V$  можно разбить на прямую сумму двух подпространств: одномерного  $\{\Psi_{S=0, M=0}\}$  и трёхмерного  $\{\Psi_{S=1, M}\}_{M=\pm 1, 0}$ .

Оказывается, что матрица оператора  $\hat{S}^2$  в базисе  $\Psi_{\mu_1, \mu_2}$  не является диагональной матрицей. То есть, для функций  $\Psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$  и  $\Psi_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$  полный спин неопределён:  $S = 0, 1$ . Надо перейти к базису, где эта матрица будет диагональной. Покажем это.

Чтобы построить функцию  $\Phi_{S=1, M=0}$  можно подействовать оператором  $\hat{S}_+$  на функцию  $\Phi_{S=1, M=-1}$  или оператором  $\hat{S}_-$  на функцию  $\Phi_{S=1, M=1}$ . Сделаем последнее. Матрица оператора  $\hat{S}_-$  имеет вид (см. Ур. (6.271))

$$\hat{S}_- = \hat{s}_-^{(1)} + \hat{s}_-^{(2)}. \quad (6.431)$$

$$\hat{S}_- \Phi_{S=1, M=1} = \hat{S}_- \Psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \left( \hat{s}_-^{(1)} + \hat{s}_-^{(2)} \right) \Psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \left( \hat{s}_-^{(1)} + \hat{s}_-^{(2)} \right) \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \quad (6.432)$$

$$= \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right) = \sqrt{2} \Phi_{S=1, M=0} \quad (6.433)$$

Здесь мы использовали Ур. (6.314), (6.315).

$$\hat{s}_-^{(i)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(i)} = \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(i)}, \quad i = 1, 2. \quad (6.434)$$

Таким образом, мы получаем

$$\Phi_{S=1, M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right). \quad (6.435)$$

Чтобы получить функцию  $\Psi_{S=0, M=0}$  нам надо найти ортогональное дополнение к одномерному подпространству  $\{\Psi_{S=1, M=0}\}$  до двумерного подпространства  $\{\Phi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}, \Phi_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}\}$ .

Легко проверить, что искомое ортогональное дополнение есть одномерное подпространство, определяемое функцией

$$\Phi_{S=0,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} - \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right). \quad (6.436)$$

Действительно,

$$\langle \Phi_{S=0,M=0} | \Phi_{S=1,M=0} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} - \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right) \middle| \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right) \right\rangle \quad (6.437)$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \left\langle \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle + \left\langle \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle \right. \quad (6.438)$$

$$\left. - \left\langle \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle - \left\langle \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle \right] \quad (6.439)$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \left\langle \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle - \left\langle \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \middle| \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right\rangle \right] \quad (6.440)$$

$$= \frac{1}{2} [1 - 1] = 0. \quad (6.441)$$

Таким образом, в четырёхмерном подпространстве  $V = V^{(1)} \otimes V^{(2)}$  мы построили базис

$$\Phi_{S=0,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} - \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right), \quad (6.442)$$

$$\Phi_{S=1,M=1} = \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)}, \quad (6.443)$$

$$\Phi_{S=1,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right), \quad (6.444)$$

$$\Phi_{S=1,M=-1} = \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}. \quad (6.445)$$

$$\hat{S}^2 \Phi_{S,M} = S(S+1) \Phi_{S,M}, \quad (6.446)$$

$$\hat{S}_z \Phi_{S,M} = M \Phi_{S,M}. \quad (6.447)$$

Часто эти функции представляют в виде

$$\Phi_{S=0,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \right), \quad (6.448)$$

$$\Phi_{S=1,M=1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)}, \quad (6.449)$$

$$\Phi_{S=1,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \right), \quad (6.450)$$

$$\Phi_{S=1,M=-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)}. \quad (6.451)$$

Переход от ортонормированного базиса  $\Psi_{\mu_1, \mu_2}$  ( $\mu_1, \mu_2 = \pm \frac{1}{2}$ ) к ортонормированному базису  $\Phi_{S, M}$  ( $S = 0, M = 0; S = 1, M = -1, 0, 1$ ) определяет унитарное преобразование

$$\Phi_{S, M} = \sum_{\mu_1, \mu_2 = \pm \frac{1}{2}} C_{\frac{1}{2}\mu_1, \frac{1}{2}\mu_2}^{SM} \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)}, \quad (6.452)$$

$$\varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} = \sum_{J = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0}^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1} \sum_{M = -S}^S C_{\frac{1}{2}\mu_1, \frac{1}{2}\mu_2}^{SM} \Phi_{S, M}. \quad (6.453)$$

Коэффициенты  $C_{\frac{1}{2}\mu_1, \frac{1}{2}\mu_2}^{SM}$  называются коэффициентами Клебша-Годана (Clebsch-Gordan coefficients).

## 6.9 Сложение моментов ( $j_1 + j_2$ )

Размерность подпространств  $\{\varphi_{j_1, m_1}^{(1)}\}$  и  $\{\varphi_{j_2, m_2}^{(2)}\}$  есть  $n_1$  и  $n_2$ , соответственно,

$$m_1 = -j_1, \dots, j_1, \quad n_1 = 2j_1 + 1, \quad (6.454)$$

$$m_2 = -j_2, \dots, j_2, \quad n_2 = 2j_2 + 1. \quad (6.455)$$

$$\Psi_{m_1 m_2} = \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)}, \quad (6.456)$$

Размерность подпространства  $\{\Psi_{m_1 m_2}\}$  есть

$$n_1 \times n_2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 4j_1 j_2 + 2(j_1 + j_2) + 1 \quad (6.457)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{m_1 m_2} = (\hat{j}_z^{(1)} + \hat{j}_z^{(2)}) \varphi_{\mu_1}^{(1)} \varphi_{\mu_2}^{(2)} = \hat{j}_z^{(1)} \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} + \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \hat{j}_z^{(2)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} \quad (6.458)$$

$$= m_1 \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} + \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} m_2 \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} = (m_1 + m_2) \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} \quad (6.459)$$

$$= (m_1 + m_2) \Psi_{m_1 m_2} = M \Psi_{m_1 m_2}. \quad (6.460)$$

Количество различных значений  $M$  есть

$$M = -(j_1 + j_2), \dots, j_1 + j_2, \quad N = 2(j_1 + j_2) + 1. \quad (6.461)$$

Заметим, что

$$n_1 \times n_2 \geq N, \quad (6.462)$$

$$n_1 \times n_2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 4j_1 j_2 + 2(j_1 + j_2) + 1 \geq 2(j_1 + j_2) + 1. \quad (6.463)$$

Таблица 6.1: Соответствие между собственными значениями  $M$  оператора  $J_z$  и базисными векторами  $\Psi_{m,m'}$ . Предполагается, что  $j_1 \leq j_2$ . В первой колонке приведены собственные значения оператора  $J_z$ . Во второй колонке указаны вектора  $\Psi_{m_1,m_2}$ , которые отвечают собственному значению  $M = m_1 + m_2$ . В третьей колонке дано количество векторов  $\Psi_{m_1,m_2}$ .

$M = m_1 + m_2$	$\Psi_{m_1,m_2}$	Количество $\Psi_{m_1,m_2}$
$j_1 + j_2$	$\Psi_{j_1,j_2}$	1
$j_1 + j_2 - 1$	$\Psi_{j_1-1,j_2}, \Psi_{j_1,j_2-1}$	2
...	...	...
$j_2 - j_1 + 1$	$\Psi_{-j_1+1,j_2}, \Psi_{-j_1+2,j_2-1}, \dots, \Psi_{j_1,j_2-2j_1+1}$	$2j_1$
$j_2 - j_1$	$\Psi_{-j_1,j_2}, \Psi_{-j_1+1,j_2-1}, \dots, \Psi_{j_1,j_2-2j_1}$	$2j_1 + 1$
$j_2 - j_1 - 1$	$\Psi_{-j_1,j_2-1}, \Psi_{-j_1+1,j_2-2}, \dots, \Psi_{j_1,j_2-2j_1-1}$	$2j_1 + 1$
...	...	...
$-(j_2 - j_1)$	$\Psi_{-j_1,-j_2+2j_1}, \Psi_{-j_1+1,-j_2+2j_1-1}, \dots, \Psi_{j_1,-j_2}$	$2j_1 + 1$
$-(j_2 - j_1) - 1$	$\Psi_{-j_1,-j_2+2j_1-1}, \Psi_{-j_1+1,-j_2+2j_1-2}, \dots, \Psi_{j_1,-j_2-1}$	$2j_1$
...	...	...
$-(j_1 + j_2) + 1$	$\Psi_{-j_1,-j_2+1}, \Psi_{-j_1+1,-j_2}$	2
$-(j_1 + j_2)$	$\Psi_{-j_1,-j_2}$	1

Только, если  $j_1 = 0$  или  $j_2 = 0$ , мы получим  $n_1 \times n_2 = N$ . Таким образом, если  $j_1$  и  $j_2$  ненулевые, то среди собственных значений  $M$  есть вырожденные.

Мы хотим подпространство  $\{\Psi_{m_1,m_2}\}$  разбить на подпространства с определённым моментом  $J$ , т.е., перейти к базису  $\Phi_{J,M}$

$$\hat{J}^2 \Phi_{J,M} = J(J+1) \Phi_{J,M}, \quad (6.464)$$

$$\hat{J}_z \Phi_{J,M} = M \Phi_{J,M}. \quad (6.465)$$

Мы получаем, что  $J$  принимает значения

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (6.466)$$

Количество функций  $\Phi_{J,M}$  и  $\Psi_{m_1,m_2}$  одинаково

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_2-j_1}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J 1 &= \sum_{J=j_2-j_1}^{j_1+j_2} (2J+1) \\ &= 2 \frac{(j_1+j_2) + (j_2-j_1)}{2} [(j_1+j_2) - (j_2-j_1) + 1] \\ &\quad + [(j_1+j_2) - (j_2-j_1) + 1] \\ &= 2j_2(2j_1+1) + 2j_1+1 \\ &= (2j_1+1)(2j_2+1). \end{aligned} \quad (6.467)$$

Собственные функции операторов  $\hat{J}^2$  и  $\hat{J}_z$  можно разложить по функциям  $\Phi_{m_1, m_2}$

$$\Phi_{J, M} = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)}, \quad (6.468)$$

$$\varphi_{j_1, m_1}^{(1)} \varphi_{j_2, m_2}^{(2)} = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} \Phi_{J, M}. \quad (6.469)$$

Коэффициенты  $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM}$  называются коэффициентами Клебша-Гордана (Clebsch-Gordan coefficients). Здесь предполагается, что выполнено соглашение на фазы функций  $\Phi_{J, M}$ , т.е., выполнены Ур. (6.170), (6.171). При выполнении этого соглашения коэффициентами Клебша-Гордана вещественны. Они известны [2].

Чтобы коэффициент Клебша-Гордана был ненулевым необходимо (но не достаточно) выполнение условий

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2, \quad (6.470)$$

$$M = m_1 + m_2. \quad (6.471)$$

Коэффициенты Клебша-Гордана определяют унитарное преобразование от одного ортонормированного базиса к другому ортонормированному базису

$$\sum_{m_1 m_2} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{J'M'} = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \quad (6.472)$$

$$\sum_{JM} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} C_{j_1 m_1', j_2 m_2'}^{JM} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}. \quad (6.473)$$

Мы разбили подпространство функций  $\{\Psi_{m_1, m_2}\}$  на подпространства функций с определённым моментом  $J$

$$\{\Psi_{m_1, m_2}\} = \{\Phi_{|j_1-j_2|, M}\} \oplus \dots \oplus \{\Phi_{j_1+j_2, M}\}. \quad (6.474)$$

Благодаря фиксированию фазовых множителей Ур. (6.170), (6.171) у функций  $\Phi_{J, M}$  коэффициенты Клебша-Гордана вещественны и определяются однозначно ([2]: Варшавич §8.2 (3), стр. 203)

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} = (-1)^{-j_1+j_2-M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & \bar{M} \end{pmatrix}, \quad (6.475)$$



где  $\overline{M} \equiv -M$ , последний множитель есть  $3j$ -символ

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \delta_{m_1+m_2, -m_3} (-1)^{j_1-j_2-m_3} \\
&\times \left[ \frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!} \right]^{1/2} \\
&\times [(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!]^{1/2} \\
&\times \sum_{z=0}^{\infty} \{(-1)^z [z!(j_1+j_2-j_3-z)!(j_1-m_1-z)! \\
&\times (j_2+m_2-z)!(j_3-j_2+m_1+z)!(j_3-j_1-m_2+z)!]^{-1}\} . \tag{6.476}
\end{aligned}$$

Выражение (6.476) приводится без доказательства.

### 6.9.1 Шаровые спиноры (spinor spherical harmonics)

Рассмотрим сферические функции

$$\hat{l}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \tag{6.477}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = m_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \tag{6.478}$$

и спиноры

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{6.479}$$

$$\hat{s}^2 \chi_{m_s} = \frac{3}{4} \chi_{m_s}, \tag{6.480}$$

$$\hat{s}_z \chi_{m_s} = m_s \chi_{m_s}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}. \tag{6.481}$$

Рассмотрим прямое произведение подпространств  $\{Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)\}$  и  $\{\chi_{m_s}\}$ . Определим в этом большом подпространстве оператор полного момента

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}. \tag{6.482}$$

Шаровые спиноры определяются как

$$\Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}. \tag{6.483}$$

Шаровые спиноры являются собственными функциями для следующих операторов

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = j(j+1) \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.484)$$

$$\hat{j}_z \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = m \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.485)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = l(l+1) \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.486)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = \frac{3}{4} \Omega_{jlm}(\theta, \varphi). \quad (6.487)$$

$$\langle \Omega_{jlm} | \Omega_{j'l'm'} \rangle = \sum_{m_l m_s m'_l m'_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} C_{l'm'_l, \frac{1}{2}m'_s}^{j'm'} \quad (6.488)$$

$$\times \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta Y_{l, m_l}^*(\theta, \varphi) Y_{l', m'_l}(\theta, \varphi) \langle \chi_{m_s} | \chi_{m'_s} \rangle \quad (6.489)$$

$$= \sum_{m_l m_s m'_l m'_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} C_{l'm'_l, \frac{1}{2}m'_s}^{j'm'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s} \quad (6.490)$$

$$= \delta_{ll'} \sum_{m_l m_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{j'm'} \quad (6.491)$$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{ll'}. \quad (6.492)$$

Шаровые спиноры используются для построения релятивистских волновых функций электронов с определёнными  $j, l$  (чётностью  $(-1)^l$ ) и  $m$ .

## 6.9.2 Шаровые векторы (vector spherical harmonics)

Рассмотрим сферические функции

$$\hat{\mathbf{l}}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (6.493)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = m_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (6.494)$$

и циклический базис векторов (см. Ур. (6.189)-(6.191) и Ур. (6.304), (6.305))

$$\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.495)$$

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (6.496)$$

$$\mathbf{u}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x - i\mathbf{e}_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (6.497)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \mathbf{u}_{m_s} = 2 \mathbf{u}_{m_s}, \quad (6.498)$$

$$\hat{s}_z \mathbf{u}_{m_s} = m_s \mathbf{u}_{m_s}. \quad (6.499)$$

Рассмотрим прямое произведение подпространств  $\{Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)\}$  и  $\{\mathbf{u}_{m_s}\}$ . Определим в этом большом подпространстве оператор полного момента

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}. \quad (6.500)$$

Шаровые векторы определяются как

$$\mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=\pm 1,0} C_{lm_l, 1m_s}^{jm} Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \mathbf{u}_{m_s}. \quad (6.501)$$

Шаровые векторы являются собственными функциями для следующих операторов

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi) = j(j+1) \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.502)$$

$$\hat{j}_z \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi) = m \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.503)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi) = l(l+1) \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (6.504)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi) = 2 \mathbf{Y}_{jlm}(\theta, \varphi). \quad (6.505)$$

$$\langle \mathbf{Y}_{jlm} | \mathbf{Y}_{j'l'm'} \rangle = \sum_{m_l m_s m'_l m'_s} C_{lm_l, 1m_s}^{jm} C_{l'm'_l, 1m'_s}^{j'm'} \quad (6.506)$$

$$\times \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta Y_{l,m_l}^*(\theta, \varphi) Y_{l',m'_l}(\theta, \varphi) \langle \mathbf{u}_{m_s} | \mathbf{u}_{m'_s} \rangle \quad (6.507)$$

$$= \sum_{m_l m_s m'_l m'_s} C_{lm_l, 1m_s}^{jm} C_{l'm'_l, 1m'_s}^{j'm'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s} \quad (6.508)$$

$$= \delta_{ll'} \sum_{m_l m_s} C_{lm_l, 1m_s}^{jm} C_{lm_l, 1m_s}^{j'm'} \quad (6.509)$$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{ll'}. \quad (6.510)$$

Шаровые векторы используются для построения волновых функций фотонов с определёнными  $j$ ,  $l$  и  $m$ .

## 6.10 Движение в центральном поле. Радиальное уравнение Шрёдингера

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (6.511)$$

где  $m_e$  – масса частицы (электрона),  $V(\mathbf{r})$  – потенциал. Мы будем использовать атомную систему единиц

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad |e| = 1. \quad (6.512)$$

Рассмотрим центральное поле

$$V(\mathbf{r}) = V(r), \quad r = |\mathbf{r}|. \quad (6.513)$$

Уравнение Ур. (6.511) примет вид

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (6.514)$$

Запишем лапласиан в сферических координатах через оператор орбитального момента (см. Ур. (3.410), (6.74) )

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2} \quad (6.515)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = - \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad \hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.516)$$

$$\left( -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{2r^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (6.517)$$

Будем искать решение в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.518)$$

Таким образом, мы будем исследовать собственные функции уравнения Шрёдингера с определённым орбитальным моментом  $l$  и его проекцией на ось  $z$  ( $m$ ).

Получим нормировку функции  $P(r)$  (дискретный спектр)

$$\int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \psi = \int_0^\infty dr P^*(r) P(r) \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6.519)$$

$$= \int_0^\infty dr |P(r)|^2 = 1. \quad (6.520)$$

Заметим, что для сходимости этого интеграла необходимо, чтобы

$$rP(r)^2 \rightarrow 0, \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (6.521)$$

Подставив это в уравнение Ур. (6.517) получим уравнение для функции  $P(r)$  – радиальное уравнение Шрёдингера

$$\left( -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right) \frac{1}{r} P(r) = E \frac{1}{r} P(r). \quad (6.522)$$

Давайте упростим его.

$$\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} P = -\frac{1}{r^2} P + \frac{1}{r} P', \quad P' = \frac{\partial}{\partial r} P, \quad (6.523)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} P = \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( -\frac{1}{r^2} P + \frac{1}{r} P' \right) = \frac{\partial}{\partial r} (-P + rP'), \quad (6.524)$$

$$= -P' + P' + rP'' = rP'', \quad P'' = \frac{\partial^2}{\partial r^2} P. \quad (6.525)$$

$$-\frac{1}{2r^2} rP''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \frac{1}{r} P(r) + V(r) \frac{1}{r} P(r) = E \frac{1}{r} P(r), \quad (6.526)$$

$$-\frac{1}{2} P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} P(r) + V(r) P(r) = EP(r), \quad (6.527)$$

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right) P(r) = EP(r). \quad (6.528)$$

Если мы введём оператор импульса, отвечающий переменной  $r$  (см. Ур. (3.402))

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad \hbar = 1, \quad (6.529)$$

радиальное уравнение Шрёдингера запишется как

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right) P(r) = EP(r), \quad (6.530)$$

$$\left( \frac{\hat{p}_r^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) \right) P(r) = EP(r). \quad (6.531)$$

Это надо сравнить со следующим уравнением классической механики (закон сохранения энергии)

$$\frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m_e r^2} + V(r) = E, \quad p_r = m_e \dot{r}, \quad \mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]. \quad (6.532)$$

### 6.10.1 Асимптотика волновой функции при $r \rightarrow 0$

Рассмотрим вид радиального уравнения Шрёдингера Ур. (6.528) при  $r \rightarrow 0$ . Ограничимся случаем, когда потенциал  $rV(r) \rightarrow \text{const}$ , при  $r \rightarrow 0$ . Кулоновский потенциал ( $V = -e^2Z/r$ ) удовлетворяет этому условию. Найдём степенную зависимость функции  $P(r)$  в нуле. Подставим функцию  $P(r)$  в виде

$$P(r) = cr^k, \quad c \neq 0. \quad (6.533)$$

в Ур. (6.528) и устремим  $r$  к нулю

$$-\frac{1}{2}ck(k-1)r^{k-2} + \frac{l(l+1)}{2r^2}cr^k + Vcr^k = Ecr^k \Big| \times r^{-k+2}, \quad r \rightarrow 0. \quad (6.534)$$

Получаем уравнение на  $k$

$$-k(k-1) + l(l+1) = 0. \quad (6.535)$$

Мы имеем два возможных значения  $k$ :

$$k = l + 1, \quad (6.536)$$

$$k = -l. \quad (6.537)$$

Заметим, что значение  $k = -l$  отвечает нефизичным решениям радиального уравнения Шрёдингера. Действительно, рассмотрим возможные значения  $l$

1. При  $l \geq 1$  функция  $P(r)$  в нуле ведёт себя как

$$P(r) = \frac{c}{r^l}. \quad (6.538)$$

В этом случае условие нормировки Ур. (6.521) не выполнено.

2. При  $l = 0$  функция  $P(r)$  в нуле есть константа

$$P(r) = c. \quad (6.539)$$

Тогда функция  $\psi(\mathbf{r})$  ведёт себя как

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}cY_{00}(\theta, \varphi), \quad r \rightarrow 0, \quad Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (6.540)$$

В виду уравнения Пуассона

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (6.541)$$

функция  $\psi(\mathbf{r})$  не будет собственной функцией уравнения Шрёдингера, если потенциал  $V$  не содержит дельта-функции.

Таким образом, мы получаем

$$P(r) = cr^{l+1}, \quad r \rightarrow 0. \quad (6.542)$$

Соответственно,

$$\psi(\mathbf{r}) = c'r^l, \quad r \rightarrow 0. \quad (6.543)$$

Надо обратить внимание на то, что при  $r \rightarrow 0$  функция  $\psi(\mathbf{r})$  при  $l = 0$  не равна нулю, а при  $l \geq 1$  функция  $\psi(\mathbf{r})$  стремится к нулю. Причём, чем больше  $l$ , тем быстрее функция  $\psi(\mathbf{r})$  стремится к нулю при  $r \rightarrow 0$ .

### 6.10.2 Асимптотика волновой функции при $r \rightarrow \infty$

Рассмотрим асимптотику радиального уравнения Шрёдингера (6.528) при  $r \rightarrow \infty$

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right) P(r) = EP(r). \quad (6.544)$$

Рассмотрим случай короткодействующих потенциалов  $rV \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . Кулоновский потенциал ( $V = -e^2Z/r$ ) не удовлетворяет этому условию, он далекодействующий потенциал. В этом случае мы можем пренебречь центробежным членом и потенциалом  $V$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} P(r) = EP(r), \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.545)$$

Рассмотрим сначала дискретный спектр ( $E < 0$ )

$$P(r) = c_1 e^{r\kappa} + c_2 e^{-r\kappa}, \quad (6.546)$$

$$\kappa = \sqrt{-2E}. \quad (6.547)$$

Нас интересуют только физические решения, которые нормируются на единицу (или на дельта-функцию, как в случае непрерывного спектра), поэтому мы кладем  $c_1 = 0$ . Получаем, что для дискретного спектра асимптотика функции  $P(r)$  имеет вид

$$P(r) = c_2 e^{-r\kappa}. \quad (6.548)$$

Спектр радиального уравнения Шрёдингера (6.544) невырожденный: каждому уровню энергии  $E$  при фиксированном  $l$  отвечает одна функция  $P(r)$ .

Рассмотрим теперь непрерывный спектр ( $E > 0$ )

$$P(r) = c_1 e^{ipr} + c_2 e^{-ipr}, \quad (6.549)$$

$$p = \sqrt{2E}. \quad (6.550)$$

Не смотря на наличие двух линейно независимых решений в асимптотике при  $r \rightarrow \infty$ , фиксированная асимптотика при  $r \rightarrow 0$  приведёт к тому, что радиальное уравнение Шрёдингера (6.544) будет иметь по одному решению для каждой энергии  $E$ .

Замечание: в случае кулоновского поля  $V = -e^2 Z/r$  асимптотика при  $r \rightarrow \infty$  будет отличаться от Ур. (6.549), см. следующие параграфы.

Замечание: уровни энергии уравнения Шрёдингера (6.514) будут вырождены по магнитному квантовому числу  $m$  (если  $l \geq 1$ ), см. Ур. (6.518). В случае кулоновского поля уровни энергии будут также вырождены по  $l$ . Однако, у уравнения (6.544) для каждого фиксированного  $l$  спектр невырожденный.

## 6.11 Движение в кулоновском поле. Дискретный спектр

Мы будем рассматривать одноэлектронную систему – водородоподобные ионы.

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r), \quad (6.551)$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.552)$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $V(r)$  – потенциал центрального поля. Мы использовать атомную систему единиц

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad |e| = 1, \quad (6.553)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137} \quad - \text{постоянная тонкой структуры}. \quad (6.554)$$

Мы будем рассматривать кулоновский потенциал

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2 Z}{r} = -\frac{Z}{r}, \quad (6.555)$$

где  $Z$  – атомный номер ( $|e|Z$  – заряд ядра).

Гамильтониан Ур. (6.551) коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{l}}^2$  и  $\hat{l}_z$

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}^2] = 0, \quad (6.556)$$

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0. \quad (6.557)$$

Значит, эти операторы имеют общий набор функций. Будем искать решение в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.558)$$



то есть мы ищем состояния электрона с определённой энергией, орбитальным моментом ( $l$ ) и его проекцией на ось  $z$  ( $m$ ).

Для функции  $P(r)$  мы имеем следующее уравнение (см. Ур. (6.527))

$$-\frac{1}{2}P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P(r) + V(r)P(r) = EP(r). \quad (6.559)$$

Рассмотрим дискретный спектр ( $E < 0$ ).

В предыдущем параграфе мы получили, что функция  $P(r)$  имеет следующую асимптотику (см. Ур. (6.542), (6.548))

$$P(r) \sim r^{l+1}, \quad r \rightarrow 0, \quad (6.560)$$

$$P(r) \sim e^{-\kappa r}, \quad r \rightarrow \infty, \quad \kappa = \sqrt{-2E}. \quad (6.561)$$

С учётом этой асимптотики будем искать решение в виде

$$P(r) = r^{l+1}e^{-\kappa r}u(r). \quad (6.562)$$

$$P' = (l+1)r^l e^{-\kappa r}u - \kappa r^{l+1}e^{-\kappa r}u + r^{l+1}e^{-\kappa r}u'. \quad (6.563)$$

$$\begin{aligned} P'' &= l(l+1)r^{l-1}e^{-\kappa r}u - \kappa(l+1)r^l e^{-\kappa r}u + (l+1)r^l e^{-\kappa r}u' \\ &\quad - \kappa(l+1)r^l e^{-\kappa r}u + \kappa^2 r^{l+1}e^{-\kappa r}u - \kappa r^{l+1}e^{-\kappa r}u' \\ &\quad + (l+1)r^l e^{-\kappa r}u' - \kappa r^{l+1}e^{-\kappa r}u' + r^{l+1}e^{-\kappa r}u'' \\ &= \{[l(l+1)r^{-2} - 2\kappa(l+1)r^{-1} + \kappa^2]u + 2[(l+1)r^{-1} - \kappa]u' + u''\} r^{l+1}e^{-\kappa r}. \end{aligned} \quad (6.564)$$

Перепишем Ур. (6.559) в виде

$$P'' - l(l+1)r^{-2}P - 2V(r)P - \kappa^2 P = 0. \quad (6.565)$$

и подставим в него Ур. (6.564). Получим уравнение для функции  $u(r)$

$$\begin{aligned} [l(l+1)r^{-2} - 2\kappa(l+1)r^{-1} + \kappa^2]u + 2[(l+1)r^{-1} - \kappa]u' + u'' \\ + [-l(l+1)r^{-2} - 2V(r) - \kappa^2]u = 0. \end{aligned} \quad (6.566)$$

Домножим Ур. (6.566) на  $r$  и запишем его в виде

$$ru'' + [2(l+1) - 2\kappa r]u' - [2\kappa(l+1) + 2Vr]u = 0. \quad (6.567)$$

Подставив  $V(r) = -\frac{Z}{r}$ , получим

$$ru'' + [2(l+1) - 2\kappa r]u' - [2\kappa(l+1) - 2Z]u = 0. \quad (6.568)$$

Сделаем замену переменных

$$r = \frac{\rho}{2\kappa} \quad (6.569)$$

$$u(r) = v(2\kappa r) = v(\rho). \quad (6.570)$$

Уравнение Ур. (6.568) примет вид

$$\rho v'' + [2(l+1) - \rho]v' - \left[ (l+1) - \frac{Z}{\kappa} \right] v = 0. \quad (6.571)$$

Решением регулярным в нуле является вырожденная гипергеометрическая функция

$$v(\rho) = c F\left(l+1 - \frac{Z}{\kappa}; 2l+2; \rho\right) \quad (6.572)$$

$$u(r) = c F\left(l+1 - \frac{Z}{\kappa}; 2l+2; 2\kappa r\right) = c F\left(l+1 - \frac{Z}{\sqrt{-2E}}; 2l+2; 2\sqrt{-2E}r\right), \quad (6.573)$$

где  $c$  определяется условием нормировки.

Вырожденная гипергеометрическая функция (confluent hypergeometric function) или функция Куммера (Kummer's function) является решением дифференциального уравнения

$$zf'' + (c-z)f' - af = 0, \quad (6.574)$$

$$f(z) = F(a; c; z), \quad (6.575)$$

$$F(a; c; z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots + \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)z^n}{c(c+1)\dots(c+n-1)n!} + \dots \quad (6.576)$$

Условие обрывания этого ряда:  $a$  – целое отрицательное число или нуль ( $a \leq 0$ ).

Без доказательства: второе решение уравнения имеет вид

$$g(z) = z^{1-c} F(a-c+1; 2-c; z). \quad (6.577)$$

Оно нефизичное, так как не удовлетворяет условию нормировки Ур (6.521).

Покажем, что функция Ур. (6.576) есть решение дифференциального уравнения (6.574). Рассмотрим  $n$ -ый и  $(n+1)$ -ый член ряда ( $f_n$  и  $f_{n+1}$ ) и их производные

$$f_n = \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)z^n}{c(c+1)\dots(c+n-1)n!}, \quad (6.578)$$

$$f'_n = \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)z^{n-1}}{c(c+1)\dots(c+n-1)(n-1)!}, \quad (6.579)$$

$$f''_n = \frac{a(a+1)\dots(a+n-1)z^{n-2}}{c(c+1)\dots(c+n-1)(n-2)!}. \quad (6.580)$$

$$f_{n+1} = \frac{a(a+1)\cdots(a+n)z^{n+1}}{c(c+1)\cdots(c+n)(n+1)!}, \quad (6.581)$$

$$f'_{n+1} = \frac{a(a+1)\cdots(a+n)z^n}{c(c+1)\cdots(c+n)n!}, \quad (6.582)$$

$$f''_{n+1} = \frac{a(a+1)\cdots(a+n)z^{n-1}}{c(c+1)\cdots(c+n)(n-1)!}. \quad (6.583)$$

Подставим ряд Ур. (6.576) в дифференциальное уравнение (6.574), выделим члены с  $z^n$  и покажем, что они все сокращаются

$$z^n : \quad zf''_{n+1} + cf'_{n+1} - zf'_n - af_n \quad (6.584)$$

$$= z \frac{a(a+1)\cdots(a+n)z^{n-1}}{c(c+1)\cdots(c+n)(n-1)!} + c \frac{a(a+1)\cdots(a+n)z^n}{c(c+1)\cdots(c+n)n!} \quad (6.585)$$

$$- z \frac{a(a+1)\cdots(a+n-1)z^{n-1}}{c(c+1)\cdots(c+n-1)(n-1)!} - a \frac{a(a+1)\cdots(a+n-1)z^n}{c(c+1)\cdots(c+n-1)n!} \quad (6.586)$$

$$= \frac{a(a+1)\cdots(a+n-1)z^n}{c(c+1)\cdots(c+n-1)(n-1)!} \left[ \frac{(a+n)}{(c+n)} + c \frac{(a+n)}{(c+n)n} - \frac{1}{1} - a \frac{1}{n} \right] \quad (6.587)$$

$$= \frac{a(a+1)\cdots(a+n-1)z^n}{c(c+1)\cdots(c+n-1)(n-1)!} \left[ (a+n) \frac{n+c}{(c+n)n} - 1 - \frac{a}{n} \right] = 0. \quad (6.588)$$

Эти сокращения имеют место для каждого  $n$ . Тем самым мы доказали, что функция Ур. (6.576) есть решение дифференциального уравнения (6.574).

Асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции имеет вид (без доказательства)

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (6.589)$$

Для положительных  $z$ , как в нашем случае, можно пренебречь первым членом

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad z \rightarrow +\infty. \quad (6.590)$$

Таким образом, асимптотика функции  $P(r)$  будет (см. Ур. (6.562), (6.573))

$$P(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} u(r) \approx r^{l+1} e^{-\kappa r} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1 - \frac{Z}{\kappa})} e^{2\kappa r} (2\kappa r)^{-l-1 - \frac{Z}{\kappa}} \quad (6.591)$$

$$= c r^{-\frac{Z}{\kappa}} e^{\kappa r}. \quad (6.592)$$

Мы получаем экспоненциальный рост. Значит, для физических решений должно иметь место обрывание ряда Ур. (6.576).

Условие обрывания ряда Ур. (6.576)

$$a = l + 1 - \frac{Z}{\kappa} = -n_r, \quad n_r \geq 0, \quad (6.593)$$

$$\frac{Z}{\sqrt{-2E}} = n_r + l + 1 = n, \quad n \geq l + 1, \quad n \in Z. \quad (6.594)$$

Таким образом, получаем выражения для возможных энергий

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.595)$$

Величину  $n$  называют главным квантовым числом (principal quantum number). Эта формула называется формулой Бора (Niels Bohr).

Выражение для энергии (6.595) написано атомных единицах. Запишем её в терминах  $m_e c^2$

$$E_n = -m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (6.596)$$

где  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

При фиксированном главном квантовом числе  $n$  орбитальный момент может принимать значения (см. Ур. (6.594))

$$0 \leq l \leq n - 1. \quad (6.597)$$

Вырождение уровней энергии ( $E < 0$ ) по орбитальному моменту является следствием повышенной симметрии уравнения Шрёдингера с кулоновским полем. Можно показать (впервые это показал В.А. Фок), что это уравнение инвариантно относительно вращений по трёхмерной сфере в четырёхмерном пространстве. Также это вырождение можно объяснить существованием в кулоновском поле дополнительного интеграла движения (вектор Рунге-Ленца)

$$\mathbf{A} = \frac{Z\mathbf{r}}{r} - [\mathbf{p} \times \mathbf{l}]. \quad (6.598)$$

Следствием существования этого интеграла движения является замкнутость орбит (при  $E < 0$ ) в кулоновском поле.

В квантовой механике вектору Рунге-Ленца соответствует оператор

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{Z\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2}([\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{l}}] - [\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{p}}]). \quad (6.599)$$

Можно показать, что этот вектор коммутирует с гамильтонианом.

Рассмотрим энергетический спектр, определяемый формулой Бора (6.595).

Заметим, что уровни энергии вырождены по орбитальному моменту ( $l$ ) и по его проекции ( $m$ ). Найдём степень вырождения уровня энергии с главным квантовым числом  $n$

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{0+n-1}{2} n + n = n^2, \quad (6.600)$$

Получаем, что с учётом спина (возможны две проекции спина  $\mu = \pm \frac{1}{2}$ ) кратность вырождения уровня энергии есть  $2n^2$ .

Электроны обозначают как  $nl$ , где орбитальный момент обозначают буквами

$$l: \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \quad 4, \quad 5, \quad 6 \quad (6.601)$$

$$s, \quad p, \quad d, \quad f, \quad g, \quad h, \quad i. \quad (6.602)$$

$$\begin{aligned} n=1 &: 1s && : N_1 = 2, \\ n=2 &: 2s, 2p && : N_2 = 8, \\ n=3 &: 3s, 3p, 3d && : N_3 = 18, \\ n=4 &: 4s, 4p, 4d, 4f && : N_4 = 32. \end{aligned} \quad (6.603)$$

Электроны дискретного спектра (с отрицательной энергией) называют связанными электронами. Волновая функция таких электронов имеет экспоненциальное затухание при  $r \rightarrow \infty$ . Соответственно, среднее значение  $\bar{r}$  ограничено.

Минимальная энергия, которую необходимо передать связанному электрону, чтобы он перешёл в непрерывный ( $E = 0$ ) спектр называют потенциалом ионизации

$$I_n = -E_n. \quad (6.604)$$

Самый низкоэнергетический электрон – это  $1s$ -электрон, для его ионизации надо больше всего энергии.

С учётом Ур. (6.562), (6.573) нормированная на единицу функция  $P(r)$  имеет вид

$$\begin{aligned} P_{nl}(r) &= r \left( \frac{2m_e e^2 Z}{\hbar^2 n} \right)^{3/2} \frac{1}{(2l+1)!} \left[ \frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n} \right]^{1/2} \\ &\times \left( \frac{2m_e e^2 Z r}{\hbar^2 n} \right)^l e^{-\frac{m_e e^2 Z r}{\hbar^2 n}} F \left( l+1-n; 2l+2; \frac{2m_e e^2 Z r}{\hbar^2 n} \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{nl}(r) &= r \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \frac{1}{(2l+1)!} \left[ \frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n} \right]^{1/2} \\ &\times \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} F \left( l+1-n; 2l+2; \frac{2Zr}{a_0 n} \right). \end{aligned}$$

Нормировочная константа приводится без доказательства.

Здесь введён боровский радиус (в системе единиц СГС, где потенциал точечного ядра имеет вид  $V(r) = -e^2 Z/r$ )

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.529 \times 10^{-10} \text{ м} = 0.529 \text{ \AA} \quad (6.605)$$

и постоянная тонкой структуры (безразмерная величина)

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}. \quad (6.606)$$

Спин электрона равен  $s = \frac{1}{2}$ , его спиновую зависимость можно записать с помощью функции (см. Ур. (6.362))

$$\chi_\mu(\sigma) = \delta_{\frac{1}{2}\sigma, \mu}. \quad (6.607)$$

Волновая функция электрона с определённой энергией, орбитальным моментом ( $l$ ), его проекцией ( $m$ ) и проекцией спина ( $\mu$ ) на ось  $z$

$$\psi_{nlm\mu}(\mathbf{r}, \sigma, t) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\mu(\sigma) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (6.608)$$

$$\langle \psi_{nlm\mu} | \psi_{n'l'm'\mu'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (6.609)$$

Спиновая и временная зависимости тривиальны, их часто опускают.

Надо напомнить, что мы рассматривали одноэлектронные ионы.

## 6.12 1s-электрон

В предыдущем параграфе мы получили, что в кулоновском поле дискретный спектр энергии определяется формулой Бора

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.610)$$

Энергии приведены в атомной системе единиц.

Также её можно записать как

$$E_n = -m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (6.611)$$

где  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

Волновая функция электрона с определённой энергией, орбитальным моментом ( $l$ ), его проекцией ( $m$ ) и проекцией спина ( $\mu$ ) на ось  $z$  имеет вид

$$\psi_{nlm\mu}(\mathbf{r}, \sigma, t) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (6.612)$$

$$\langle \psi_{nlm\mu} | \psi_{n'l'm'\mu'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (6.613)$$

$$P_{nl}(r) = r \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \frac{1}{(2l+1)!} \left[ \frac{(n+l)!}{(n-l-1)! 2n} \right]^{1/2} \times \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} F \left( l+1-n; 2l+2; \frac{2Zr}{a_0 n} \right).$$

Спиновая и временная зависимости тривиальны, мы будем их опускать.

Рассмотрим величину энергии  $1s$ -электронов

$$m_e c^2 = 511 \text{ keV}. \quad (6.614)$$

$$E_{1s}^{(0)H, Z=1} \approx -13.6 \text{ eV}, \quad (6.615)$$

$$E_{1s}^{(0)U, Z=92} \approx -115 \text{ keV}. \quad (6.616)$$

Волновые функции  $1s$ -электрона имеют вид

$$P_{n=1, l=0}(r) = P_{10}(r) = r 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \quad (6.617)$$

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (6.618)$$

Вычислим среднее значение радиуса орбиты  $1s$ -электрона

$$\bar{r} = \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle \quad (6.619)$$

$$= 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^{\infty} dr r^3 e^{-2\frac{Zr}{a_0}} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{00}|^2 \quad (6.620)$$

$$= 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-4} \int_0^{\infty} d \left( \frac{2Zr}{a_0} \right) \left( \frac{2Zr}{a_0} \right)^3 e^{-2\frac{Zr}{a_0}} = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-4} \Gamma(4) \quad (6.621)$$

$$= \frac{3a_0}{2Z}. \quad (6.622)$$

$$\bar{\frac{1}{r}} = \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r} | \psi_{1s} \rangle \quad (6.623)$$

$$= 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr r e^{-2\frac{Zr}{a_0}} \int d\theta \int d\varphi \sin \theta |Y_{00}|^2 \quad (6.624)$$

$$= 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-2} \int_0^\infty d \left( \frac{2Zr}{a_0} \right) \left( \frac{2Zr}{a_0} \right) e^{-2\frac{Zr}{a_0}} = 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-2} \Gamma(2) \quad (6.625)$$

$$= \frac{Z}{a_0}. \quad (6.626)$$

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t}, \quad \Gamma(n) = (n-1)!. \quad (6.627)$$

Принято говорить, что характерный радиус орбиты  $1s$ -электрона ( $r_{1s}$ ) равен  $\frac{1}{Z}$  а.е. (атомных единиц) или  $\frac{a_0}{Z}$ , где

$$a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad - \text{боровский радиус (Bohr radius)}, \quad (6.628)$$

$$r_{1s} = \frac{a_0}{Z}. \quad (6.629)$$

Приведём зарядовые радиусы ядер

$$R_{Z=1}^{\text{нuc}} = 0.84 \times 10^{-15} \text{ м}, \quad - \text{зарядовый радиус протона}, \quad (6.630)$$

$$R_{Z=92}^{\text{нuc}} = 5.86 \times 10^{-15} \text{ м}, \quad - \text{зарядовый радиус ядра урана}. \quad (6.631)$$



$$\bar{p}^2 = \langle \psi_{1s} | \hat{\mathbf{p}}^2 | \psi_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | -\hbar^2 \Delta | \psi_{1s} \rangle = \hbar^2 \langle \psi_{1s} | \left[ -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{l}^2}{r^2} \right] | \psi_{1s} \rangle \quad (6.632)$$

$$= \hbar^2 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \left( -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \int d\theta \int d\varphi \sin \theta |Y_{00}|^2 \quad (6.633)$$

$$= \hbar^2 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} (-1) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( -\frac{Z}{a_0} \right) r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (6.634)$$

$$= \hbar^2 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{Z}{a_0} \left( 2r e^{-\frac{Zr}{a_0}} - \frac{Z}{a_0} r^2 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right) \quad (6.635)$$

$$= \hbar^2 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-1} \int_0^\infty d \left( \frac{2Zr}{a_0} \right) \left( \left( \frac{2Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} - \frac{1}{4} \left( \frac{2Zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \quad (6.636)$$

$$= \hbar^2 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{2Z}{a_0} \right)^{-1} \left( \Gamma(2) - \frac{1}{4} \Gamma(3) \right) = \frac{\hbar^2 Z^2}{a_0^2} = (m_e c \alpha Z)^2. \quad (6.637)$$

Мы получили, что характерный импульс 1s-электрона равен  $Z$  а.е. (атомных единиц) или

$$p_{1s} = m_e c \alpha Z, \quad (6.638)$$

где  $c$  – скорость света,  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

Найдём волновую функцию 1s-электрона в импульсном представлении

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}) &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\cos(\theta) e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} \cos(\theta)} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{Z}{a_0}r} \frac{\hbar}{-ipr} (e^{-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}} - e^{i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2\pi \frac{\hbar}{-ip} \int_0^\infty dr r \left( e^{-\left(\frac{Z}{a_0} + i\frac{p}{\hbar}\right)r} - e^{-\left(\frac{Z}{a_0} - i\frac{p}{\hbar}\right)r} \right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (6.639) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} dr r e^{-(Z \pm ip)r} &= \frac{1}{(Z \pm ip)^2} \int_0^{\infty} d[(Z \pm ip)r] [(Z \pm ip)r] e^{-[(Z \pm ip)r]} \\
&= \frac{1}{(Z \pm ip)^2} \Gamma(2) = \frac{1}{(Z \pm ip)^2}
\end{aligned} \tag{6.640}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\psi}_{1s}(\mathbf{p}) &= (2\pi)^{-3/2} 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\pi \frac{\hbar}{-ip} \left( \frac{1}{\left(\frac{Z}{a_0} + i\frac{p}{\hbar}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{Z}{a_0} - i\frac{p}{\hbar}\right)^2} \right) \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
&= (2\pi)^{-3/2} 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\pi \frac{\hbar}{-ip} \frac{-4i\frac{Zp}{a_0\hbar}}{\left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right]^2} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
&= (2\pi)^{-3/2} 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\pi \frac{4\frac{Z}{a_0}}{\left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right]^2} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
&= \frac{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} 2^{5/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right]^2} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}
\end{aligned} \tag{6.641}$$

Итак, волновые функции  $1s$ -электрона в координатном и импульсом представлении имеют вид

$$\psi_{1s,\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \sigma) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \chi_{\pm\frac{1}{2}}(\sigma), \tag{6.642}$$

$$\tilde{\psi}_{1s,\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{p}, \sigma) = \frac{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} 2^{5/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\left[\left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right]^2} \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \chi_{\pm\frac{1}{2}}(\sigma). \tag{6.643}$$

Характерные радиус орбиты и импульс равны

$$r_{1s} = \frac{1}{Z} \text{ а.у.}, \quad r_{1s} = \frac{a_0}{Z}, \quad a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ м}, \tag{6.644}$$

$$p_{1s} = Z \text{ а.у.}, \quad p_{1s} = m_e c \alpha Z. \tag{6.645}$$

Заметим, что не смотря на то, что  $r_{1s}p_{1s} = 1$  ( $r_{1s}p_{1s} = \hbar$ ) орбитальный момент у  $1s$ -электрона равен нулю ( $l = 0$ ).

Также обратим внимание на то, что  $\frac{p_{1s}}{m_e} = \alpha Z$ . Для урана ( $Z = 92$ )  $\alpha Z \approx \frac{Z}{137} \approx 0.67$ , соответственно,  $\frac{p_{1s}}{m_e} \approx 0.67c$ .

## 6.13 Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр ( $\psi_{Elm\mu}$ )

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r)\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.646)$$

где  $m_e$  – масса электрона,  $V(r)$  – потенциал центрального поля.

Мы будем рассматривать кулоновский потенциал

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2 Z}{r}, \quad (6.647)$$

где  $Z$  – атомный номер ( $|e|Z$  – заряд ядра).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2 Z}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.648)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{m_e e^2 Z}{\hbar^2 r}\right)\psi(\mathbf{r}) = \frac{m_e}{\hbar^2} E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.649)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z'}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E'\psi(\mathbf{r}), \quad (6.650)$$

где

$$E' = \frac{m_e}{\hbar^2} E, \quad (6.651)$$

$$Z' = \frac{m_e e^2}{\hbar^2} Z. \quad (6.652)$$

Будем искать решение в виде

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.653)$$

то есть мы ищем состояния электрона с определённой энергией, орбитальным моментом ( $l$ ) и его проекцией на ось  $z$  ( $m$ ).

Для функции  $P_{El}(r)$  мы имеем следующее уравнение (см. Ур. (6.527))

$$-\frac{1}{2} P_{El}'' + \frac{l(l+1)}{2r^2} P_{El} - \frac{Z'}{r} P_{El} = E P_{El}. \quad (6.654)$$

Рассмотрим случай  $E > 0$  и будем искать решение в виде

$$P_{El}(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} u(r) = r^{l+1} e^{-ip'r} u(r), \quad \kappa = ip' = \sqrt{-2E'}. \quad (6.655)$$

$$E' = \frac{p'^2}{2}. \quad (6.656)$$

Введём величину  $p$ :

$$p = \hbar p', \quad (6.657)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{m_e} E' = \frac{p^2}{2m_e}. \quad (6.658)$$

Величина  $p$  имеет смысл модуля импульса на бесконечности (при  $r \rightarrow \infty$ ).

Функция  $u(r)$  по прежнему будет удовлетворять Ур. (6.568)

$$ru'' + [2(l+1) - 2\kappa r]u' - [2\kappa(l+1) - 2Z']u = 0. \quad (6.659)$$

Выше (см. Ур. (6.573)) мы нашли, что функция  $u(r)$  имеет вид (второе решение сингулярно в нуле и является нефизичным)

$$u(r) = C F(l+1 - \frac{Z'}{\kappa}; 2l+2; 2\kappa r) \quad (6.660)$$

$$= C F(l+1 - \frac{Z'}{\sqrt{-2E'}}; 2l+2; 2\sqrt{-2E'}r), \quad (6.661)$$

где  $C$  определяется условием нормировки.

Соответственно, функция  $P(r)$  примет вид

$$P_{El}(r) = Cr^{l+1} e^{-ip'r} F(l+1 + \frac{iZ'}{p'}; 2l+2; 2ip'r), \quad (6.662)$$

нормировочную константу  $C$  определим ниже из условия нормировки функции  $P(r)$  на дельта-функцию.

Асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции имеет вид (без доказательства)

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (6.663)$$

Рассмотрим асимптотику функции  $P(r)$

$$P(r) \approx Cr^{l+1} e^{-ip'r} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1 - \frac{iZ'}{p'})} (-2ip'r)^{-\frac{iZ'}{p'} - l - 1} \quad (6.664)$$

$$+ Cr^{l+1} e^{-ip'r} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1 + \frac{iZ'}{p'})} e^{2ip'r} (2ip'r)^{\frac{iZ'}{p'} - l - 1}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.665)$$

Заметим, что первый и второй член Ур. (6.665) отличаются только комплексным сопряжением, соответственно, функция  $P(r)$  может быть представлена как удвоенная вещественная часть второго члена Ур. (6.665)

$$P(r) \approx 2C \operatorname{Re} \left\{ r^{l+1} e^{-ip'r} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1 + \frac{iZ'}{p'})} e^{2ip'r} (2ip'r)^{\frac{iZ'}{p'} - l - 1} \right\}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.666)$$

Используем также следующие равенства

$$\Gamma(2l+2) = (2l+1)! \quad (6.667)$$

$$\frac{1}{\Gamma(l+1 + \frac{iZ'}{p'})} = \frac{1}{|\Gamma(l+1 \pm \frac{iZ'}{p'})|} e^{i\delta_l}, \quad \delta_l = -\arg \left( \Gamma(l+1 + \frac{iZ'}{p'}) \right), \quad (6.668)$$

$$(2ip'r)^{\frac{iZ'}{p'} - l - 1} = i^{\frac{iZ'}{p'} - l - 1} (2p'r)^{\frac{iZ'}{p'} - l - 1} = e^{-\frac{\pi Z'}{2p'} + i\frac{\pi}{2}(-l-1)} e^{i\frac{Z'}{p'} \ln(2p'r)} (2p'r)^{-l-1}. \quad (6.669)$$

Величины  $\delta_l$  называют кулоновскими фазами.

Получаем асимптотику функции  $P_{El}(r)$  в виде

$$P_{El}(r) \approx 2C \operatorname{Re} \left\{ \frac{(2l+1)!}{|\Gamma(l+1 + \frac{iZ'}{p'})|} e^{-\frac{\pi Z'}{2p'}} e^{i(p'r + \frac{Z'}{p'} \ln(2p'r) + \delta_l - \frac{\pi}{2}(l+1))} (2p')^{-l-1} \right\} \quad (6.670)$$

$$= 2C \frac{(2l+1)!}{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ'}{p'})|} e^{-\frac{\pi Z'}{2p'}} \cos \left( p'r + \frac{Z'}{p'} \ln(2p'r) + \delta_l - \frac{\pi(l+1)}{2} \right) \quad (6.671)$$

$$\times (2p')^{-l-1} \quad (6.672)$$

$$= 2C \frac{(2l+1)!}{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ'}{p'})|} e^{-\frac{\pi Z'}{2p'}} \sin \left( p'r + \frac{Z'}{p'} \ln(2p'r) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right) (2p')^{-l-1}. \quad (6.673)$$

Введём новую константу  $C'$

$$C' = C \frac{(2l+1)!}{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ'}{p'})|} e^{-\frac{\pi Z'}{2p'}} (2p')^{-l-1}, \quad (6.674)$$

$$P_{El}(r) \approx 2C' \sin \left( p'r + \frac{Z'}{p'} \ln(2p'r) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right), \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.675)$$

Пренебрегая медленно меняющимся логарифмом, постоянными фазами и используя ра-

ВЕНСТВО

$$\int_0^{\infty} dr \sin(p_1 r) \sin(p_2 r) = \frac{\pi}{2} \delta(p_1 - p_2), \quad p_1 > 0, \quad p_2 > 0, \quad (6.676)$$

$$\int_0^{\infty} dr \sin(p_1 r) \sin(p_2 r) = \int_0^{\infty} dr \frac{(-1)}{4} (e^{ip_1 r} - e^{-ip_1 r})(e^{ip_2 r} - e^{-ip_2 r}) \quad (6.677)$$

$$= \frac{1}{4} \int_0^{\infty} dr (e^{i(p_1-p_2)r} + e^{i(p_2-p_1)r} - [e^{i(p_1+p_2)r} + e^{-i(p_1+p_2)r}]) \quad (6.678)$$

$$= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dr (e^{i(p_1-p_2)r} - e^{i(p_2+p_1)r}) \quad (6.679)$$

$$= \frac{\pi}{2} \delta(p_1 - p_2) - \frac{\pi}{2} \delta(p_1 + p_2) \quad (6.680)$$

$$= \frac{\pi}{2} \delta(p_1 - p_2), \quad p_1 > 0, \quad p_2 > 0, \quad (6.681)$$

получаем, что функция  $P(r)$  нормирована на дельта-функцию

$$\int_0^{\infty} dr P_{E_1 l}^*(r) P_{E_2 l}(r) = 2\pi \delta(p_1' - p_2') |C'|^2 = 2\pi \delta\left(\frac{p_1}{\hbar} - \frac{p_2}{\hbar}\right) |C'|^2 \quad (6.682)$$

$$= 2\pi \hbar \delta(p_1 - p_2) |C'|^2 = \frac{2\pi \hbar p}{m_e} \delta(E_1' - E_2') |C'|^2. \quad (6.683)$$

Мы использовали свойства дельта-функции (см. Ур. (2.282))

$$\delta(E_1 - E_2) = \delta\left(\frac{p_1^2}{2m_e} - \frac{p_2^2}{2m_e}\right) = \frac{1}{\left|\frac{d}{dp_1} \frac{p_1^2}{2m_e}\right|} \delta(p_1 - p_2) \quad (6.684)$$

$$= \frac{m_e}{p_1} \delta(p_1 - p_2). \quad (6.685)$$

Выберем

$$C' = (2\pi \hbar)^{-1/2} p^{-1/2} m_e^{1/2}. \quad (6.686)$$

Согласно (6.674) нормировочная константа  $C$  оказывается равной

$$C = [(2\pi)^{-1/2} p^{-1/2}] \frac{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ}{p})|}{(2l+1)!} e^{\frac{\pi Z}{2p}} (2p)^{l+1}.$$

Волновая функция  $P_E(r)$  имеет вид

$$P_{E'p'}(r) = [(2\pi)^{-1/2} p'^{-1/2}] e^{\frac{\pi Z'}{2p'}} \frac{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ'}{p'})|}{(2l+1)!} (2p'r)^{l+1} e^{-ip'r} \quad (6.687)$$

$$\times F(l+1 + \frac{iZ'}{p'}; 2l+2; 2ip'r), \quad (6.688)$$

$$\int_0^\infty dr P_{E_1}^*(r) P_{E_2}(r) = \frac{1}{p_1} \delta(p_1 - p_2) = \delta(E_1 - E_2), \quad E' = \frac{p'^2}{2}. \quad (6.689)$$

$$P_{Ep}(r) = \sqrt{m_e} [(2\pi\hbar)^{-1/2} p^{-1/2}] e^{\frac{\pi m_e e^2 Z}{2\hbar p}} \frac{|\Gamma(l+1 - \frac{im_e e^2 Z}{\hbar p})|}{(2l+1)!} \left(\frac{2pr}{\hbar}\right)^{l+1} e^{-i\frac{pr}{\hbar}} \times {}_1F_1\left(l+1 + \frac{im_e e^2 Z}{\hbar p}; 2l+2; \frac{2ipr}{\hbar}\right) \quad (6.690)$$

$$= \sqrt{m_e} [(2\pi\hbar)^{-1/2} p^{-1/2}] e^{\frac{\pi Z\hbar}{2a_0 p}} \frac{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ\hbar}{a_0 p})|}{(2l+1)!} \left(\frac{2pr}{\hbar}\right)^{l+1} e^{-i\frac{pr}{\hbar}} \quad (6.691)$$

$$\times {}_1F_1\left(l+1 + \frac{iZ\hbar}{a_0 p}; 2l+2; \frac{2ipr}{\hbar}\right). \quad (6.692)$$

$$\int_0^\infty dr P_{E_1}^*(r) P_{E_2}(r) = \frac{m_e}{p_1} \delta(p_1 - p_2) = \delta(E_1 - E_2), \quad E = \frac{p^2}{2m_e}. \quad (6.693)$$

Асимптотика функции  $P_E(r)$  при  $(r \rightarrow \infty)$  имеет вид

$$P_{E'p'}(r) \approx [(2\pi)^{-1/2} p'^{-1/2}] 2 \sin\left(p'r + \frac{Z'}{p'} \ln(2p'r) + \delta_l - \frac{\pi l}{2}\right), \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.694)$$

$$P_{Ep}(r) \approx \sqrt{m_e} [(2\pi\hbar)^{-1/2} p^{-1/2}] 2 \sin\left(\frac{pr}{\hbar} + \frac{m_e e^2 Z}{\hbar p} \ln\left(\frac{2pr}{\hbar}\right) + \delta_l - \frac{\pi l}{2}\right) \quad (6.695)$$

$$= \sqrt{m_e} [(2\pi\hbar)^{-1/2} p^{-1/2}] 2 \sin\left(\frac{pr}{\hbar} + \frac{Z\hbar}{a_0 p} \ln\left(\frac{2pr}{\hbar}\right) + \delta_l - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (6.696)$$

От функции, отвечающей свободной частице ( $Z = 0$ ), Ур. (6.694) отличается наличием логарифмического члена и кулоновских фаз  $\delta_l$  (см. Ур. (6.668)) в аргументе синуса, исчезающих при  $Z \rightarrow 0$ .

Таким образом, в случае непрерывного спектра волновая функция электрона с определённой энергией ( $E$ ), орбитальным моментом ( $l$ ), его проекцией ( $m$ ) и проекцией спина ( $\mu$ ) (см. Ур. (6.362), (6.607)) на ось  $z$  имеет вид

$$\psi_{Elm\mu}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{r} P_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\mu(\sigma), \quad (6.697)$$

$$\langle \psi_{Elm\mu} | \psi_{E'l'm'\mu'} \rangle = \delta(E - E') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (6.698)$$

## 6.14 Свободная частица как частица в центральном поле

Рассмотрим стационарное уравнение Шрёдингера, отвечающее свободной частице

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2m_e}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (6.699)$$

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (6.700)$$

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad |e| = 1. \quad (6.701)$$

Волновая функция свободного электрона с определённой энергией ( $E$ ) и импульсом ( $\mathbf{p}$ ) имеет вид

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}, \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2}, \quad (6.702)$$

$$\langle\psi_{\mathbf{p}}|\psi_{\mathbf{p}'}\rangle = (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (6.703)$$

Найдём волновую функцию электрона с определённой энергией ( $E$ ), орбитальным моментом ( $l$ ), его проекцией ( $m$ ). Будем искать волновую функцию в виде

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.704)$$

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2}, \quad (6.705)$$

$$p = |\mathbf{p}|. \quad (6.706)$$

$$\left(-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{2r^2}\right)R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.707)$$

$$\left(-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{l(l+1)}{2r^2}\right)R(r) = \frac{p^2}{2}R(r). \quad (6.708)$$

Сделаем замену переменной

$$z = pr, \quad (6.709)$$

$$f(z) = R\left(\frac{z}{p}\right). \quad (6.710)$$



Функция  $f(z)$  удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} z^2 \frac{\partial}{\partial z} + \frac{l(l+1)}{z^2}\right) f(z) = f(z), \quad (6.711)$$

$$-\frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} z^2 \frac{\partial}{\partial z} f(z) + \frac{l(l+1)}{z^2} f(z) = f(z), \quad (6.712)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial z^2} f(z) - \frac{2}{z} \frac{\partial}{\partial z} f(z) + \frac{l(l+1)}{z^2} f(z) = f(z) \quad (6.713)$$

или

$$\left(z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2z \frac{\partial}{\partial z} + z^2 - l(l+1)\right) f(z) = 0. \quad (6.714)$$

Решением этого уравнения являются сферические функции Бесселя (spherical Bessel functions)

$$f(z) = A_1 j_l(z) + A_2 y_l(z), \quad (6.715)$$

соответственно,

$$R(r) = A_1 j_l(pr) + A_2 y_l(pr), \quad p = \sqrt{2E}. \quad (6.716)$$

Сферические функции Бесселя ( $j_l(z)$ ) и Неймана (Neumann) ( $y_l(z)$ ) следующим образом связаны с функциями Бесселя первого и второго рода

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z), \quad (6.717)$$

$$y_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{-l-\frac{1}{2}}(z) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} Y_{l+\frac{1}{2}}(z). \quad (6.718)$$

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z}, \quad (6.719)$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z}, \quad (6.720)$$

$$y_0(z) = -\frac{\cos z}{z}, \quad (6.721)$$

$$y_1(z) = -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z}. \quad (6.722)$$

Также вводят сферические функции Ханкеля (spherical Hankel functions) первого и второго рода

$$h_l^{(1)}(z) = j_l(z) + iy_l(z), \quad (6.723)$$

$$h_l^{(2)}(z) = j_l(z) - iy_l(z). \quad (6.724)$$

$$h_0^{(1)}(z) = -i \frac{e^{iz}}{z}, \quad (6.725)$$

$$h_1^{(1)}(z) = -i \frac{e^{iz}}{z^2} - \frac{e^{iz}}{z} = -\frac{e^{iz}}{z} \left(1 + \frac{i}{z}\right), \quad (6.726)$$

$$h_0^{(2)}(z) = i \frac{e^{-iz}}{z}, \quad (6.727)$$

$$h_1^{(2)}(z) = i \frac{e^{-iz}}{z^2} - \frac{e^{-iz}}{z} = -\frac{e^{-iz}}{z} \left(1 - \frac{i}{z}\right). \quad (6.728)$$

Рассмотрим асимптотику при  $|z| \rightarrow \infty$

$$j_l(z) \approx \frac{1}{z} \sin \left( z - \frac{\pi l}{2} \right), \quad |z| \rightarrow \infty, \quad (6.729)$$

$$y_l(z) \approx -\frac{1}{z} \cos \left( z - \frac{\pi l}{2} \right), \quad |z| \rightarrow \infty, \quad (6.730)$$

$$h_l^{(1)}(z) \approx (-i)^{l+1} \frac{e^{iz}}{z}, \quad |z| \rightarrow \infty, \quad (6.731)$$

$$h_l^{(2)}(z) \approx i^{l+1} \frac{e^{-iz}}{z}, \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (6.732)$$

и асимптотику при  $z \rightarrow 0$

$$j_l(z) \approx \frac{z^l}{(2l+1)!!}, \quad z \rightarrow 0, \quad (6.733)$$

$$y_l(z) \approx -\frac{(2l-1)!!}{z^{l+1}}, \quad z \rightarrow 0. \quad (6.734)$$

Используя асимптотику (6.729) и формулу (6.676), получаем условие нормировки функций Бесселя

$$\int_0^\infty dz z^2 j_l(pz) j_l(p'z) = \frac{\pi}{2p^2} \delta(p-p'). \quad (6.735)$$

Таким образом, радиальная функция  $R(r)$ , описывающая свободную частицу, имеет вид

$$R_E(r) = c j_l(pr), \quad E = \frac{p^2}{2}. \quad (6.736)$$

$$\int_0^{\infty} dr r^2 R_{E,l}(r) R_{E',l}(r) = |c|^2 \int_0^{\infty} dr r^2 j_l(pr) j_l(p'r) \quad (6.737)$$

$$= |c|^2 \frac{\pi}{2p^2} \delta(p - p') \quad (6.738)$$

$$= |c|^2 \frac{\pi}{2p} \delta(E - E') = |c|^2 \frac{\pi}{2\sqrt{2E}} \delta(E - E'). \quad (6.739)$$

Нормировочная константы, отвечающие нормировки на импульс ( $c_p$ ) и энергию ( $c_E$ ), имеют вид

$$c_p = \sqrt{\frac{2p^2}{\pi}}, \quad (6.740)$$

$$c_E = \sqrt{\frac{2\sqrt{2E}}{\pi}}. \quad (6.741)$$

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2\sqrt{2E}}{\pi}} j_l(\sqrt{2E}r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.742)$$

$$\langle \psi_{Elm} | \psi_{E'l'm'} \rangle = \delta(E - E') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (6.743)$$

$$\psi_{plm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2p^2}{\pi}} j_l(pr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.744)$$

$$\langle \psi_{plm} | \psi_{p'l'm'} \rangle = \delta(p - p') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (6.745)$$

Имеет место следующие равенства (без доказательства)

$$\sum_{m=-1}^l Y_{lm}^*(\theta_p, \varphi_p) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta), \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{pr}, \quad (6.746)$$

$$e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(pr) P_l(\cos \theta) \quad (6.747)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^l i^l 4\pi j_l(pr) Y_{lm}^*(\theta_p, \varphi_p) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r), \quad (6.748)$$

где  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{k}$ ,  $P_l(x)$  – полиномы Лежандра,  $\theta_p, \varphi_p, \theta_r, \varphi_r$  – углы векторов  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ , соответственно.

Если мы будем искать волновую функцию не в виде (6.704)

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.749)$$

а в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}P(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (6.750)$$

мы получим, что функция  $P(r)$  удовлетворяет уравнению (см. Ур. (6.654))

$$-\frac{1}{2}P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P(r) = EP(r) \quad (6.751)$$

и может быть записана в виде

$$P(r) = rR(r) = A_1 r j_l(pr) + A_2 r y_l(pr) = B_1 r h_l^{(1)}(pr) + B_2 r h_l^{(2)}(pr), \quad (6.752)$$

$$p = \sqrt{2E}. \quad (6.753)$$

## 6.15 Движение в кулоновском поле. Непрерывный спектр $(\psi_{\mathbf{p}\mu}^{(\pm)})$

Рассмотрим волновую функцию электрона с определённым импульсом в асимптотике (в нерелятивистской теории спиновая зависимость тривиальна). Будем нормировать её следующим образом

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)+}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (6.754)$$

$$= (2\pi)^3 \frac{1}{p^2} \delta(p - p') \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (6.755)$$

Для короткодействующего потенциала волновые функции определяются асимптотиками

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(+)(Z)}(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} + f^{(+)}(\mathbf{n}) \frac{e^{ipr}}{r} = \psi_{\mathbf{p}}^{(Z=0)}(\mathbf{r}) + f^{(+)}(\mathbf{n}) \frac{e^{ipr}}{r}, \quad (6.756)$$

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(-)(Z)}(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} + f^{(-)}(\mathbf{n}) \frac{e^{-ipr}}{r} = \psi_{\mathbf{p}}^{(Z=0)}(\mathbf{r}) + f^{(-)}(\mathbf{n}) \frac{e^{-ipr}}{r}, \quad (6.757)$$

где  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ . В случае кулоновского (дальнодействующего) потенциала мы постараемся получить похожую асимптотику.

Первый член в асимптотике описывает падающую волну, второй член рассеянную (см. Ур. (3.326) при  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ )

$$\mathbf{j}[\psi](\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t) + (\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, t))^* \psi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (6.758)$$

$$= -\frac{i}{2} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t) \right). \quad (6.759)$$

$$\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{e}_r \hat{p}_r + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \hat{p}_\theta + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \hat{p}_\varphi, \quad (6.760)$$

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (6.761)$$

Потоки падающей и рассеянной волны имеют вид ( $\mathbf{e}_r = \mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ )

$$\mathbf{j}[e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}] \approx \mathbf{p}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (6.762)$$

$$\mathbf{j}[f^{(\pm)}(\mathbf{n}) \frac{e^{\pm i\mathbf{p}\mathbf{r}}}{r}] \approx \pm p \mathbf{n} |f^{(+)}(\mathbf{n})|^2 \frac{1}{r^2} + O\left(\frac{1}{r^3}\right), \quad r \rightarrow \infty. \quad (6.763)$$

Разложим волновые функции  $\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)}(\mathbf{r})$  по функциям  $\psi_{Elm}(\mathbf{r})$ .

Рассмотрим сначала разложение волновой функции свободного электрона ( $Z = 0$ )

$$\begin{aligned} \psi^{(Z=0)}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(pr) P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l 4\pi j_l(pr) Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{n}), \end{aligned} \quad (6.764)$$

где  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ ,  $\boldsymbol{\nu} = \mathbf{p}/p$ ,  $\cos \theta = \boldsymbol{\nu}\mathbf{n}$ ,  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ .

Рассмотрим асимптотику ( $r \rightarrow \infty$ )

$$\psi^{(Z=0)}(\mathbf{r}) \approx 4\pi \sum_{lm} i^l \frac{1}{pr} \sin\left(pr - \frac{\pi l}{2}\right) Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{n}) \quad (6.765)$$

$$= \frac{1}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \sin\left(pr - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (6.766)$$

$$4\pi \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{n}) = (2l+1) P_l(\boldsymbol{\nu}\mathbf{n}) = (2l+1) P_l(\cos \theta). \quad (6.767)$$

Разложение функций  $\psi^{(\pm)(Z)}(\mathbf{r})$  будем искать в виде

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)(Z)}(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{p}} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) e^{i\phi_l^{(\pm)}} i^l \psi_{Elm}^{(Z)}(\mathbf{r}). \quad (6.768)$$

Используя асимптотику функции  $\psi_{Elm}(\mathbf{r})$  (6.694), получаем

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)(Z)}(\mathbf{r}) \approx \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{p}} \sum_{lm} i^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) e^{i\phi_l^{(\pm)}} \quad (6.769)$$

$$\times \left[ (2\pi)^{-1/2} p^{-1/2} \frac{2}{r} \sin \left( pr + \frac{Z}{p} \ln(2pr) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right) Y_{lm}(\mathbf{n}) \right] \quad (6.770)$$

$$= \frac{4\pi}{pr} \sum_{lm} i^l Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{n}) e^{i\phi_l^{(\pm)}} \sin \left( pr + \frac{Z}{p} \ln(2pr) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right) \quad (6.771)$$

$$= \frac{1}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{i\phi_l^{(\pm)}} \sin \left( pr + \frac{Z}{p} \ln(2pr) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right). \quad (6.772)$$

Надо обратить внимание на присутствие логарифмического члена в синусе. Этот логарифм приводит к тому, что, строго говоря, асимптотика в кулоновском потенциале отличается от Ур. (6.756), (6.757) как для падающей, так и для рассеянной волны. Во многих случаях этим логарифмическим членом можно пренебречь. Мы это будем обсуждать при изучении теории рассеяния.

Легко убедиться, что

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)(Z \rightarrow 0)}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{\mathbf{p}}^{(Z=0)}(\mathbf{r}). \quad (6.773)$$

Пренебрегая медленно меняющимся логарифмом, мы можем записать

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)(Z)}(\mathbf{r}) - \psi_{\mathbf{p}}^{(Z=0)}(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \quad (6.774)$$

$$\times \left[ e^{i\phi_l^{(\pm)}} \sin \left( pr + \frac{Z}{p} \ln(2pr) + \delta_l - \frac{\pi l}{2} \right) - \sin \left( pr - \frac{\pi l}{2} \right) \right] \quad (6.775)$$

$$= \frac{1}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} \quad (6.776)$$

$$\times \left[ e^{i\phi_l^{(\pm)}} \exp \left( ipr + i\delta_l - i\frac{\pi l}{2} \right) - \exp \left( ipr - i\frac{\pi l}{2} \right) \right] \quad (6.777)$$

$$- e^{i\phi_l^{(\pm)}} \exp \left( -ipr - i\delta_l + i\frac{\pi l}{2} \right) + \exp \left( -ipr + i\frac{\pi l}{2} \right) \right] \quad (6.778)$$

$$= \frac{1}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} \quad (6.779)$$

$$\times \left[ e^{ipr - i\frac{\pi l}{2}} \left\{ e^{i\delta_l + i\phi_l^{(\pm)}} - 1 \right\} - e^{-ipr + i\frac{\pi l}{2}} \left\{ e^{-i\delta_l + i\phi_l^{(\pm)}} - 1 \right\} \right]. \quad (6.780)$$

Мы имеем два члена в фигурных скобках. В случае асимптотики  $\psi_{\mathbf{p}}^{(+)}$  должен зануляться второй член и мы получаем  $\phi_l^{(+)} = \delta_l$ . В случае асимптотики  $\psi_{\mathbf{p}}^{(-)}$  должен зануляться первый член и мы получаем  $\phi_l^{(-)} = -\delta_l$ .

Отбрасывая “(-1)” в фигурных скобках Ур. (6.780), получаем выражения для амплитуд сходящейся и расходящейся волны (см. Ур. (6.756), (6.757))

$$f^{(+)}(\mathbf{n}) = \frac{1}{p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} e^{-i\frac{\pi l}{2}} e^{2i\delta_l}, \quad (6.781)$$

$$f^{(-)}(\mathbf{n}) = \frac{1}{p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} e^{i\frac{\pi l}{2}} e^{-2i\delta_l}. \quad (6.782)$$

Напомним, что угол  $\theta$  – это угол между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ , соответственно,  $\cos \theta = \mathbf{pr}/(pr) = \boldsymbol{\nu}\mathbf{n}$ .

Заметим, что вклады от “(-1)” в Ур. (6.780) нефизичные. Действительно,

$$t_1 = -\frac{1}{p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} e^{-i\frac{\pi l}{2}} \quad (6.783)$$

$$= -\frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) = -\frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\boldsymbol{\nu}\mathbf{n}) \quad (6.784)$$

$$= -\frac{2\pi}{ipr} \delta(\cos \theta_p - \cos \theta_r) \delta(\varphi_p - \varphi_r) \quad (6.785)$$

Этот вклад отвечает рассеянию на нулевой угол. Такое рассеяние мы не рассматриваем, так как здесь принципиально не можем отличить падающую и рассеянную волны.

Здесь использовалась полнота набора шаровых функций, в частности, следующие равенства (см. Варшалович [2], стр. 126, §5.6. (1))

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_p, \varphi_p) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\boldsymbol{\nu}\mathbf{n}) \quad (6.786)$$

$$= \delta(\cos \theta_p - \cos \theta_r) \delta(\varphi_p - \varphi_r), \quad (6.787)$$

где

$$\boldsymbol{\nu}(\theta_p, \varphi_p) = \mathbf{p}/p, \quad \mathbf{n}(\theta_r, \varphi_r) = \mathbf{r}/r, \quad \boldsymbol{\nu}\mathbf{n} = \cos \theta. \quad (6.788)$$

Аналогично рассмотрим второй член

$$t_2 = \frac{1}{p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} e^{i\frac{\pi l}{2}} \quad (6.789)$$

$$= \frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \quad (6.790)$$

$$= \frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(-\cos \theta) \quad (6.791)$$

$$= \frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l((-\boldsymbol{\nu})\mathbf{n}) \quad (6.792)$$

$$= \frac{2\pi}{ipr} \delta(\cos \theta'_p - \cos \theta_r) \delta(\varphi'_p - \varphi_r), \quad (6.793)$$

где

$$\boldsymbol{\nu}'(\theta'_p, \varphi'_p) = -\mathbf{p}/p, \quad (6.794)$$

$$\theta'_p = \pi - \theta_p, \quad \varphi'_p = \pi + \varphi_p. \quad (6.795)$$

Этот вклад отвечает сходящейся волне в направлении  $-\mathbf{p}$ . Такое рассеяние мы не рассматриваем.

Таким образом, в разложении Ур. (6.768)

$$\phi_l^{(\pm)} = \pm \delta_l, \quad (6.796)$$

которые определяются Ур. (6.668).

Соответственно, мы можем записать

$$\psi_{\mathbf{p}}^{(\pm)(Z)}(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{p}} \sum_{lm} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{p}}) e^{\pm i\delta_l} i^l \psi_{Elm}^{(Z)}(\mathbf{r}). \quad (6.797)$$

С точностью до логарифмического члена эти функции имеют асимптотику Ур. (6.756), (6.757). В асимптотике при  $r \rightarrow \infty$  эта функция будет собственной функцией оператора импульса (даже в присутствии логарифмического члена).

$$-i \frac{d}{dz} e^{ip_z z + ic \ln(z)} = p_z e^{ip_z z + ic \ln(z)} + \frac{c}{z} e^{ip_z z + ic \ln(z)} \rightarrow p_z e^{ip_z z + ic \ln(z)}, \quad z \rightarrow \infty. \quad (6.798)$$

Соответственно, логарифмический член не будет давать вклада в поток, точнее в отношении потоков падающей и рассеянной волны при ( $r \rightarrow \infty$ ).



Получим выражение для функции  $f^{(+)}(\mathbf{n})$

$$f^{(+)}(\mathbf{n}) = \frac{1}{p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{2i} e^{-i\frac{\pi l}{2}} e^{2i\delta_l} \quad (6.799)$$

$$= \frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{2i\delta_l} \quad (6.800)$$

$$= \frac{1}{2ip} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{\Gamma(l+1-iZ/p)}{\Gamma(l+1+iZ/p)}. \quad (6.801)$$

Угол  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$ .

$$e^{2i\delta_l} = \frac{e^{i\delta_l}}{e^{-i\delta_l}} = \frac{|\Gamma(l+1-iZ/p)| e^{i\delta_l}}{|\Gamma(l+1+iZ/p)| e^{-i\delta_l}} = \frac{\Gamma(l+1-iZ/p)}{\Gamma(l+1+iZ/p)} \quad (6.802)$$

Без доказательства: этот ряд можно просуммировать аналитически [W. R. Johnson, *Approximate Coulomb scattering amplitudes*]

<https://www3.nd.edu/~johnson/Publications/scatter.pdf>

$$f^{(+)}(\mathbf{n}) = \frac{Z}{2p^2 \sin^2(\theta/2)} \frac{\Gamma(1-iZ/p)}{\Gamma(1+iZ/p)} \exp\left(\frac{iZ}{p} \ln \sin^2 \frac{\theta}{2}\right). \quad (6.803)$$

Полученное выражение есть кулоновская амплитуда рассеяния.

Ниже, при изучении теории рассеяния, мы покажем, что дифференциальное сечение имеет вид

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\mathbf{n}} = |f^{(+)}(\mathbf{n})|^2. \quad (6.804)$$

Получаем формулу Резерфорда.

## 6.16 Частица в сферически-симметричной яме

Рассмотрим движение частицы в сферически-симметричной яме

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & , \quad r \leq r_0 \\ 0 & , \quad r > r_0. \end{cases} \quad (6.805)$$

Найдём условия существования дискретных уровней энергии.

Собственные функции уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} + V(r) \quad (6.806)$$

будем искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}P(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (6.807)$$

Функция  $P(r)$  должна удовлетворять уравнению (см. Ур. (6.654))

$$-\frac{1}{2}P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P(r) + V(r)P(r) = EP(r) \quad (6.808)$$

со следующим граничным условием

$$P(0) = 0. \quad (6.809)$$

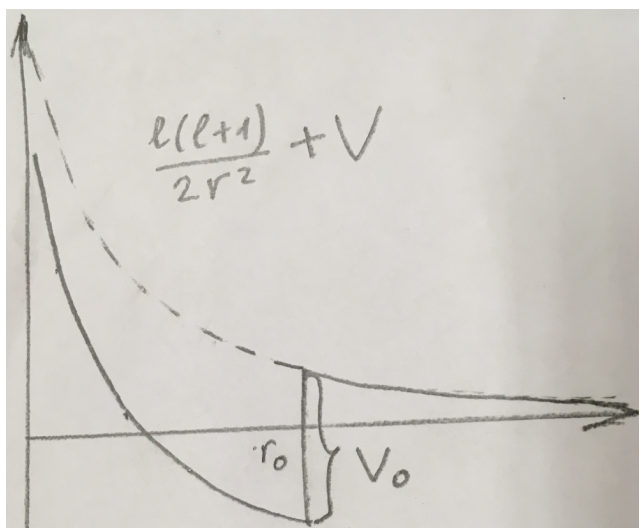


Рис. 6.3:

Видно, что дискретные уровни энергии могут существовать только для  $E < 0$ . Получаем следующее условие существования дискретных уровней энергии

$$\frac{l(l+1)}{2r_0^2} - V_0 < 0, \quad (6.810)$$

$$V_0 r_0^2 > \frac{l(l+1)}{2}. \quad (6.811)$$

Таким образом, дискретные уровни энергии будут существовать не для всех  $l$ .

Рассмотрим две области:  $0 \leq r \leq r_0$  и  $r > r_0$

$$-\frac{1}{2}P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P(r) = (E + V_0)P(r), \quad r \leq r_0, \quad (6.812)$$

$$-\frac{1}{2}P''(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}P(r) = EP(r), \quad r > r_0. \quad (6.813)$$

Решение Ур. (6.812) имеет вид (см. (6.752))

$$P(r) = A_1 r j_l(\kappa r) + A_2 r y_l(\kappa r), \quad (6.814)$$

$$\kappa = \sqrt{2(E + V_0)}. \quad (6.815)$$

С учётом асимптотики Ур. (6.733), (6.734) получаем, что

$$A_2 = 0. \quad (6.816)$$

Решение Ур. (6.813) имеет вид (см. (6.752))

$$P(r) = B_1 r h_l^{(1)}(\alpha r) + B_2 r h_l^{(2)}(\alpha r) = B_1 r h_l^{(1)}(i\alpha r) + B_2 r h_l^{(2)}(i\alpha r), \quad (6.817)$$

$$\alpha = \sqrt{2E} = i a. \quad (6.818)$$

С учётом асимптотики Ур. (6.731), (6.732) получаем, что

$$B_2 = 0. \quad (6.819)$$

Функция  $P(r)$  удовлетворяет (6.808). Проводя анализ как в параграфе 4.5 получаем, что функция  $P(r)$  и её первая производная должны быть непрерывными функциями в точке  $r_0$ . Соответственно, мы можем записать

$$\frac{1}{P(r_0 - 0)} \frac{d}{dr} P(r) \Big|_{r=r_0-0} = \frac{1}{P(r_0 + 0)} \frac{d}{dr} P(r) \Big|_{r=r_0+0}, \quad (6.820)$$

$$\frac{1}{r_0 j_l(\kappa r_0)} \frac{d}{dr} r j_l(\kappa r) \Big|_{r_0} = \frac{1}{r_0 h_l^{(0)}(i\alpha r_0)} \frac{d}{dr} r h_l^{(1)}(i\alpha r) \Big|_{r_0}. \quad (6.821)$$

В виду условия Ур. (6.811) рассмотрим случай  $l = 0$

$$\frac{1}{r_0 j_0(\kappa r_0)} \frac{d}{dr} r j_0(\kappa r) \Big|_{r_0} = \frac{1}{r_0 h_0^{(0)}(i\alpha r_0)} \frac{d}{dr} r h_0^{(1)}(i\alpha r) \Big|_{r_0}, \quad (6.822)$$

$$\frac{\kappa}{\sin(\kappa r_0)} \frac{d}{dr} \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa} \Big|_{r_0} = i \frac{i\alpha}{e^{-\alpha r_0}} \frac{d}{dr} (-i) \frac{e^{-\alpha r}}{i\alpha} \Big|_{r_0}, \quad (6.823)$$

$$\kappa \operatorname{ctg}(\kappa r_0) = -\alpha, \quad (6.824)$$

$$\operatorname{ctg}(\kappa r_0) = -\frac{\alpha}{\kappa}. \quad (6.825)$$

Получим условие существования уровня энергии для  $l = 0$

$$\kappa r_0 > \frac{\pi}{2}, \quad (6.826)$$

$$\kappa^2 r_0^2 > \frac{\pi^2}{4}, \quad (6.827)$$

$$2(E + V_0)r_0^2 > \frac{\pi^2}{4}, \quad E < 0, \quad (6.828)$$

$$V_0 r_0^2 > \frac{\pi^2}{8}. \quad (6.829)$$

В отличие от одномерного случая, в трёхмерном пространстве не у каждой потенциальной ямы есть связанные состояния.

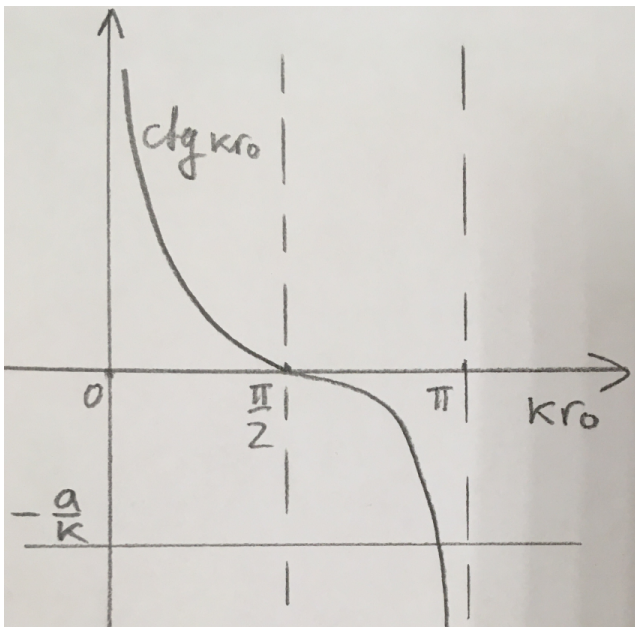


Рис. 6.4:

# Глава 7

## Уравнение Дирака

### 7.1 Уравнение Дирака для свободной частицы

Рассмотрим уравнение Шрёдингера для свободной частицы

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (7.1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (7.2)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (7.3)$$

Это уравнение не является Лоренц-инвариантным. В преобразование Лоренца (Lorentz transformation) координаты и время входят симметричным образом.

Пусть в системе  $O$  система  $O'$  движется со скоростью  $\mathbf{v} = (0, 0, v)$ . Введём лоренцевский фактор  $\gamma$

$$\beta = v/c, \quad (7.4)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (7.5)$$

Событие в системе покоя  $O$  описывается 4-вектором

$$(tc, \mathbf{r}) = (tc, r_x, r_y, r_z). \quad (7.6)$$

То же событие в системе покоя  $O'$  описывается 4-вектором

$$(ct', \mathbf{r}') = (ct', r'_x, r'_y, r'_z). \quad (7.7)$$

Преобразования Лоренца определяются следующими преобразованиями

$$\begin{aligned} ct' &= \gamma(ct - \beta r_z), & ct &= \gamma(ct' + \beta r'_z), \\ r'_z &= \gamma(-\beta ct + r_z), & r_z &= \gamma(\beta ct' + r'_z), \\ r'_x &= r_x, \\ r'_y &= r_y, \end{aligned} \quad (7.8)$$

Устремив скорость света к бесконечности ( $c \rightarrow \infty$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ ) получаем преобразования Галилея

$$\begin{aligned} t' &= t, & t &= t', \\ r'_z &= -vt + r_z, & r_z &= vt' + r'_z, \\ r'_x &= r_x, \\ r'_y &= r_y, \end{aligned} \quad (7.9)$$

Уравнение Шрёдингера инвариантно относительно преобразований Галилея, но не инвариантно относительно преобразований Лоренца.

Рассмотрим релятивистское соотношение между энергией и импульсом частицы

$$E^2 = c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4, \quad (7.10)$$

где  $m_0$  – масса частицы. Если проквантовать это уравнение

$$E \rightarrow \hat{H} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (7.11)$$

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}, \quad (7.12)$$

мы получим уравнение Клейна-Фока-Гордона

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = (c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m_0^2 c^4) \psi, \quad (7.13)$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = (-c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4) \psi, \quad (7.14)$$

$$\left( \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4 \right) \psi = 0, \quad (7.15)$$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = ce^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}, \quad E^2 = c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4. \quad (7.16)$$

Спектр этого уравнения:

$$E \geq m_0 c^2, \quad (7.17)$$

$$E \leq -m_0 c^2. \quad (7.18)$$

Это уравнение описывает массивные бесспиновые (спин равен нулю:  $s = 0$ ) частицы.

Дирак (Paul Dirac) предложил искать релятивистское уравнение, описывающее электрон, в виде

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}_D \psi = (c(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) + \beta m_e c^2) \psi, \quad (7.19)$$

где  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$  не зависят от координат и времени. Здесь производные по координатам и времени входят симметричным образом. Также необходимо потребовать выполнение операторного равенства

$$\hat{H}_D^2 = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m_e^2 c^4. \quad (7.20)$$

Посмотрим какие условия на величины  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$  мы получим.

$$\hat{H}_D^2 = (c(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) + \beta m_e c^2)^2 \quad (7.21)$$

$$= c^2 \alpha_x^2 \hat{p}_x^2 + c^2 \alpha_y^2 \hat{p}_y^2 + c^2 \alpha_z^2 \hat{p}_z^2 + \beta^2 m_e^2 c^4 \quad (7.22)$$

$$+ c^2 \alpha_x \alpha_y \hat{p}_x \hat{p}_y + c^2 \alpha_y \alpha_x \hat{p}_x \hat{p}_y \quad (7.23)$$

$$+ c^2 \alpha_y \alpha_z \hat{p}_y \hat{p}_z + c^2 \alpha_z \alpha_y \hat{p}_y \hat{p}_z \quad (7.24)$$

$$+ c^2 \alpha_z \alpha_x \hat{p}_z \hat{p}_x + c^2 \alpha_x \alpha_z \hat{p}_z \hat{p}_x \quad (7.25)$$

$$+ m_e c^4 \alpha_x \beta \hat{p}_x + m_e c^4 \beta \alpha_x \hat{p}_x \quad (7.26)$$

$$+ m_e c^4 \alpha_y \beta \hat{p}_y + m_e c^4 \beta \alpha_y \hat{p}_y \quad (7.27)$$

$$+ m_e c^4 \alpha_z \beta \hat{p}_z + m_e c^4 \beta \alpha_z \hat{p}_z \quad (7.28)$$

$$= c^2 \hat{p}_x^2 + c^2 \hat{p}_y^2 + c^2 \hat{p}_z^2 + m_e^2 c^4. \quad (7.29)$$

$$\alpha_x^2 = 1, \quad \alpha_y^2 = 1, \quad \alpha_z^2 = 1, \quad (7.30)$$

$$\alpha_x \alpha_y + \alpha_y \alpha_x = 0, \quad \alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y = 0, \quad \alpha_z \alpha_x + \alpha_x \alpha_z = 0, \quad (7.31)$$

$$\alpha_x \beta + \beta \alpha_x = 0, \quad \alpha_y \beta + \beta \alpha_y = 0, \quad \alpha_z \beta + \beta \alpha_z = 0 \quad (7.32)$$

Эти уравнения показывают, что  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$  являются операторами, эрмитовскими матрицами.

Вводя обозначения

$$(\beta, \alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = (\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad (7.33)$$

условия (7.30)-(7.32) можно записать в виде одного равенства

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij}, \quad i, j = 0, 1, 2, 3. \quad (7.34)$$

Исследуем свойства матриц  $\alpha_i$

1. Матрицы  $\alpha_i$  являются эрмитовыми

$$\alpha_i^+ = \alpha_i, \quad i = 0, 1, 2, 3. \quad (7.35)$$

2.

$$\alpha_i^2 = I, \quad i = 0, 1, 2, 3, \quad (7.36)$$

$$\alpha_i \alpha_i^+ = I. \quad (7.37)$$

Следовательно, матрицы  $\alpha_i$  являются унитарными, в частности,  $\det(\alpha_i) \neq 0$ .

3. Для  $i \neq j$  мы можем записать

$$(-I)\alpha_i\alpha_j = \alpha_j\alpha_i, \quad i, j = 0, 1, 2, 3, \quad i \neq j, \quad (7.38)$$

$$\det(-I) \det(\alpha_i\alpha_j) = \det(\alpha_j\alpha_i), \quad (7.39)$$

$$\det(-I) = (-1)^N = 1, \quad (7.40)$$

где  $N \times N$  – размерность матрицы  $I$ . Получаем, что  $N$  – чётное число:  $N = 2n$ .

4. Для  $i \neq j$  мы можем записать

$$\alpha_i\alpha_j = -\alpha_j\alpha_i, \quad i, j = 0, 1, 2, 3, \quad i \neq j, \quad (7.41)$$

$$\alpha_i^2\alpha_j = \alpha_j = -\alpha_i\alpha_j\alpha_i, \quad (7.42)$$

$$\text{Tr}(\alpha_j) = \text{Tr}(-\alpha_i\alpha_j\alpha_i) = \text{Tr}(-\alpha_j), \quad (7.43)$$

$$\text{Tr}(\alpha_j) = 0, \quad j = 0, 1, 2, 3. \quad (7.44)$$

Получаем, что след матриц  $\alpha_i$  равен нулю.

Найдём четыре матрицы, удовлетворяющие условию (7.34).

Определим матрицу  $\alpha_0$  в блочном виде

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (7.45)$$

где  $I, 0$  – матрицы размерности  $n \times n$ , и найдём как в этом случае будут выглядеть остальные матрицы  $\alpha_i$ .

Матрицы  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) тоже будем искать в блочном виде

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} A_i & B_i \\ B_i^+ & D_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.46)$$

где  $A_i, B_i, D_i$  – матрицы размерности  $n \times n$ . Здесь мы учли, что матрицы  $\alpha_i$  – эрмитовские матрицы.



Из условия

$$\alpha_i \alpha_0 + \alpha_0 \alpha_i = 0 \quad (7.47)$$

мы получаем

$$\begin{pmatrix} A_i & B_i \\ B_i^+ & D_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i & B_i \\ B_i^+ & D_i \end{pmatrix} \quad (7.48)$$

$$= \begin{pmatrix} A_i & -B_i \\ B_i^+ & -D_i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A_i & B_i \\ -B_i^+ & -D_i \end{pmatrix} \quad (7.49)$$

$$= \begin{pmatrix} 2A_i & 0 \\ 0 & -2D_i \end{pmatrix} = 0. \quad (7.50)$$

Соответственно, при условии Ур. (7.45) мы получаем  $A_i = 0$ ,  $D_i = 0$  и

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & B_i \\ B_i^+ & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.51)$$

Из условия  $\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij}$  мы получаем

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & B_i \\ B_i^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & B_j \\ B_j^+ & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & B_j \\ B_j^+ & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & B_i \\ B_i^+ & 0 \end{pmatrix} \quad (7.52)$$

$$= \begin{pmatrix} B_i B_j^+ & 0 \\ 0 & B_i^+ B_j \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_j B_i^+ & 0 \\ 0 & B_j^+ B_i \end{pmatrix} \quad (7.53)$$

$$= \begin{pmatrix} B_i B_j^+ + B_j B_i^+ & 0 \\ 0 & B_i^+ B_j + B_j^+ B_i \end{pmatrix} = 2\delta_{ij}. \quad (7.54)$$

В частности, мы получаем

$$B_i B_j^+ + B_j B_i^+ = 2\delta_{ij}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (7.55)$$

или

$$B_i B_i^+ = I, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.56)$$

$$B_i B_j^+ + B_j B_i^+ = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad i \neq j. \quad (7.57)$$

Рассмотрим сначала случай  $n = 1$ . Тогда матрицы  $B_i$  имеют размерность  $1 \times 1$ , соответственно, матрицы  $\alpha_i$  имеют размерность  $2 \times 2$ .

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & b_i \\ b_i^* & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.58)$$

$$b_i b_j^* + b_j b_i^* = 2\delta_{ij}. \quad (7.59)$$

Однако не существует четырех линейно независимых матриц  $2 \times 2$  с нулевым следом, так как есть ещё единичная матрица с ненулевым следом.

Рассмотрим теперь случай  $n = 2$ . Тогда матрицы  $B_i$  имеют размерность  $2 \times 2$ , соответственно, матрицы  $\alpha_i$  имеют размерность  $4 \times 4$ .

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & B_i \\ B_i^+ & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.60)$$

$$B_i B_j^+ + B_j B_i^+ = 2\delta_{ij}. \quad (7.61)$$

В качестве матриц  $B_i$  можем взять матрицы Паули (см. Ур. (6.325), (6.341))

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7.62)$$

$$\sigma_i^+ = \sigma_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (7.63)$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} I, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (7.64)$$

Таким образом, мы получаем

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.65)$$

Заметим, что можно построить и другие наборы матриц, удовлетворяющие Ур. (7.34). Например, представление Вейля (Hermann Weyl)

$$\alpha_0^w = \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_i^w = \begin{pmatrix} -\sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.66)$$

Заметим также, что если матрицы  $\alpha_i$  удовлетворяют условиям (7.34)

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij}, \quad i, j = 0, 1, 2, 3, \quad (7.67)$$

то и матрицы, подвергнутые преобразованию подобия,

$$\alpha'_i = u \alpha_i u^+, \quad \text{где } uu^+ = I, \quad (7.68)$$

будут ему удовлетворять. Действительно, умножив равенство (7.67) слева на  $u$  и справа на  $u^+$

$$u \alpha_i u^+ u \alpha_j u^+ + u \alpha_j u^+ u \alpha_i u^+ = 2\delta_{ij} uu^+, \quad i, j = 0, 1, 2, 3, \quad (7.69)$$

мы приходи к

$$\alpha'_i \alpha'_j + \alpha'_j \alpha'_i = 2\delta_{ij}, \quad i, j = 0, 1, 2, 3. \quad (7.70)$$

Далее мы будем работать с матрицами  $\alpha_i$  в виде (7.65), котрый часто записывают как

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.71)$$

$$\alpha_0 = \beta, \quad \alpha_i = (\alpha)_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.72)$$

Матрицы  $\beta$  и  $\alpha_i$  имеют размерность  $4 \times 4$ .

Таким образом, уравнение Дирака для свободного электрона принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}_D \psi, \quad (7.73)$$

$$\hat{H}_D = c\alpha \hat{p} + \beta m_e c^2. \quad (7.74)$$

Раз матрицы  $\beta$  и  $\alpha_i$  имеют размерность  $4 \times 4$ , то функция  $\psi$  представляется в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (7.75)$$

## 7.2 Спектр и стационарные состояния уравнения Дирака для свободного электрона

Уравнение Дирака для свободного электрона принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{h}_D \psi, \quad (7.76)$$

$$\hat{h}_D = c\alpha \hat{p} + \beta m_e c^2. \quad (7.77)$$

Матрицы  $\beta$  и  $\alpha_i$  имеют размерность  $4 \times 4$ , соответственно, функция  $\psi$  представляется в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (7.78)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (7.79)$$

Матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.80)$$

Матрицы Паули обладают следующим свойством (см. Ур. (6.339))

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (7.81)$$

Покажем, что имеют место следующие равенства. Для векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ , которые коммутируют с матрицами Паули  $[\mathbf{a}, \sigma_i] = 0$ ,  $[\mathbf{b}, \sigma_i] = 0$ , верно

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a}) \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{a} + i[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{a}] \quad (7.82)$$

$$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a}) = \mathbf{a} + i[\mathbf{a} \times \boldsymbol{\sigma}] \quad (7.83)$$

$$(\mathbf{a} \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b} \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \mathbf{b} + i[\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{a} \mathbf{b} + i \boldsymbol{\sigma}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \quad (7.84)$$

$$(\mathbf{a} \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{a} \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \mathbf{a} \quad (7.85)$$

Действительно,

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a}) \sigma_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_j a_j \sigma_i = \sum_{j=1}^3 a_j \sigma_j \sigma_i \quad (7.86)$$

$$= \sum_{j=1}^3 a_j \left( \delta_{ji} + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{jik} \sigma_k \right) \quad (7.87)$$

$$= a_i + i \sum_{jk=1}^3 \epsilon_{ikj} \sigma_k a_j = a_i + i[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{a}]_i \quad (7.88)$$

$$\sigma_i(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a}) = \sum_{j=1}^3 \sigma_i \sigma_j a_j = \sum_{j=1}^3 a_j \sigma_i \sigma_j \quad (7.89)$$

$$= \sum_{j=1}^3 a_j \left( \delta_{ij} + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k \right) \quad (7.90)$$

$$= a_i + i \sum_{jk=1}^3 \epsilon_{ijk} a_j \sigma_k = a_i + i[\mathbf{a} \times \boldsymbol{\sigma}]_i \quad (7.91)$$

Равенства (7.82) и (7.83) доказаны.

Рассмотрим

$$(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^3 (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a}) \sigma_i b_i = \sum_{i=1}^3 (a_i + i[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{a}]_i) b_i \quad (7.92)$$

$$= (\mathbf{a} \mathbf{b}) + i[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{a}] \mathbf{b} = (\mathbf{a} \mathbf{b}) + i \boldsymbol{\sigma}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]. \quad (7.93)$$

Равенства (7.84) доказаны.

Рассмотрим стационарные состояния свободного электрона

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \quad (7.94)$$

Представим функцию  $\psi$  в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}) \\ \varphi_2(\mathbf{r}) \\ \chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (7.95)$$

Стационарное уравнение Дирака

$$(c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + m_e c^2 \beta) \psi = \varepsilon \psi \quad (7.96)$$

$$c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \hat{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + m_e c^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (7.97)$$

$$c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + m_e c^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (7.98)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\chi + m_e c^2 \varphi = \varepsilon \varphi, \quad \varphi = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{\varepsilon - m_e c^2} \chi \quad (7.99)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\varphi - m_e c^2 \chi = \varepsilon \chi, \quad \chi = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{\varepsilon + m_e c^2} \varphi. \quad (7.100)$$

Подставим функцию  $\chi$  в виде (7.100) в уравнение (7.99) и воспользуемся Ур. (7.85)

$$\frac{(c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}})(c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}})}{\varepsilon + m_e c^2} \varphi + m_e c^2 \varphi = \varepsilon \varphi, \quad (7.101)$$

$$\frac{c^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{\varepsilon + m_e c^2} \varphi = (\varepsilon - m_e c^2) \varphi. \quad (7.102)$$

Получаем следующее уравнение

$$c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 \varphi = (\varepsilon^2 - m_e^2 c^4) \varphi. \quad (7.103)$$

Конец лекции от 23.12.2022.

Решение этого уравнения можно представить в виде

$$\varphi = v e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}, \quad (7.104)$$

где

$$v = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad (7.105)$$

$$v^+ v = |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (7.106)$$

Получаем спектр уравнения Дирака для свободного электрона

$$\varepsilon^2 = m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2, \quad (7.107)$$

$$\varepsilon = \pm \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2}. \quad (7.108)$$

Уравнение Дирака для свободного электрона имеет непрерывный спектр

$$\varepsilon \geq m_e c^2, \quad (7.109)$$

$$\varepsilon \leq -m_e c^2. \quad (7.110)$$

Рассмотрим выражение для энергии в нерелятивистском пределе ( $c \rightarrow \infty$ )

$$\varepsilon = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} = m_e c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2}} \quad (7.111)$$

$$= m_e c^2 \left( 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e^2 c^2} + O\left(\frac{1}{c^4}\right) \right) \quad (7.112)$$

$$= m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + O\left(\frac{1}{c^2}\right), \quad (7.113)$$

$$\varepsilon = -\sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} \quad (7.114)$$

$$= -m_e c^2 - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + O\left(\frac{1}{c^2}\right). \quad (7.115)$$

Состояния с отрицательной энергией надо как-то интерпретировать. Этот вопрос мы будем обсуждать ниже.

Рассмотрим уравнение (7.102)

$$\frac{c^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{\varepsilon + m_e c^2} \varphi = (\varepsilon - m_e c^2) \varphi, \quad (7.116)$$

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{\frac{\varepsilon}{c^2} + m_e} \varphi = (\varepsilon - m_e c^2) \varphi. \quad (7.117)$$

Устремляя  $c \rightarrow \infty$ , мы получим

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \varphi = (\varepsilon - m_e c^2) \varphi. \quad (7.118)$$

Это есть уравнение Шрёдингера для свободной нерелятивисткой частицы. При этом функция  $\chi$  будет стремиться к нулю

$$\chi = \frac{c\sigma\hat{p}}{\varepsilon + m_e c^2} \varphi \rightarrow 0, \quad c \rightarrow \infty. \quad (7.119)$$

Введём единичный вектор по направлению вектора импульса

$$\boldsymbol{\nu} = \frac{\mathbf{p}}{p}. \quad (7.120)$$

Выберем в качестве величины  $\boldsymbol{\nu}$  удобно взять спинор, который является собственной функцией проекции оператора спина ( $s = \frac{1}{2}$ ) на направление импульса (см. Ур. (6.378), (6.383))

$$\frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu})v_\mu(\boldsymbol{\nu}) = \mu v_\mu(\boldsymbol{\nu}), \quad \mu = \pm \frac{1}{2} \quad (7.121)$$

$$v_\mu = v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \quad (7.122)$$

Таким образом, функции  $\varphi$  и  $\chi$  можно представить в виде

$$\varphi = v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} \quad (7.123)$$

$$\chi = \frac{c\sigma\mathbf{p}}{\varepsilon + m_e c^2} v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} = \frac{cp}{\varepsilon + m_e c^2} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}. \quad (7.124)$$

Собственные функции уравнения Дирака для свободного электрона имеют вид

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = N \left( \frac{cp}{\varepsilon + m_e c^2} v_\mu (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \quad (7.125)$$

$$= N \left( \frac{v_\mu}{\frac{\sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}}{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|}} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \quad (7.126)$$

$$cp = \sqrt{\varepsilon^2 - m_e^2 c^4} = \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \quad (7.127)$$

$$\frac{cp}{\varepsilon + m_e c^2} = \frac{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}}{|\varepsilon + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} = \frac{\sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}}{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|}} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} \quad (7.128)$$

Введём

$$N' = \frac{N}{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|}}. \quad (7.129)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = N' \left( \begin{array}{c} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{array} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \quad (7.130)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \left( \begin{array}{c} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{array} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}. \quad (7.131)$$

Здесь удобно ввести биспинор  $u_{\mathbf{p}\mu}$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} u_{\mathbf{p}\mu} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}, \quad (7.132)$$

$$u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = \left( \begin{array}{c} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{array} \right). \quad (7.133)$$

Покажем, что биспинор  $u_{\mathbf{p}\mu}$  нормирован следующим образом

$$u_{\mathbf{p}\mu}^+ u_{\mathbf{p}\mu} = 2|\varepsilon|, \quad (7.134)$$

$$u_{\mathbf{p}\mu}^+ \beta u_{\mathbf{p}\mu} = u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^+ \beta u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = 2m_e \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}. \quad (7.135)$$

$$\begin{aligned} u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^+ u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} &= \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu^+ \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ &\quad + \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} [(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu]^+ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{aligned} \quad (7.136)$$

$$= |\varepsilon + m_e c^2| + |\varepsilon - m_e c^2| [(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu]^+ (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \quad (7.137)$$

$$= |\varepsilon + m_e c^2| + |\varepsilon - m_e c^2| = 2|\varepsilon| \quad (7.138)$$

$$\begin{aligned} u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^+ \beta u_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} &= \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu^+ \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ &\quad - \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} [(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu]^+ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{aligned} \quad (7.139)$$

$$= |\varepsilon + m_e c^2| - |\varepsilon - m_e c^2| [(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu]^+ (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \quad (7.140)$$

$$= |\varepsilon + m_e c^2| - |\varepsilon - m_e c^2| = 2m_e c^2 \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} \quad (7.141)$$

$$[(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu]^+ (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu = v_\mu^+ (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu = v_\mu^+ v_\mu = 1 \quad (7.142)$$



Собственные функции уравнения Дирака для свободного электрона имеют вид

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu(\mathbf{v}_0) \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu(\mathbf{v}_0) \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}, \quad (7.143)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} | \varepsilon', \mathbf{p}'\mu' \rangle = (2\pi\hbar)^3 \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \delta_{\mu\mu'}. \quad (7.144)$$

Получим теперь волновую функцию  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}$ , выразив функцию  $\varphi$  через  $\chi$  (см. Ур. (7.99)) и подставив её в Ур. (7.100),

$$\varphi = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}}{\varepsilon - m_e c^2} v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}} = \frac{c\rho}{\varepsilon - m_e c^2} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}, \quad (7.145)$$

$$\chi = v_\mu e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}}. \quad (7.146)$$

Получившуюся таким образом волновую функцию будем обозначать  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{\text{neg}}$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{\text{neg}} = N \begin{pmatrix} \frac{c\rho}{\varepsilon - m_e c^2} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu \\ v_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}. \quad (7.147)$$

$$c\rho = \sqrt{\varepsilon^2 - m_e^2 c^4} = \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \quad (7.148)$$

$$\frac{c\rho}{\varepsilon - m_e c^2} = \frac{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}}{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} = \frac{\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|}}{\sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} \quad (7.149)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{\text{neg}} = N \frac{1}{\sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} v_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}. \quad (7.150)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{\text{neg}} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} v_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \quad (7.151)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v'_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v'_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \quad (7.152)$$

Мы ввели спинор  $v'_\mu$

$$v'_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu, \quad (7.153)$$

$$\frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v'_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\mathbf{v}) v_\mu = v_\mu. \quad (7.154)$$

и привели волновую функцию  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{\text{neg}}$  к виду Ур. (7.143).

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(Z=0)} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}, \quad (7.155)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(Z=0)\text{neg}} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}. \quad (7.156)$$

Заметим, что  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(Z=0)}$  и  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(Z=0)\text{neg}}$  представляют собой две возможные записи волновой функции. Обе эти формы могут использоваться для описания электронов как с положительными, так и с отрицательными энергиями.

### 7.3 Полный угловой момент электрона

Стационарное уравнение Дирака имеет вид

$$\hat{h}_D \psi = \varepsilon \psi, \quad (7.157)$$

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + \beta m_e c^2, \quad (7.158)$$

где

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.159)$$

матрицы  $4 \times 4$ .

Оператор орбитального момента имеет вид (см. Ур. (6.2))

$$\hat{\mathbf{l}} = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (7.160)$$

Рассмотрим коммутатор гамильтониана Дирака ( $\hat{h}_D$ ) и орбитального момента ( $\hat{\mathbf{l}}$ )

$$[\hat{h}_D, \hat{l}_i] = \hat{h}_D \hat{l}_i - \hat{l}_i \hat{h}_D \quad (7.161)$$

$$[c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}}, \hat{l}_i] = c\boldsymbol{\alpha}\hat{p}_i - \hat{l}_i c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} \quad (7.162)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{p}_i \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{p}_i & 0 \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 0 & \hat{l}_i\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \hat{l}_i\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.163)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \sigma_j \hat{p}_j \hat{l}_i \\ \sum_{j=1}^3 \sigma_j \hat{p}_j \hat{l}_i & 0 \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \sigma_j \hat{l}_i \hat{p}_j \\ \sum_{j=1}^3 \sigma_j \hat{l}_i \hat{p}_j & 0 \end{pmatrix} \quad (7.164)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \sigma_j [\hat{p}_j, \hat{l}_i] \\ \sum_{j=1}^3 \sigma_j [\hat{p}_j, \hat{l}_i] & 0 \end{pmatrix} \quad (7.165)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{jk=1}^3 \sigma_j i \epsilon_{jik} \hat{p}_k \\ \sum_{jk=1}^3 \sigma_j i \epsilon_{jik} \hat{p}_k & 0 \end{pmatrix} \quad (7.166)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & -i[\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{p}}]_i \\ -i[\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{p}}]_i & 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.167)$$

Мы воспользовались коммутационным соотношением (см. Ур. (6.17))

$$[\hat{p}_i, \hat{l}_j] = i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k. \quad (7.168)$$

Мы также можем записать

$$[c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{l}}] = -ic[\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (7.169)$$

Очевидно, что следующий коммутатор равен нулю

$$[m_e c^2 \beta, \hat{\mathbf{l}}] = 0. \quad (7.170)$$

Таким образом, мы получаем

$$[\hat{h}_D, \hat{\mathbf{l}}] = -ic[\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\mathbf{p}}], \quad (7.171)$$

то есть гамильтониан Дирака не коммутирует с оператором орбитального момента.

Введём оператор спинового момента (спина) электрона

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}. \quad (7.172)$$

Операторы  $\hat{s}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) представляют собой матрицы размерности  $4 \times 4$ . Физической величине спину будет отвечать оператор  $\hbar \hat{s}$ .

Легко убедиться, что оператор спина удовлетворяет коммутационным соотношениям (6.120)

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} [\sigma_i, \sigma_j] & 0 \\ 0 & [\sigma_i, \sigma_j] \end{pmatrix} = \frac{1}{4} 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix} \quad (7.173)$$

$$= i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{s}_k. \quad (7.174)$$

Мы воспользовались коммутационными соотношениями (6.340).

Введём также оператор  $\hat{s}^2$

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4} I = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) I. \quad (7.175)$$

Получаем, что этот оператор отвечает спину  $s = \frac{1}{2}$ .

Рассмотрим собственные функции этого оператора

$$\hat{s}_z \phi_\mu = \mu \phi_\mu, \quad (7.176)$$

$$\hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.177)$$

$$\phi_{\frac{1}{2}}^{(u)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_{-\frac{1}{2}}^{(u)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_{\frac{1}{2}}^{(d)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_{-\frac{1}{2}}^{(d)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.178)$$

Используя спиноры

$$\eta_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \eta_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.179)$$

собственные функции  $\phi_\mu$  можно записать как

$$\phi_\mu^{(u)} = \begin{pmatrix} \eta_\mu \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \phi_\mu^{(d)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \eta_\mu \end{pmatrix}, \quad \mu = \pm \frac{1}{2}. \quad (7.180)$$

Видно, что каждое собственное число двукратно вырождено.

Рассмотрим теперь коммутатор гамильтониана Дирака ( $\hat{h}_D$ ) и спинового момента ( $\hat{\mathbf{s}}$ )

$$[\hat{h}_D, \hat{\mathbf{s}}_i] = \hat{h}_D \hat{\mathbf{s}}_i - \hat{\mathbf{s}}_i \hat{h}_D \quad (7.181)$$

$$[c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{s}}_i] = c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{s}}_i - \hat{\mathbf{s}}_i c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} \quad (7.182)$$

$$= c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.183)$$

$$= \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\sigma_i \\ \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\sigma_i & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \sigma_i\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} \quad (7.184)$$

$$= \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j \sigma_j \sigma_i \\ \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j \sigma_j \sigma_i & 0 \end{pmatrix} - \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j \sigma_i \sigma_j \\ \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j \sigma_i \sigma_j & 0 \end{pmatrix} \quad (7.185)$$

$$= \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j [\sigma_j, \sigma_i] \\ \sum_{j=1}^3 \hat{p}_j [\sigma_j, \sigma_i] & 0 \end{pmatrix} \quad (7.186)$$

$$= \frac{1}{2}c \begin{pmatrix} 0 & 2i \sum_{jk=1}^3 \hat{p}_j \epsilon_{jik} \sigma_k \\ 2i \sum_{jk=1}^3 \hat{p}_j \epsilon_{jik} \sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad (7.187)$$

$$= ic \begin{pmatrix} 0 & [\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{p}}]_i \\ [\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{p}}]_i & 0 \end{pmatrix} = ic[\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\mathbf{p}}]_i. \quad (7.188)$$

Мы воспользовались коммутационными соотношениями (6.340).

Мы также можем записать

$$[c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{s}}] = ic[\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (7.189)$$

Покажем, что следующий коммутатор равен нулю

$$[m_e c^2 \beta, \hat{\mathbf{s}}] = 0. \quad (7.190)$$

$$[m_e c^2 \beta, \hat{\mathbf{s}}_i] = m_e c^2 \beta \hat{\mathbf{s}}_i - \hat{\mathbf{s}}_i m_e c^2 \beta \quad (7.191)$$

$$= m_e c^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} - \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix} m_e c^2 \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (7.192)$$

$$= \frac{1}{2} m_e c^2 \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & -\sigma_i \end{pmatrix} - \frac{1}{2} m_e c^2 \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & -\sigma_i \end{pmatrix} = 0. \quad (7.193)$$

Таким образом, мы получаем

$$[\hat{h}_D, \hat{s}] = ic[\boldsymbol{\alpha} \times \hat{\boldsymbol{p}}]. \quad (7.194)$$

Это надо сравнить с Ур. (7.171).

Введём оператор полного углового момента

$$\hat{\boldsymbol{j}} = \hat{\boldsymbol{l}} + \hat{\boldsymbol{s}}. \quad (7.195)$$

С учётом (7.171) и (7.194) мы получаем, что гамильтониан Дирака коммутирует с полным угловым моментом

$$[\hat{h}_D, \hat{\boldsymbol{j}}] = 0. \quad (7.196)$$

Мы можем сделать важный вывод: существуют состояния с определённой энергией (стационарные состояния), в которых полный угловой момент ( $j$ ) и его проекция ( $m$ ) на ось  $z$  (куда бы мы ось  $z$  не направили) имеют определённые значения. Говорят, что в таких состояниях полный угловой момент и его проекция на ось  $z$  сохраняются.

В то же время, в общем случае, орбитальный момент ( $l$ ), его проекция на ось  $z$  ( $m_l$ ) и проекция спинового момента (спина) на ось  $z$  ( $\mu$ ) не имеют определённого значения. Спин электрона  $s = \frac{1}{2}$  всегда сохраняется.

В нерелятивистской теории орбитальный момент ( $l$ ), его проекция на ось  $z$  ( $m_l$ ) и проекция спинового момента (спина) на ось  $z$  ( $\mu$ ) могут иметь определённые значения по отдельности.

Не смотря на то, что орбитальный момент не имеет определённого значения, электрон всё-таки характеризуют орбитальным моментом. Мы это будем обсуждать ниже.

По правилам сложения моментов полный угловой момент, орбитальный момент и спин связаны как (см. (6.466), (6.470))

$$|l - \frac{1}{2}| \leq j \leq l + \frac{1}{2}. \quad (7.197)$$

$$l = 0, \quad j = \frac{1}{2}, \quad (7.198)$$

$$l \geq 1, \quad j = l - \frac{1}{2}, \quad j = l + \frac{1}{2}. \quad (7.199)$$

Собственными функциями оператора орбитального момента являются шаровые функции (см. (6.76), (6.77))

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (7.200)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = m_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad m_l = -l, \dots, l. \quad (7.201)$$

Построим собственные функции операторов  $\hat{\mathbf{j}}^2$  и  $\hat{j}_z$ . Рассмотрим шаровые спиноры (см. (6.483))

$$\Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{\mu=\pm\frac{1}{2}} C_{lm_l, \frac{1}{2}\mu}^{jm} Y_{l, m_l}(\theta, \varphi) \eta_\mu, \quad (7.202)$$

где  $\eta_\mu$  определены Ур. (7.179). Шаровые спиноры являются собственными функциями для следующих операторов

$$\hat{\mathbf{j}}'^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = j(j+1) \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (7.203)$$

$$\hat{j}'_z \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = m \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (7.204)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = l(l+1) \Omega_{jlm}(\theta, \varphi), \quad (7.205)$$

$$\hat{\mathbf{s}}'^2 \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = \frac{3}{4} \Omega_{jlm}(\theta, \varphi). \quad (7.206)$$

где оператор  $\hat{\mathbf{s}}'$  определён как

$$\hat{\mathbf{s}}' = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (7.207)$$

$$\hat{\mathbf{j}}' = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}'. \quad (7.208)$$

Собственные функции операторов  $\hat{\mathbf{j}}^2$ ,  $\hat{j}_z$ ,  $\hat{\mathbf{l}}^2$  и  $\hat{\mathbf{s}}$  можно представить в виде

$$\phi_{jlm}^{(u)} = \begin{pmatrix} \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad l = j \pm \frac{1}{2}, \quad (7.209)$$

$$\phi_{jlm}^{(d)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad l = j \pm \frac{1}{2}. \quad (7.210)$$

Здесь 0 обозначает нулевой спинор.

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \phi_{jlm} = j(j+1) \phi_{jlm}, \quad (7.211)$$

$$\hat{j}_z \phi_{jlm} = m \phi_{jlm}, \quad (7.212)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 \phi_{jlm} = l(l+1) \phi_{jlm}, \quad l = j \pm \frac{1}{2}, \quad (7.213)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \phi_{jlm} = \frac{3}{4} \phi_{jlm}. \quad (7.214)$$

Заметим, что проекция полного углового момента на ось  $z$  выражается через проекции орбитального ( $m_l$ ) и спинового ( $\mu$ ) моментов как (см. Ур. (6.471))

$$m = m_l + \mu. \quad (7.215)$$

Однако, проекция оператора орбитального момента на направление импульса (если он имеет определённое значение) равна нулю. Поэтому проекция полного углового момента на направление импульса равна проекции спина. В этом случае проекция спина имеет определённое значение и является измеримой. Проекцию спина на направление импульса называют поляризацией. У электрона возможны две поляризации:  $\mu = \pm \frac{1}{2}$ .

## 7.4 Зарядовое сопряжение

Рассмотрим особенности (проблемы) теории Дирака

1. Спектр уравнения Дирака содержит состояния как с положительными энергиями, так и с отрицательными.

Решение: придаём физический смысл состояниям с отрицательными энергиями через зарядовое сопряжение. Ассоциируем состояния с отрицательными энергиями с позитронами (позитрону отвечает дырка в отрицательно энергетическом спектре).

2. Электроны стремятся к минимуму энергии и должны бы все перейти в отрицательный континуум.

Решение: считаем, что все состояния с отрицательной энергией уже заняты – море Дирака. Будем считать, что в одном состоянии может быть только один электрон. Это следствие принципа Паули, который мы будем рассматривать ниже.

3. Раз мы считаем, что все состояния с отрицательной энергией заняты, то мы от одной частицы перешли к бесконечному числу частиц.

Решение 1: будем пренебрегать взаимодействием электронов с положительными энергиями с отрицательно энергетическими электронами. Из-за слабости электромагнитного взаимодействия это оказывается очень хорошим приближением. Мы будем использовать этот подход.

Решение 2: использовать квантово-полевой подход – квантовую электродинамику.

По аналогии с классической электродинамикой введём в уравнение Дирака внешнее поле.

$$e < 0$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i \frac{\partial}{\partial t} - eA_0, \quad (7.216)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \quad (7.217)$$



$$V = eA_0, \quad (7.218)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla A_0 - \frac{\partial}{c\partial t}\mathbf{A}, \quad (7.219)$$

$$\mathbf{H} = [\nabla \times \mathbf{A}]. \quad (7.220)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + m_e c^2 \beta) \psi, \quad (7.221)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0\right)\psi = \left(c\boldsymbol{\alpha}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) + m_e c^2 \beta\right)\psi, \quad (7.222)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + eA_0 - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} + m_e c^2 \beta) \psi. \quad (7.223)$$

Рассмотрим комплексно сопряжённое уравнение

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi^* = (-c\boldsymbol{\alpha}^*\hat{\mathbf{p}} + eA_0 - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} + m_e c^2 \beta) \psi^*. \quad (7.224)$$

Умножим это уравнение слева на  $\beta\alpha_y$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = \beta\alpha_y (-c\boldsymbol{\alpha}^*\hat{\mathbf{p}} + eA_0 - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} + m_e c^2 \beta) \psi^*, \quad (7.225)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = (-c\beta\alpha_y(\alpha_x^*\hat{p}_x + \alpha_y^*\hat{p}_y + \alpha_z^*\hat{p}_z) \quad (7.226)$$

$$+ eA_0\beta\alpha_y - e\beta\alpha_y(\alpha_x^*A_x + \alpha_y^*A_y + \alpha_z^*A_z) + m_e c^2 \beta\alpha_y\beta) \psi^*, \quad (7.227)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = (-c\beta\alpha_y(\alpha_x\hat{p}_x - \alpha_y\hat{p}_y + \alpha_z\hat{p}_z) \quad (7.228)$$

$$+ eA_0\beta\alpha_y - e\beta\alpha_y(\alpha_x A_x - \alpha_y A_y + \alpha_z A_z) + m_e c^2 \beta\alpha_y\beta) \psi^* \quad (7.229)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = (-c(\alpha_x\hat{p}_x + \alpha_y\hat{p}_y + \alpha_z\hat{p}_z)\beta\alpha_y \quad (7.230)$$

$$+ eA_0\beta\alpha_y - e(\alpha_x A_x + \alpha_y A_y + \alpha_z A_z)\beta\alpha_y - m_e c^2 \beta\alpha_y\beta) \psi^*, \quad (7.231)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = (-c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + eA_0 - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} - m_e c^2 \beta) \beta\alpha_y\psi^*, \quad (7.232)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\beta\alpha_y\psi^* = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - eA_0 + e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} + m_e c^2 \beta) \beta\alpha_y\psi^*. \quad (7.233)$$

Введём операцию зарядового сопряжения

$$\psi_\varepsilon^c = \hat{C}\psi_\varepsilon = -i\beta\alpha_y\psi_\varepsilon^*, \quad (7.234)$$

$$\psi_\varepsilon^c(\mathbf{r}, t) = \hat{C}\psi_\varepsilon(\mathbf{r}, t) = -i\beta\alpha_y\psi_\varepsilon^*(\mathbf{r}, t) = -i\beta\alpha_y \left(\psi_\varepsilon(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon t}\right)^* \quad (7.235)$$

$$= -i\beta\alpha_y\psi_\varepsilon^*(\mathbf{r})e^{-\frac{i}{\hbar}(-\varepsilon)t}. \quad (7.236)$$

Функция  $\psi_\varepsilon(\mathbf{r}, t)$  описывает стационарное состояние с энергией  $\varepsilon$ , а функция  $\psi_\varepsilon^c(\mathbf{r}, t)$  описывает стационарное состояние с энергией  $-\varepsilon$ .

Мы показали, что, если функция  $\psi$  удовлетворяет уравнению (7.223), то функция  $\psi^c$  удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^c = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - eA_0 + e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} + m_e c^2 \beta) \psi^c. \quad (7.237)$$

Это уравнение отличается от Ур. (7.223) знаком заряда ( $e \leftrightarrow -e$ ). Это уравнение и, соответственно, функции  $\psi^c$  описывает частицу с зарядом  $-e$  – позитрон. Операция зарядового сопряжения устанавливает связь между волновыми функциями электрона и позитрона.

Мы можем сделать вывод: если  $\psi_\varepsilon$  есть состояние частицы с зарядом  $e$ , то есть, состояние  $\psi_\varepsilon^c = \hat{C}\psi_\varepsilon$ , описывающее состояние частицы с энергией  $-\varepsilon$  и зарядом  $-e$ .

Выше мы получили, что спектр уравнения Дирака для свободного электрона имеет вид

$$\varepsilon \geq m_e c^2, \quad (7.238)$$

$$\varepsilon \leq -m_e c^2. \quad (7.239)$$

Вводят понятие физического вакуума, в котором все отрицательные состояния считаются занятыми. Для возбуждения состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией необходима энергия больше  $2m_e c^2$ . При таком переходе появляется электрон с положительной энергией и дырка (отсутствие) электрона в отрицательном спектре, которая интерпретируется как позитрон. Мы описали процесс рождения электрон-позитронной пары.

Обратный процесс, когда электрон с положительной энергией переходит в свободное состояние с отрицательной энергией (при этом выделяется энергия более  $2m_e c^2$ ), называется электрон-позитронной аннигиляцией.

От одного электрона мы пришли к бесконечному числу частиц (состояния с отрицательной энергией считаем занятыми) и вообще к несохранению числа частиц. Для релятивистского описания электронов необходим квантово-полевой подход.

Тем не менее, при аккуратном использовании теория Дирака позволяет описать и исследовать множество важных феноменов.

Выше мы получили волновую функцию стационарных состояний свободного электрона (см. Ур. (7.155))

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \left( \begin{array}{c} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu(\boldsymbol{\nu}) \end{array} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)}. \quad (7.240)$$

Посмотрим, как будет выглядеть эта функция после операции зарядового сопряжения

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^c = \hat{C}\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu} = -i\beta\alpha_y \left[ \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon t)} \right]^*, \quad (7.241)$$

$$= -i\beta\alpha_y \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu^* \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu})^* v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)}. \quad (7.242)$$

$$-i\beta\alpha_y = -i \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.243)$$

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^c = -i \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ -\sigma_y & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu^* \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu})^* v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)} \quad (7.244)$$

$$= -i \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} \sigma_y (\boldsymbol{\sigma}^* \boldsymbol{\nu}) v_\mu^* \\ -\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sigma_y v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)} \quad (7.245)$$

$$= -i \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} -\sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) \sigma_y v_\mu^* \\ -\sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \sigma_y v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)} \quad (7.246)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) i\sigma_y v_\mu^* \\ \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} i\sigma_y v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)} \quad (7.247)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) i\sigma_y v_\mu^* \\ \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) i\sigma_y v_\mu^* \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(-\mathbf{p}\mathbf{r} + \varepsilon t)} \quad (7.248)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\bar{\varepsilon} + m_e c^2|} v'_\mu \\ \sqrt{|\bar{\varepsilon} - m_e c^2|} \frac{\bar{\varepsilon}}{|\bar{\varepsilon}|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) v'_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{\mathbf{p}}\mathbf{r} - \bar{\varepsilon}t)}. \quad (7.249)$$

Мы ввели следующие обозначения

$$\bar{\varepsilon} = -\varepsilon, \quad (7.250)$$

$$\bar{\mathbf{p}} = -\mathbf{p}, \quad \bar{\boldsymbol{\nu}} = -\boldsymbol{\nu}, \quad (7.251)$$

$$v'_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) i\sigma_y v_\mu^*. \quad (7.252)$$

При переходе от Ур. (7.248) Ур. (7.249) мы вставили единичный оператор (см. Ур. (7.85))

$$\frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}) = I. \quad (7.253)$$

Видно, что  $\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^c$  описывает частицу с энергией  $\bar{\varepsilon}$  и импульсом  $\bar{\mathbf{p}}$ . То есть волновая функция электрона с энергией  $\varepsilon$  и импульсом  $\mathbf{p}$  после зарядового сопряжения описывает позитрон с энергией  $-\varepsilon$  и импульсом  $-\mathbf{p}$ .

Посмотрим как связаны спиноры  $v_\mu$  и  $v'_\mu$ . Пусть ось  $z$  направлена по импульсу электрона

$$\mathbf{p} = p\mathbf{e}_z, \quad \boldsymbol{\nu} = \mathbf{e}_z, \quad (7.254)$$

$$\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu} = \sigma_z. \quad (7.255)$$

В этом случае спинор  $v_\mu$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu}v_\mu = \frac{1}{2}\sigma_z v_\mu = \mu v_\mu. \quad (7.256)$$

и будет иметь вид

$$v_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.257)$$

$$v_\mu^* = v_\mu. \quad (7.258)$$

Заметим, что имеют место следующие равенства

$$i\sigma_y v_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -v_{-\frac{1}{2}}, \quad (7.259)$$

$$i\sigma_y v_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = v_{\frac{1}{2}}, \quad (7.260)$$

$$i\sigma_y v_\mu = (-1)^{\mu+\frac{1}{2}} v_{-\mu}. \quad (7.261)$$

Тогда мы можем записать

$$v'_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu})i\sigma_y v_\mu^* = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}\sigma_z(-1)^{\mu+\frac{1}{2}}v_{-\mu} \quad (7.262)$$

$$= \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}(-1)^{\mu+\frac{1}{2}}(-1)^{\mu+\frac{1}{2}}v_{-\mu} = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}v_{-\mu}. \quad (7.263)$$

Мы воспользовались равенством

$$\sigma_z v_{-\mu} = -2\mu v_{-\mu} = (-1)^{\mu+\frac{1}{2}}v_{-\mu}. \quad (7.264)$$

Таким образом, в случае Ур. (7.254),

$$v'_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}v_{-\mu}, \quad (7.265)$$

$$\frac{\bar{\varepsilon}}{|\varepsilon|}(\boldsymbol{\sigma}\bar{\boldsymbol{\nu}})v'_\mu = -\frac{\bar{\varepsilon}}{|\varepsilon|}\sigma_z v'_\mu = -\frac{\bar{\varepsilon}}{|\varepsilon|}\sigma_z \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}v_{-\mu} = -2\mu v_{-\mu} = (-1)^{-\mu-\frac{1}{2}}v_{-\mu}. \quad (7.266)$$

$$\frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nu})v_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}\sigma_z v_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}2\mu v_\mu = \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}(-1)^{\mu-\frac{1}{2}}v_\mu. \quad (7.267)$$

$$\psi_{\varepsilon,\mathbf{p}\mu} = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\varepsilon + m_e c^2|} v_\mu \\ \sqrt{|\varepsilon - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (-1)^{\mu-\frac{1}{2}} v_\mu \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r}-\varepsilon t)}, \quad (7.268)$$

$$\psi_{\varepsilon,\mathbf{p}\mu}^c = \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\bar{\varepsilon} + m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} v_{-\mu} \\ \sqrt{|\bar{\varepsilon} - m_e c^2|} (-1)^{\mu+\frac{1}{2}} v_{-\mu} \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{\mathbf{p}}\mathbf{r}-\bar{\varepsilon}t)} \quad (7.269)$$

$$= \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} \frac{1}{\sqrt{2|\varepsilon|}} \begin{pmatrix} \sqrt{|\bar{\varepsilon} + m_e c^2|} v_{-\mu} \\ \sqrt{|\bar{\varepsilon} - m_e c^2|} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (-1)^{-\mu-\frac{1}{2}} v_{-\mu} \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{\mathbf{p}}\mathbf{r}-\bar{\varepsilon}t)}. \quad (7.270)$$

Мы видим, что при зарядовом сопряжении проекция спина на ось  $z$  меняет знак ( $\mu \rightarrow -\mu$ ). Однако, импульс  $\bar{\mathbf{p}} = -p\mathbf{e}_z$  направлен против оси  $z$ , тем самым, проекция на направление импульса (то есть, на оси  $\mathbf{p} = p\mathbf{e}_z$  или  $\bar{\mathbf{p}} = -p\mathbf{e}_z$ , соответственно) не меняется. Это объясняет представление позитронов как дырок в отрицательноэнергетическом электронном спектре.

## 7.5 Нерелятивистский предел уравнения Дирака. Уравнение Паули.

Рассмотрим уравнение Дирака с внешним электромагнитным полем ( $e < 0$ )

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + m_e c^2 \beta + V - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A}) \psi, \quad (7.271)$$

Нас интересуют стационарные состояния уравнения Дирака

$$(c\boldsymbol{\alpha}(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}) + m_e c^2 \beta + V) \psi = E\psi, \quad (7.272)$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (7.273)$$

$$\left[ \begin{pmatrix} 0 & c\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) \\ c\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_e c^2 & 0 \\ 0 & -m_e c^2 \end{pmatrix} + V \right] \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (7.274)$$

$$c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \chi + m_e c^2 \varphi + V \varphi = E \varphi, \quad (7.275)$$

$$c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi - m_e c^2 \chi + V \chi = E \chi. \quad (7.276)$$

$$(E + m_e c^2 - V) \chi = c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi. \quad (7.277)$$

В атомной физики популярны релятивистская и атомная система единиц

$$\text{r.u. : } \quad c = 1, \quad \hbar = 1, \quad m_e = 1, \quad |e| = \sqrt{\alpha}; \quad (7.278)$$

$$\text{a.u. : } \quad c = \frac{1}{\alpha}, \quad \hbar = 1, \quad m_e = 1, \quad |e| = 1, \quad (7.279)$$

где  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

Характерный радиус орбиты электронов в атоме имеет вид (см. Ур. (6.644))

$$\bar{r} \sim \frac{1}{\alpha Z} [\text{r.u.}] = \frac{1}{Z} [\text{a.u.}] = \frac{a_0}{Z} \quad (7.280)$$

$$\bar{p} \sim \alpha Z [\text{r.u.}] = Z [\text{a.u.}] = m_e c \alpha Z, \quad (7.281)$$

где  $a_0 = 0.529 \times 10^{-10} m$  – боровский радиус.

Далее оценку малости мы будем указывать в релятивистской системе единиц

$$m_e c^2 = 1 [\text{r.u.}], \quad (7.282)$$

$$E^{\text{kin}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \sim (\alpha Z)^2 [\text{r.u.}] \quad (7.283)$$

$$E \approx m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = (1 + O((\alpha Z)^2)) [\text{r.u.}], \quad (7.284)$$

$$V \approx -\frac{e^2 Z}{r} = -\frac{\alpha Z}{r} [\text{r.u.}] - \text{потенциал ядра} \quad (7.285)$$

$$\bar{V} \sim (\alpha Z)^2 [\text{r.u.}]. \quad (7.286)$$

Таким образом множитель в левой части Ур. (7.277) можем оценить как

$$E + m_e c^2 - V = m_e c^2 (2 + O((\alpha Z)^2)). \quad (7.287)$$

Запишем нижнюю компоненту волновой функции с точностью до поправок  $(\alpha Z)^2$  (см. Ур. (7.277))

$$\chi = \frac{1}{E + m_e c^2 - V} c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi = \left( \frac{1}{2m_e c^2} + O((\alpha Z)^2) \right) c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi \quad (7.288)$$

$$\chi \approx \frac{1}{2m_e c^2} c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \varphi \quad (7.289)$$

и подставим её в Ур. (7.275)

$$c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \chi + m_e c^2 \varphi + V\varphi = E\varphi, \quad (7.290)$$

$$c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \frac{1}{2m_e c^2} c\boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \varphi + m_e c^2 \varphi + V\varphi = E\varphi, \quad (7.291)$$

$$\frac{1}{2m_e} \left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) \left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) \varphi + V\varphi = (E - m_e c^2) \varphi. \quad (7.292)$$

Рассмотрим отдельно первый оператор в левой части уравнения. Воспользуемся равенством Ур. (7.84)

$$(\mathbf{a}\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b}\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a}\mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]. \quad (7.293)$$

$$\left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) \left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) = \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \quad (7.294)$$

$$+ i\boldsymbol{\sigma} \left[ \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \times \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right]. \quad (7.295)$$

$$\left[ \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \times \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right] = [\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}}] + \left[ \frac{e}{c}\mathbf{A} \times \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] - \left[ \frac{e}{c}\mathbf{A} \times \hat{\mathbf{p}} \right] - \left[ \hat{\mathbf{p}} \times \frac{e}{c}\mathbf{A} \right] \quad (7.296)$$

$$= -\frac{e}{c}([\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{A}]) = i\hbar \frac{e}{c} \text{rot}(\mathbf{A}). \quad (7.297)$$

$$\left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) \left( \boldsymbol{\sigma} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right) = \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \hbar \frac{e}{c} \boldsymbol{\sigma} \text{rot}(\mathbf{A}) \quad (7.298)$$

$$= \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{c} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H}. \quad (7.299)$$

Напряжённость магнитного поля связана с потенциалом электромагнитного поля как

$$\mathbf{H} = [\nabla \times \mathbf{A}] = \text{rot}(\mathbf{A}). \quad (7.300)$$

Таким образом, Ур. (7.292) принимает вид

$$\frac{1}{2m_e} \left[ \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{c} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H} \right] \varphi + V\varphi = (E - m_e c^2) \varphi, \quad (7.301)$$

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H} + V \right) \varphi = \epsilon \varphi, \quad (7.302)$$

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2m_e c} 2\mathbf{H} \hat{\mathbf{s}} + V \right) \varphi = \epsilon \varphi, \quad (7.303)$$

$$\epsilon = E - m_e c^2. \quad (7.304)$$

Уравнение (7.303) называется уравнением Паули.

Слагаемое  $(-\frac{e\hbar}{m_e c} \mathbf{H}_0 \hat{\mathbf{s}})$  описывает энергию магнитного диполя с магнитным моментом ( $\boldsymbol{\mu}$ )

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e\hbar}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma} = \frac{e\hbar}{2m_e c} 2\hat{\mathbf{s}} = -2\mu_B \hat{\mathbf{s}}, \quad (7.305)$$

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} \quad - \text{магнетон Бора} \quad (7.306)$$

в магнитном поле  $\mathbf{H}$ :

$$\Delta \hat{h} = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}. \quad (7.307)$$

Рассмотрим случай постоянного магнитного поля  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0$ , тогда потенциал электромагнитного поля можно выбрать как

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}]. \quad (7.308)$$

Действительно,

$$\text{rot}(\mathbf{A}) = [\nabla \times \mathbf{A}] = \frac{1}{2} [\nabla \times [\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}]] \quad (7.309)$$

$$= \frac{1}{2} (\mathbf{H}_0 (\nabla, \mathbf{r}) - (\mathbf{H}_0, \nabla) \mathbf{r}) \quad (7.310)$$

$$= \mathbf{H}_0. \quad (7.311)$$

Заметим, что

$$\text{div}(\mathbf{A}) = \frac{1}{2} \nabla [\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}] = 0. \quad (7.312)$$

$$(\nabla, \mathbf{r}) = \left( \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}, \mathbf{e}_x x + \mathbf{e}_y y + \mathbf{e}_z z \right) \quad (7.313)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} x + \frac{\partial}{\partial y} y + \frac{\partial}{\partial z} z = 3, \quad (7.314)$$

$$(\mathbf{H}_0, \nabla) \mathbf{r} = H_{0,x} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{r} + H_{0,y} \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{r} + H_{0,z} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{r} \quad (7.315)$$

$$= H_{0,x} \mathbf{e}_x + H_{0,y} \mathbf{e}_y + H_{0,z} \mathbf{e}_z = \mathbf{H}_0. \quad (7.316)$$



Рассмотрим отдельно оператор

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) \quad (7.317)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} \quad (7.318)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}(\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}) \quad (7.319)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + i\frac{e\hbar}{c}\operatorname{div}(\mathbf{A}). \quad (7.320)$$

В последнем члене Ур. (7.319) оператор импульса  $\hat{\mathbf{p}}$  действует только на вектор  $\mathbf{A}$ . Член с дивергенцией равен нулю (см. Ур. (7.312)). В случае постоянного магнитного поля этот оператор принимает вид

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{e}{c}[\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}]\hat{\mathbf{p}} \quad (7.321)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{e}{c}\mathbf{H}_0[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] \quad (7.322)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{e\hbar}{c}\mathbf{H}_0\hat{\mathbf{l}}. \quad (7.323)$$

Итак, в случае постоянного магнитного поля ( $\mathbf{H}_0$ ) уравнение Паули принимает вид ( $e < 0$ )

$$\left(\frac{1}{2m_e}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{e\hbar}{2m_e c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H}_0 + V\right)\varphi = \epsilon\varphi, \quad (7.324)$$

$$\left(\frac{1}{2m_e}\left(\hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 - \frac{e\hbar}{c}\mathbf{H}_0\hat{\mathbf{l}}\right) - \frac{e\hbar}{2m_e c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H}_0 + V\right)\varphi = \epsilon\varphi, \quad (7.325)$$

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{e\hbar}{2m_e c}\mathbf{H}_0\hat{\mathbf{l}} - \frac{e\hbar}{2m_e c}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H}_0 + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2\right)\varphi = \epsilon\varphi, \quad (7.326)$$

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{e\hbar}{2m_e c}\mathbf{H}_0(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2\right)\varphi = \epsilon\varphi. \quad (7.327)$$

Слагаемое  $(-\frac{e\hbar}{m_e c}\mathbf{H}_0(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}))$  описывает энергию взаимодействия орбитального и спинового момента с магнитным полем ( $\mathbf{H}$ ). Магнитные моменты, появляющиеся в результате наличия орбитального и спинового момента (здесь  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$  безразмерные:  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,

$s = \frac{1}{2}$ ) имеют вид

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_e \mu_B \mathbf{s}, \quad (7.328)$$

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{l}, \quad (7.329)$$

$$\Delta E = -(\boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S) \mathbf{H}, \quad (7.330)$$

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c} \quad - \text{магнетон Бора}, \quad (7.331)$$

$$g_e = 2 \quad - \text{g-фактор элетрона}. \quad (7.332)$$

Таким образом, у электрона имеется собственный магнитный момент, пропорциональный спину.  $g$ -фактор электрона равен 2. Релятивистские и квантовоэлектродинамические поправки слегка меняют его ( $g_e = 2.00231930436256(35)$ ). Уравнение Паули явно показывает, что орбитальный и спиновый момент по-разному взаимодействуют с магнитным полем.

## 7.6 Нерелятивистский предел уравнения Дирака. Релятивистские поправки.

Рассмотрим уравнение Дирака с внешним электрическим полем ( $\mathbf{A} = 0$ ), определяемом потенциалом  $V \approx -\frac{e^2 Z}{r}$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + m_e c^2 \beta + V) \psi, \quad (7.333)$$

$$(c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + m_e c^2 \beta + V) \psi = E\psi, \quad (7.334)$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (7.335)$$

$$\left[ \begin{pmatrix} 0 & c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_e c^2 & 0 \\ 0 & -m_e c^2 \end{pmatrix} + V \right] \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (7.336)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\chi + m_e c^2 \varphi + V\varphi = E\varphi, \quad (7.337)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\varphi - m_e c^2 \chi + V\chi = E\chi. \quad (7.338)$$

$$(E + m_e c^2 - V)\chi = c\sigma\hat{p}\varphi. \quad (7.339)$$

Величина  $\frac{E - m_e c^2 - V}{2m_e c^2}$  имеет малость (см. Ур. (7.280)-(7.286))

$$\frac{E - m_e c^2 - V}{2m_e c^2} = \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2} = O((\alpha Z)^2) \text{ г.у.}, \quad (7.340)$$

$$E - m_e c^2 = \epsilon \approx \frac{\hat{p}^2}{2m_e} = O((\alpha Z)^2) \text{ г.у.}, \quad (7.341)$$

$$V = O((\alpha Z)^2) \text{ г.у.}. \quad (7.342)$$

В отличие от предыдущего параграфа здесь мы оставим первый и второй член разложения (см. Ур. (7.288))

$$\chi = \frac{1}{E + m_e c^2 - V} c\sigma\hat{p}\varphi = \frac{1}{1 + \frac{E - m_e c^2 - V}{2m_e c^2}} \frac{c\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c^2} \quad (7.343)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2}} \frac{c\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c^2} = \left(1 - \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2} + O((\alpha Z)^4)\right) \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c} \quad (7.344)$$

$$= \left(1 - \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2}\right) \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c} + O((\alpha Z)^5), \quad (7.345)$$

$$\chi \approx \left(1 - \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2}\right) \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c}. \quad (7.346)$$

$$c\sigma\hat{p}\chi + m_e c^2 \varphi + V\varphi = E\varphi, \quad (7.347)$$

$$c\sigma\hat{p}\chi + V\varphi = \epsilon\varphi, \quad \epsilon = E - m_e c^2, \quad (7.348)$$

В этом уравнении оператор  $c\sigma\hat{p}$  имеет порядок малости  $(\alpha Z)$ , операторы  $V$  и  $\epsilon$  имеют порядок малости  $(\alpha Z)^2$ . Подставив в это уравнение функцию  $\chi$  в виде (7.346), мы получим оператор с точностью до  $(\alpha Z)^4$ , то есть мы пренебрегаем поправками порядка  $(\alpha Z)^6$  и выше.

$$c\sigma\hat{p} \left(1 - \frac{\epsilon - V}{2m_e c^2}\right) \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c} + m_e c^2 \varphi + V\varphi = E\varphi, \quad (7.349)$$

$$\left(1 - \frac{\epsilon}{2m_e c^2}\right) c\sigma\hat{p} \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c} + c\sigma\hat{p} \left(\frac{V}{2m_e c^2}\right) \frac{\sigma\hat{p}\varphi}{2m_e c} + V\varphi = (E - m_e c^2)\varphi, \quad (7.350)$$

$$\left(1 - \frac{\epsilon}{2m_e c^2}\right) \frac{\hat{p}^2}{2m_e} \varphi + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \sigma\hat{p} V \sigma\hat{p} \varphi + V\varphi = \epsilon\varphi, \quad (7.351)$$

$$\frac{\hat{p}^2}{2m_e} \varphi + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \sigma\hat{p} V \sigma\hat{p} \varphi + V\varphi = \epsilon \left(1 + \frac{\hat{p}^2}{4m_e^2 c^2}\right) \varphi. \quad (7.352)$$

В этом уравнении мы учитываем поправки к оператору порядка  $(\alpha Z)^4$ .

Заметим, что если мы учитываем поправки к волновой функции хотя бы порядка  $(\alpha Z)$ , то нормировка функций  $\psi$  и  $\varphi$  будет отличаться на величину порядка  $(\alpha Z)^2$ .

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3 \mathbf{r} (|\varphi|^2 + |\chi|^2) \quad (7.353)$$

$$\approx \int d^3 \mathbf{r} \left( |\varphi|^2 + \left| \frac{\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \varphi}{2m_e c} \right|^2 \right) \quad (7.354)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} \left( |\varphi|^2 + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \hbar^2 (\nabla \varphi^*) \nabla \varphi \right) \quad (7.355)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} \left( |\varphi|^2 - \frac{1}{4m_e^2 c^2} \hbar^2 (\varphi^*) \Delta \varphi \right) \quad (7.356)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} \left( |\varphi|^2 + \frac{1}{4m_e^2 c^2} (\varphi^*) \hat{\mathbf{p}}^2 \varphi \right) \quad (7.357)$$

$$= \int d^3 \mathbf{r} \varphi^+ \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} \right) \varphi = \langle \varphi | \varphi \rangle + O((\alpha Z)^2) \quad (7.358)$$

При изучении теории возмущений мы увидим, что для расчёта поправок к энергии порядка  $(\alpha Z)^{2n}$  достаточно знать волновую функцию с точностью до  $(\alpha Z)^n$ . Поэтому для изучения поправок к энергии порядка  $(\alpha Z)^4$  нам достаточно знать волновую функцию с точностью до поправок  $(\alpha Z)^2$ .

Перейдём от функции  $\varphi$  к функции  $\tilde{\varphi}$

$$\tilde{\varphi} = \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi, \quad (7.359)$$

$$\left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \tilde{\varphi} = \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi, \quad (7.360)$$

$$\left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \tilde{\varphi} = \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{64m_e^4 c^4} \right) \varphi \approx (1 + O((\alpha Z)^4)) \varphi. \quad (7.361)$$

$$\varphi = \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \tilde{\varphi}. \quad (7.362)$$

$$\int d^3\mathbf{r} \tilde{\varphi}^+ \tilde{\varphi} = \int d^3\mathbf{r} \left( \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi \right)^+ \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi \quad (7.363)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} \varphi^+ \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right)^2 \varphi \quad (7.364)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} \varphi^+ \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{64m_e^4 c^4} \right) \varphi \quad (7.365)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} \varphi^+ \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} \right) \varphi + O((\alpha Z)^4) \quad (7.366)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \tilde{\varphi}^+ \tilde{\varphi} + O((\alpha Z)^4) \quad (7.367)$$

$$(7.368)$$

Получим уравнение для функции  $\tilde{\varphi}$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} V \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} + V \right) \varphi = \epsilon \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m_e^2 c^2} \right) \varphi. \quad (7.369)$$

С точностью до членов порядка  $(\alpha Z)^4$  мы можем записать

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} V \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} + V \right) \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi = \epsilon \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi,$$

Домножим слева на  $\left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right)$  и пренебрежём членами порядка  $(\alpha Z)^6$

$$\left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} V \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} + V \right) \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi = \epsilon \left( 1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \varphi,$$

$$\left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} V \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} + V \right) \left( 1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} \right) \tilde{\varphi} = \epsilon \tilde{\varphi},$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{1}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} V \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} - V \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m_e^2 c^2} V \right) \tilde{\varphi} = \epsilon \tilde{\varphi},$$

Первые два члена в операторе имеют порядок  $(\alpha Z)^2$ , остальные четыре члена имеют порядок  $(\alpha Z)^4$

$$\mathbf{p}^2 \sim (\alpha Z)^2, \quad (7.370)$$

$$V \sim (\alpha Z)^2. \quad (7.371)$$

Исследуем получившиеся операторы

$$\sigma \hat{p} V \sigma \hat{p} = V \sigma \hat{p} \sigma \hat{p} + (\sigma \hat{p} V)(\sigma \hat{p}) \quad (7.372)$$

$$= V \sigma \hat{p} \sigma \hat{p} - i\hbar(\sigma \nabla V)(\sigma \hat{p}) \quad (7.373)$$

$$= V \hat{p}^2 - i\hbar(\nabla V) \hat{p} + \hbar \sigma [(\nabla V) \times \hat{p}]. \quad (7.374)$$

Градиент действует только на потенциал  $V$ . Заметим, что второй член в Ур. (7.374) не является эрмитовским оператором. Здесь мы использовали равенство (7.84)

$$(\mathbf{a}\sigma)(\mathbf{b}\sigma) = \mathbf{a}\mathbf{b} + i\sigma[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]. \quad (7.375)$$

$$\hat{p}^2 V + V \hat{p}^2 = (\hat{p}^2 V) + 2(\hat{p} V) \hat{p} + 2V \hat{p}^2 \quad (7.376)$$

$$= -\hbar^2(\Delta V) - 2i\hbar(\nabla V) \hat{p} + 2V \hat{p}^2 \quad (7.377)$$

Градиент и лапласиан действуют только на потенциал  $V$ .

$$\frac{1}{4m_e^2 c^2} \sigma \hat{p} V \sigma \hat{p} - V \frac{\hat{p}^2}{8m_e^2 c^2} - \frac{\hat{p}^2}{8m_e^2 c^2} V \quad (7.378)$$

$$= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \left( \sigma \hat{p} V \sigma \hat{p} - \frac{1}{2}(V \hat{p}^2 + \hat{p}^2 V) \right) \quad (7.379)$$

$$= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \left( V \hat{p}^2 - i\hbar \nabla V \hat{p} + \hbar \sigma [\nabla V \times \hat{p}] - \frac{1}{2}(-\hbar^2 \Delta V - 2i\hbar \nabla V \hat{p} + 2V \hat{p}^2) \right) \quad (7.380)$$

$$= \frac{1}{4m_e^2 c^2} \left( \hbar \sigma [\nabla V \times \hat{p}] - \frac{1}{2}(-\hbar^2 \Delta V) \right). \quad (7.381)$$

В этом операторе градиент и лапласиан действуют только на потенциал  $V$ . Этот оператор в отличие от (7.352) является эрмитовским оператором.

Таким образом, мы получаем уравнение

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \sigma [\nabla V \times \hat{p}] + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V \right) \tilde{\varphi} = \epsilon \tilde{\varphi}. \quad (7.382)$$

Это уравнение называется уравнением Брейта-Паули (Breit-Pauli). Соответственно, вводят гамильтониан Брейта -Паули

$$\hat{h}_{\text{BP}} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \sigma [\nabla V \times \hat{p}] + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V. \quad (7.383)$$

Рассмотрим по отдельности полученные релятивистские поправки к гамильтониану или к энергии

1. Поправка, учитывающая зависимость массы от скорости

$$E = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} = m_e c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{m_e^2 c^2}} \quad (7.384)$$

$$= m_e c^2 \left( 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e^2 c^2} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_e^4 c^4} + O((\alpha Z)^6) \right) \quad (7.385)$$

Оценим порядок малости этой поправки

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3 c^2} \sim (\alpha Z)^4 \text{ г.у.} \quad (7.386)$$

2. Поправка на спин-орбитальное взаимодействие

$$\Delta \hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} [\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}] \quad (7.387)$$

$$V(\mathbf{r}) = V(r), \quad (7.388)$$

$$\nabla V = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr}. \quad (7.389)$$

В случае кулоновского поля  $\nabla V$  имеет вид

$$\nabla \frac{(-e^2 Z)}{r} = (-e^2 Z) \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d}{dr} \frac{1}{r} = (-e^2 Z) \frac{\mathbf{r}}{r} \left( -\frac{1}{r^2} \right) = \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (7.390)$$

$$\Delta \hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \left[ \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV}{dr} \times \hat{\mathbf{p}} \right] = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\sigma} [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] \quad (7.391)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}}. \quad (7.392)$$

Заметим, что здесь операторы орбитального и спинового момента безразмерные операторы.

В случае кулоновского поля поправка на спин-орбитальное взаимодействие имеет вид

$$\Delta \hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{e^2 Z}{r^2} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2} \frac{e^2 Z}{2r^3} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}} \quad (7.393)$$

$$\Delta \hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\alpha Z}{2r^3} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}} [\text{r.u.}] \sim \alpha^4 Z^4 [\text{r.u.}] . \quad (7.394)$$

$$\Delta \hat{h}_{\text{SO}} = \frac{\alpha^2 Z}{2r^3} \hat{\mathbf{s}} \hat{\mathbf{l}} [\text{a.u.}] \sim \alpha^2 Z^4 [\text{a.u.}] . \quad (7.395)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137} \quad - \text{ постоянная тонкой структуры} . \quad (7.396)$$

Мы вводили оператор полного углового момента

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}} \quad (7.397)$$

и видели, что он коммутирует с гамильтонианом Дирака. С другой стороны, мы видели, что гамильтониан Дирака не коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{l}}$  и  $\hat{\mathbf{s}}$  по отдельности.

Выразим оператор  $\hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}$  через операторы  $\hat{\mathbf{j}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{l}}^2$  и  $\hat{\mathbf{s}}^2$

$$\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}} , \quad (7.398)$$

$$\hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) . \quad (7.399)$$

Так как оператор  $\hat{\mathbf{j}}$  коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{j}}^2$ ,  $\hat{\mathbf{l}}^2$  и  $\hat{\mathbf{s}}^2$

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{j}}^2] = 0 , \quad (7.400)$$

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{l}}^2] = [\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{l}}^2] + [\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{l}}^2] = 0 , \quad (7.401)$$

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{s}}^2] = 0 , \quad (7.402)$$

мы получаем

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}] = 0 , \quad (7.403)$$

$$[\hat{\mathbf{j}}, \hat{h}_{\text{SO}}] = 0 . \quad (7.404)$$

В то же время легко убедиться, что

$$[\hat{\mathbf{l}}, \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}] \neq 0 , \quad (7.405)$$

$$[\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{l}} \hat{\mathbf{s}}] \neq 0 . \quad (7.406)$$

Таким образом, поправка на спин-орбитальное взаимодействие ответственна за то, что гамильтониан Дирака не коммутирует с операторами  $\hat{\mathbf{l}}$  и  $\hat{\mathbf{s}}$ .



### 3. Поправка Дарвина

$$\Delta \hat{h}_{\text{DW}} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V, \quad (7.407)$$

Рассмотрим как выглядит поправка Дарвина в случае кулоновского поля

$$V = -\frac{e^2 Z}{r}, \quad (7.408)$$

$$\Delta V = -e^2 Z \Delta \frac{1}{r} = e^2 Z 4\pi \delta(\mathbf{r}). \quad (7.409)$$

Уравнение Пуассона

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}). \quad (7.410)$$

$$\Delta h_{\text{DW}} = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} e^2 Z 4\pi \delta(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 e^2 Z}{2m_e^2 c^2} \pi \delta(\mathbf{r}), \quad (7.411)$$

Согласно Ур. (6.543) волновая функция электрона имеет следующую асимптотику при  $r \rightarrow 0$

$$\psi(\mathbf{r}) = c' r^l, \quad r \rightarrow 0. \quad (7.412)$$

Соответственно, среднее значение оператора поправки Дарвина будет отлично от нуля только для  $s$ -электронов, то есть для  $l = 0$ .

## 7.7 Уравнение неразрывности для уравнения Дирака

Рассмотрим уравнение Дирака для свободного электрона Ур. (7.73)-(7.74)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = c\boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} \psi + m_e c^2 \beta \psi + V \psi, \quad (7.413)$$

где потенциал  $V$  – вещественная функция. Волновая функция  $\psi$  является биспинором

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (7.414)$$

Функцию  $\psi$  можно рассматривать как прямоугольную матрицу размерности  $4 \times 1$ .

Сопряжённая функция  $\psi^+$  имеет вид

$$\psi^+ = (\varphi^+, \chi^+) = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*). \quad (7.415)$$

Функцию  $\psi^+$  можно рассматривать как прямоугольную матрицу размерности  $1 \times 4$ .

Произведение матриц  $1 \times 4$  и  $4 \times 1$  есть матрица  $1 \times 1$ , то есть скаляр

$$\psi^+ \phi = \psi_1^* \phi_1 + \psi_2^* \phi_2 + \psi_3^* \phi_3 + \psi_4^* \phi_4 = \sum_{j=1}^4 \psi_j^* \phi_j. \quad (7.416)$$

Это не надо путать со скалярным произведением элементов гильбертова пространства

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d^3 \mathbf{r} (\psi_1^* \phi_1 + \psi_2^* \phi_2 + \psi_3^* \phi_3 + \psi_4^* \phi_4). \quad (7.417)$$

Запишем уравнение Дирака в следующем виде

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \nabla \psi + m_e c^2 \beta \psi + V \psi. \quad (7.418)$$

Посмотрим как выглядят это уравнение покомпонентно ( $j = 1, 2, 3, 4$ )

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j = \sum_{k=1}^4 (-i\hbar c \alpha_{jk} \nabla \psi_k + m_e c^2 \beta_{jk} \psi_k) + V \psi_j. \quad (7.419)$$

Комплексно сопряжённое уравнение будет иметь вид

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j^* = \sum_{k=1}^4 (i\hbar c \alpha_{jk}^* \nabla \psi_k^* + m_e c^2 \beta_{jk}^* \psi_k^*) + V \psi_j^* \quad (7.420)$$

$$= \sum_{k=1}^4 (i\hbar c \nabla \psi_k^* \alpha_{kj} + m_e c^2 \psi_k^* \beta_{kj}) + V \psi_j^*. \quad (7.421)$$

Мы использоали то, что матрицы  $\boldsymbol{\alpha}$  и  $\beta$  эрмитовские:  $\alpha_{jk}^* = \alpha_{kj}$ ,  $\beta_{jk}^* = \beta_{kj}$ .

Обычно сопряжённое уравнение Дирака записывают в матричной форме

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ = i\hbar c \nabla \psi^+ \boldsymbol{\alpha} + m_e c^2 \psi^+ \beta + V \psi^+. \quad (7.422)$$

Каждый член этого уравнения является прямоугольной матрицей размерности  $1 \times 4$ .

Домножим Ур. (7.418) слева на  $\psi^+$

$$i\hbar \psi^+ \frac{\partial}{\partial t} \psi = -i\hbar c \psi^+ \boldsymbol{\alpha} \nabla \psi + m_e c^2 \psi^+ \beta \psi + V \psi^+ \psi. \quad (7.423)$$

Домножим Ур. (7.422) справа на  $\psi$

$$-i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ \right) \psi = i\hbar c (\nabla \psi^+) \boldsymbol{\alpha} \psi + m_e c^2 \psi^+ \beta \psi + V \psi^+ \psi. \quad (7.424)$$

Вычтем из уравнения (7.423) уравнение (7.424)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^+ \psi = -i\hbar c \psi^+ \boldsymbol{\alpha} \nabla \psi - i\hbar c (\nabla \psi^+) \boldsymbol{\alpha} \psi \quad (7.425)$$

$$= -i\hbar c \nabla (\psi^+ \boldsymbol{\alpha} \psi). \quad (7.426)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^+ \psi + c \nabla (\psi^+ \boldsymbol{\alpha} \psi) = 0. \quad (7.427)$$

Как и в нерелятивистском случае вводим понятие плотности вероятности ( $\rho$ ) и плотности потока вероятности ( $\mathbf{j}$ )

$$\rho = \psi^+ \psi, \quad (7.428)$$

$$\mathbf{j} = c \psi^+ \boldsymbol{\alpha} \psi. \quad (7.429)$$

Тогда Ур. (7.427) можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (7.430)$$

Мы получили уравнение неразрывности для уравнения Дирака.

Это надо сравнить с уравнением неразрывности в нерелятивистской теории (3.351).

В нерелятивистской теории плотность вероятности ( $\rho$ ) и плотность потока вероятности ( $\mathbf{j}$ ) имеют вид (см. Ур. (3.326), (3.327))

$$\rho^{(\text{NR})} = \Psi^* \Psi, \quad (7.431)$$

$$\mathbf{j}^{(\text{NR})} = \frac{1}{2m_e} \left( \Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi + (\hat{\mathbf{p}} \Psi)^* \Psi \right) \quad (7.432)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m} \left( \Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^* \right). \quad (7.433)$$

Покажем, что в нерелятивистском пределе поток (7.429) переходит в Ур. (7.432).

Рассмотрим

$$\mathbf{j} = c \psi^+ \boldsymbol{\alpha} \psi = c (\varphi^+, \chi^+) \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (7.434)$$

$$= c (\varphi^+ \boldsymbol{\sigma} \chi + \chi^+ \boldsymbol{\sigma} \varphi). \quad (7.435)$$

Представим нижнюю компоненту волновой функции в виде (см. Ур. (7.289), где  $\mathbf{A} = 0$ )

$$\chi \approx \frac{1}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \varphi, \quad (7.436)$$

$$\mathbf{j} \approx c \left( \varphi^+ \boldsymbol{\sigma} \frac{1}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \varphi + \frac{1}{2m_e c} (\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \varphi)^+ \boldsymbol{\sigma} \varphi \right) \quad (7.437)$$

$$= \frac{1}{2m_e} \left( \varphi^+ \boldsymbol{\sigma} (\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) \varphi + ((\hat{\mathbf{p}} \varphi)^+ \boldsymbol{\sigma}) \boldsymbol{\sigma} \varphi \right). \quad (7.438)$$

Воспользуемся Ур. (7.82), (7.82) в виде

$$(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) \boldsymbol{\sigma} = \hat{\mathbf{p}} + i[\boldsymbol{\sigma} \times \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{p}} - i[\hat{\mathbf{p}} \times \boldsymbol{\sigma}] \quad (7.439)$$

$$\boldsymbol{\sigma} (\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{p}} + i[\hat{\mathbf{p}} \times \boldsymbol{\sigma}]. \quad (7.440)$$

$$\mathbf{j} \approx \frac{1}{2m_e} \left( \varphi^+ \hat{\mathbf{p}} \varphi + i\varphi^+ [\hat{\mathbf{p}} \times \boldsymbol{\sigma}] \varphi + (\hat{\mathbf{p}} \varphi)^+ \varphi - i[(\hat{\mathbf{p}} \varphi)^+ \times \boldsymbol{\sigma}] \varphi \right). \quad (7.441)$$

Возьмём в качестве функции  $\varphi$  функцию

$$\varphi = C e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \eta, \quad (7.442)$$

$$\eta^+ \eta = 1, \quad (7.443)$$

$$\varphi^+ \varphi = |C|^2, \quad (7.444)$$

$$\langle \varphi_{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{p}'} \rangle = |C|^2 (2\pi\hbar)^3 \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (7.445)$$

где  $\eta$  – спинор, не зависящий от координат.

$$\hat{\mathbf{p}} \varphi = \mathbf{p} \varphi, \quad (7.446)$$

$$(\hat{\mathbf{p}} \varphi)^+ = \mathbf{p} \varphi^+. \quad (7.447)$$

$$\mathbf{j} \approx \frac{1}{2m_e} \left( \varphi^+ \mathbf{p} \varphi + i\varphi^+ [\mathbf{p} \times \boldsymbol{\sigma}] \varphi + \mathbf{p} \varphi^+ \varphi - i\varphi^+ [\mathbf{p} \times \boldsymbol{\sigma}] \varphi \right) \quad (7.448)$$

$$= \frac{|C|^2}{m_e} \mathbf{p} \quad (7.449)$$

Это выражение совпадает с нерелятивистским потоком плотности вероятности (см. Ур. (3.395)).

## 7.8 Радиальное уравнение Дирака

Рассмотрим уравнение Дирака с центральным полем  $V(\mathbf{r}) = V(r)$

$$\hat{h}_D \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (7.450)$$

$$\hat{h}_D = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + m_e c^2 \beta + V(r). \quad (7.451)$$

Как и в нерелятивистском случае, в центральном поле удобно использовать сферический координаты. Тогда мы сможем отделить угловые и радиальные переменные.

Мы будем сначала искать функцию  $\psi$  в виде

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (7.452)$$

Уравнение Дирака примет вид

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\chi + m_e c^2 \varphi + V\varphi = \varepsilon \varphi, \quad (7.453)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}\varphi - m_e c^2 \chi + V\chi = \varepsilon \chi. \quad (7.454)$$

Представим оператор  $\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}$  (только он действует на угловые переменные) в более удобном виде.

Выше мы вводили оператор орбитального момента

$$\hbar\hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (7.455)$$

Рассмотрим оператор (см. Ур. (7.84))

$$\hbar(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{l}}) = \hbar\mathbf{r}\hat{\mathbf{l}} + i\hbar\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{l}}] = \mathbf{r}[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] + i\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{r} \times [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]] \quad (7.456)$$

$$= i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}) - r^2\hat{\mathbf{p}}) = i(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{r}})(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}) - ir^2\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}. \quad (7.457)$$

Мы использовали, что

$$\mathbf{r}[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = 0. \quad (7.458)$$

Тогда мы можем записать оператор  $\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}}$  в виде

$$\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{p}} = \frac{i}{r^2} \left( \hbar(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{r})(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{l}}) - i(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{r}})(\mathbf{r}\hat{\mathbf{p}}) \right) \quad (7.459)$$

$$= \frac{i}{r^2} \boldsymbol{\sigma}\mathbf{r} \left( \hbar\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{l}} - ir\hat{\mathbf{p}} \right) \quad (7.460)$$

$$= \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} \left( \frac{i}{r} \hbar\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{l}} + \mathbf{n}\hat{\mathbf{p}} \right) \quad (7.461)$$

$$= i\hbar\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} \left( \frac{1}{r} \boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{l}} - \frac{\partial}{\partial r} \right). \quad (7.462)$$

Здесь мы использовали, что

$$\mathbf{n}\hat{p} = -i\hbar\mathbf{n}\nabla = -i\hbar\frac{\partial}{\partial r}, \quad (7.463)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r} = \mathbf{e}_r, \quad (7.464)$$

$$\nabla = \mathbf{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathbf{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}. \quad (7.465)$$

Введём оператор

$$\hat{k} = -(1 + \boldsymbol{\sigma}\hat{l}), \quad (7.466)$$

$$\boldsymbol{\sigma}\hat{l} = -(\hat{k} + 1). \quad (7.467)$$

Тогда оператор  $\boldsymbol{\sigma}\hat{p}$  запишется в виде

$$\boldsymbol{\sigma}\hat{p} = i\hbar\boldsymbol{\sigma}\mathbf{n}\left(-\frac{1}{r}(\hat{k} + 1) - \frac{\partial}{\partial r}\right). \quad (7.468)$$

Оператор  $\hat{k}$  нам удобен тем, что мы знаем его собственные функции – это шаровые спиноры  $\Omega_{jlm}(\theta, \varphi)$  (см. Ур. (6.483))

$$\Omega_{jlm}(\theta, \varphi) = \sum_{m_l m_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \eta_{m_s}. \quad (7.469)$$

Действительно, рассмотрим

$$\hat{j} = \hat{l} + \mathbf{s} = \hat{l} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}, \quad (7.470)$$

$$\hat{j}^2 = \hat{l}^2 + \frac{1}{4}\boldsymbol{\sigma}^2 + \hat{l}\boldsymbol{\sigma} = \hat{l}^2 + \frac{3}{4} + \hat{l}\boldsymbol{\sigma}, \quad (7.471)$$

$$\boldsymbol{\sigma}\hat{l} = \hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \frac{3}{4}. \quad (7.472)$$

Видно, что  $\hat{k}$  можно выразить через операторы  $\hat{j}$  и  $\hat{l}$

$$\hat{k} = -(1 + \boldsymbol{\sigma}\hat{l}) = -\hat{j}^2 + \hat{l}^2 - \frac{1}{4}. \quad (7.473)$$

Мы получаем, что шаровые спиноры будут собственными оператором  $\hat{k}$

$$\hat{k}\Omega_{jlm} = \left(-\hat{j}^2 + \hat{l}^2 - \frac{1}{4}\right)\Omega_{jlm} = \left(-j(j+1) + l(l+1) - \frac{1}{4}\right)\Omega_{jlm} \quad (7.474)$$

$$= \kappa\Omega_{jlm}. \quad (7.475)$$

По правилам сложения моментов при фиксированном  $l$  полный момент может принимать только два значения:  $j = l \pm \frac{1}{2}$  (в случае  $l = 0$  только одно значение:  $j = \frac{1}{2}$ )

$$1. \quad j = l + \frac{1}{2}, \quad l = j - \frac{1}{2}$$

$$\kappa = -j(j+1) + \left(j - \frac{1}{2}\right) \left(j - \frac{1}{2} + 1\right) - \frac{1}{4} \quad (7.476)$$

$$= -j^2 - j + j^2 - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} = -j - \frac{1}{2} \quad (7.477)$$

$$2. \quad j = l - \frac{1}{2}, \quad l = j + \frac{1}{2}, \quad l \geq 1$$

$$\kappa = -j(j+1) + \left(j + \frac{1}{2}\right) \left(j + \frac{1}{2} + 1\right) - \frac{1}{4} \quad (7.478)$$

$$= -j^2 - j + j^2 + 2j + \frac{3}{4} - \frac{1}{4} = j + \frac{1}{2} \quad (7.479)$$

Оба эти варианта можно описать одним равенством

$$\kappa = (-1)^{j+l+\frac{1}{2}} \left(j + \frac{1}{2}\right). \quad (7.480)$$

Подставим оператор  $\sigma \hat{p}$  в виде (7.468) в систему уравнений (7.453), (7.454)

$$i\hbar \sigma \mathbf{n} \left(-\frac{1}{r}(\hat{k} + 1) - \frac{\partial}{\partial r}\right) \chi + m_e c^2 \varphi + V \varphi = \varepsilon \varphi \quad (7.481)$$

$$i\hbar \sigma \mathbf{n} \left(-\frac{1}{r}(\hat{k} + 1) - \frac{\partial}{\partial r}\right) \varphi - m_e c^2 \chi + V \chi = \varepsilon \chi \quad (7.482)$$

Решение системы уравнений (7.481), (7.482) будем искать в виде

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g(r) \Omega_{jlm}(\theta, \varphi) \\ i f(r) \Omega_{j'l'm}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.483)$$

Заметим, что  $l'$  – это второе возможное значение орбитального момента (если первое есть  $l$ ) при фиксированном  $j$ :  $l = j \pm \frac{1}{2}$ . Действительно, если  $l = j + \frac{1}{2}$ , то  $l' = 2j - l = j - \frac{1}{2}$ . И наоборот, если  $l = j - \frac{1}{2}$ , то  $l' = 2j - l = j + \frac{1}{2}$ . Соответственно, мы можем написать

$$|l - l'| = 1. \quad (7.484)$$

При этом верно равенство

$$\kappa_{jl} = -\kappa_{j'l'}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.485)$$

Мы будем использовать следующее равенство (без доказательства)

$$(\sigma \mathbf{n}) \Omega_{jlm} = -\Omega_{j'l'm}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.486)$$

Подставим функцию  $\psi$  в виде (7.483) в систему уравнений (7.481), (7.482)

$$ci\hbar\sigma\mathbf{n} \left( -\frac{1}{r}(\hat{k} + 1) - \frac{\partial}{\partial r} \right) i\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} + m_e c^2 \frac{1}{r}g\Omega_{jlm} + V\frac{1}{r}g\Omega_{jlm} = \varepsilon\frac{1}{r}g\Omega_{jlm} \quad (7.487)$$

$$ci\hbar\sigma\mathbf{n} \left( -\frac{1}{r}(\hat{k} + 1) - \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}g\Omega_{jlm} - m_e c^2 i\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} + Vi\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} = \varepsilon i\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} \quad (7.488)$$

Воспользуемся тем, что шаровые спиноры являются собственными функциями для оператора  $\hat{k}$  (см. Ур. (7.475))

$$\hat{k}\Omega_{jlm} = \kappa\Omega_{jlm}, \quad \text{где } \kappa = (-1)^{j+l+\frac{1}{2}} \left( j + \frac{1}{2} \right), \quad (7.489)$$

$$\hat{k}\Omega_{jl'm} = -\kappa\Omega_{jl'm}, \quad \text{где } l' = 2j - l, \quad (7.490)$$

и поделим второе уравнение на  $i$

$$c\hbar\sigma\mathbf{n} \left( \frac{1}{r}(-\kappa + 1) + \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} + m_e c^2 \frac{1}{r}g\Omega_{jlm} + V\frac{1}{r}g\Omega_{jlm} = \varepsilon\frac{1}{r}g\Omega_{jlm}, \quad (7.491)$$

$$c\hbar\sigma\mathbf{n} \left( -\frac{1}{r}(\kappa + 1) - \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}g\Omega_{jlm} - m_e c^2 \frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} + V\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm} = \varepsilon\frac{1}{r}f\Omega_{jl'm}. \quad (7.492)$$

Заметим, что  $\kappa$  определяется через  $j$  и  $l$  верхней компоненты. Воспользуемся равенством

$$\left( \frac{1}{r}(-\kappa + 1) + \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}f = \frac{1}{r}(-\kappa + 1)\frac{1}{r}f - \frac{1}{r^2}f + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}f \quad (7.493)$$

$$= \frac{1}{r}\frac{(-\kappa)}{r}f + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}f \quad (7.494)$$

$$= \frac{1}{r}\left( -\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) f, \quad (7.495)$$

$$\left( -\frac{1}{r}(\kappa + 1) - \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r}g = \frac{1}{r}\left( -\frac{\kappa}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \right) g \quad (7.496)$$

и домножим оба равенства на  $r$

$$c\hbar\sigma\mathbf{n} \left( -\frac{\kappa}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) f\Omega_{jl'm} + m_e c^2 g\Omega_{jlm} + Vg\Omega_{jlm} = \varepsilon g\Omega_{jlm}, \quad (7.497)$$

$$c\hbar\sigma\mathbf{n} \left( -\frac{\kappa}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \right) g\Omega_{jlm} - m_e c^2 f\Omega_{jl'm} + Vf\Omega_{jl'm} = \varepsilon f\Omega_{jl'm}. \quad (7.498)$$

Теперь воспользуемся Ур. (7.486), сделав замены

$$(\sigma\mathbf{n})\Omega_{jl'm} = -\Omega_{jlm}, \quad (7.499)$$

$$(\sigma\mathbf{n})\Omega_{jlm} = -\Omega_{jl'm}, \quad \text{где } l' = 2j - l, \quad (7.500)$$



в первом и во втором уравнениях, соответственно,

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \right) f\Omega_{jlm} + m_e c^2 g\Omega_{jlm} + Vg\Omega_{jlm} = \varepsilon g\Omega_{jlm}, \quad (7.501)$$

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) g\Omega_{j'l'm} - m_e c^2 f\Omega_{j'l'm} + Vf\Omega_{j'l'm} = \varepsilon f\Omega_{j'l'm}. \quad (7.502)$$

Теперь шаровые спиноры в этих уравнениях можно опустить и мы получаем радиальное уравнение Дирака для центрального поля

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \right) f + m_e c^2 g + Vg = \varepsilon g, \quad (7.503)$$

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) g - m_e c^2 f + Vf = \varepsilon f, \quad (7.504)$$

где  $\kappa = (-1)^{j+l+\frac{1}{2}} (j + \frac{1}{2})$  и волновая функция задаётся в виде (7.483)

$$\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon j l}(r)\Omega_{jlm}(\theta, \varphi) \\ i f_{\varepsilon j l}(r)\Omega_{j'l'm}(\theta, \varphi) \end{pmatrix}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.505)$$

Значение орбитального момента  $l$  определяется по верхней компоненте волновой функции. Заметим, что волновая функция  $\psi_{\varepsilon jlm}$  не является собственной функцией оператора  $\hat{l}^2$ . Соответственно, релятивистская частица не обладает определённым орбитальным моментом. Ниже мы покажем, что величина  $l$  определяет чётность волновой функции  $\psi_{\varepsilon jlm}$ , поэтому мы указываем также индекс  $l$ .

Волновая функция  $\psi_{\varepsilon jlm}$  описывает состояние с определённой энергией ( $\varepsilon$ ), полным угловым моментом ( $j$ ), его проекцией ( $m$ ) и чётностью ( $(-1)^l$ )

$$\hat{h}_D \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}), \quad (7.506)$$

$$\hat{\mathbf{j}}^2 \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = j(j+1) \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}), \quad (7.507)$$

$$\hat{j}_z \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = m \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}), \quad (7.508)$$

$$\hat{P} \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = (-1)^l \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}), \quad (7.509)$$

где  $\hat{P}$  – оператор инверсии. Последнее равенство мы докажем в следующем параграфе. В частности, мы покажем, что при инверсии меняется не только вектор  $\mathbf{r}$  ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ), но и четыре компоненты функции  $\psi$  (спиновые переменные).

## 7.9 Собственные функции уравнения Дирака с определённой энергией, полным угловым моментом и чётностью

В предыдущем параграфе мы показали, что собственные функции уравнения Дирака могут быть представлены в виде Функции с определённым моментом и чётностью

$$\psi_{\varepsilon j l m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon j l}(r) \Omega_{j l m}(\mathbf{n}) \\ i f_{\varepsilon j l}(r) \Omega_{j' l' m}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.510)$$

Покажем, что эти функции обладают определённой чётностью относительно инверсии.

Инверсия

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = -\mathbf{r} \quad (7.511)$$

Рассмотрим уравнение Дирака в следующем виде (см. Ур. (7.271))

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} - \beta m_e c^2 - V + e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (7.512)$$

Рассмотрим уравнение Дирака в системе координат, отличающейся от первой системы инверсией

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - \beta m_e c^2 - V - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} \right) \tilde{\psi}(\mathbf{r}') = 0, \quad (7.513)$$

После инверсии вектора  $\hat{\mathbf{p}}$  и  $\mathbf{A}$  поменяли знак. Так как оператор изменился, в общем случае функция  $\tilde{\psi}(\mathbf{r}')$  может отличаться от функции  $\psi(\mathbf{r}')$ .

Потребуем чтобы волновые функции в изначальном пространстве и в пространстве после инверсии отличались линейным преобразованием, не зависящим от координат и времени,

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}') = \hat{\mathcal{P}}\psi(\mathbf{r}'). \quad (7.514)$$

Убедимся, что оператор  $\hat{\mathcal{P}}$  можно представить в виде

$$\hat{\mathcal{P}} = \eta_P \beta, \quad (7.515)$$

где  $\beta$  –  $\beta$ -матрица Дирака (см. Ур. (7.71)),  $\eta_P$  – комплексное число.

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - \beta m_e c^2 - V - e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} \right) \eta_P \beta \psi(\mathbf{r}') = 0, \quad (7.516)$$

$$\eta_P \beta \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - c\boldsymbol{\alpha}\hat{\mathbf{p}} - \beta m_e c^2 - V + e\boldsymbol{\alpha}\mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}') = 0, \quad (7.517)$$

Домножив последнее равенство на  $\beta$  и разделив на  $\eta_P$ , убеждаемся, что Ур. (7.517) совпадает с Ур. (7.512). Сделав инверсию, мы получаем то же уравнение Дирака. При преобразовании (7.514) уравнения (7.512) и (7.513) оказываются эквивалентными.

Таким образом, для инвариантности уравнения Дирака относительно инверсии, волновые функции при инверсии должны преобразовываться как

$$\tilde{\psi}(-\mathbf{r}) = \hat{P}\psi(-\mathbf{r}). \quad (7.518)$$

Здесь мы определили, как преобразуются компоненты волновой функции при инверсии.

Так как двойная инверсия не должна менять пространство, мы получаем

$$\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}^2\psi(\mathbf{r}) \quad (7.519)$$

и, соответственно, получаем

$$\eta_P^2 = 1. \quad (7.520)$$

Выбирают

$$\eta_P = 1. \quad (7.521)$$

Получаем, что при инверсии функция  $\psi$  преобразуется как

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}(-\mathbf{r}) = \beta\psi(-\mathbf{r}). \quad (7.522)$$

Рассмотрим как ведут себя при инверсии функции

$$\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon jl}(r)\Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ i f_{\varepsilon jl}(r)\Omega_{j'l'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}, \quad \text{где } l' = 2j - l. \quad (7.523)$$

Соответствующая функция в пространстве с инверсией будет иметь вид

$$\hat{P}\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \tilde{\psi}_{\varepsilon jlm}(-\mathbf{r}) = \beta\psi_{\varepsilon jlm}(-\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon jl}(r)\Omega_{jlm}(-\mathbf{n}) \\ -i f_{\varepsilon jl}(r)\Omega_{j'l'm}(-\mathbf{n}) \end{pmatrix}. \quad (7.524)$$

Шаровые спиноры  $\Omega_{jlm}(\mathbf{n})$  обладают чётностью  $(-1)^l$  (см. Ур. (6.483))

$$\Omega_{jlm}(\mathbf{n}) = \sum_{m_l m_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} Y_{lm_l}(\mathbf{n}) \eta_{m_s}. \quad (7.525)$$

Действительно, согласно Ур. (6.57), (6.58), (6.116)

$$Y_{lm_l}(-\mathbf{n}) = (-1)^l Y_{lm_l}(\mathbf{n}), \quad (7.526)$$

$$\Omega_{jlm}(-\mathbf{n}) = \sum_{m_l m_s} C_{lm_l, \frac{1}{2}m_s}^{jm} Y_{lm_l}(-\mathbf{n}) \eta_{m_s} = (-1)^l \Omega_{jlm}(\mathbf{n}). \quad (7.527)$$

Тогда мы можем записать

$$\hat{P}\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon jl}(r)(-1)^l \Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ -if_{\varepsilon jl}(r)(-1)^{l'} \Omega_{jl'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix} \quad (7.528)$$

$$= \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon jl}(r)(-1)^l \Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ if_{\varepsilon jl}(r)(-1)^{l'+1} \Omega_{jl'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}. \quad (7.529)$$

Выше (см. Ур. (7.484)) мы видели, что величины  $l$  и  $l'$  отличаются ровно на единицу:  $l' = l + 1$  или  $l' = l - 1$ . Значит

$$(-1)^l = (-1)^{l'+1} \quad (7.530)$$

и мы получаем

$$\hat{P}\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = (-1)^l \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{\varepsilon jl}(r) \Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ if_{\varepsilon jl}(r) \Omega_{jl'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix} = (-1)^l \psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}). \quad (7.531)$$

Таким образом, мы делаем вывод, что функции (7.510) описывают состояния с определённой энергией ( $\varepsilon$ ), полным угловым моментом ( $j$ ), его проекцией ( $m$ ) и чётностью  $((-1)^l)$ .

## 7.10 Уравнение Дирака с кулоновским полем. Дискретный спектр

Найдём релятивистские волновые функции электрона в кулоновском поле. Волновые функции будем искать в виде (7.483)

$$\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{jl}(r) \Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ if_{jl}(r) \Omega_{jl'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}, \quad l' = 2j - l. \quad (7.532)$$

Функции  $g(r)$  и  $f(r)$  удовлетворяют радиальному уравнению Дирака

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} - \frac{\partial}{\partial r} \right) f + m_e c^2 g + Vg = \varepsilon g, \quad (7.533)$$

$$c\hbar \left( \frac{\kappa}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) g - m_e c^2 f + Vf = \varepsilon f, \quad (7.534)$$

где  $\kappa = (-1)^{j+l+\frac{1}{2}} (j + \frac{1}{2})$  и волновая функция задаётся в виде.

Мы будем использовать релятивистскую систему единиц

$$c = 1, \quad \hbar = 1. \quad (7.535)$$

Рассмотрим решение радиального уравнения Дирака с кулоновским потенциалом

$$V = -\frac{\alpha Z}{r}. \quad (7.536)$$

Запишем радиальное уравнение Дирака в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa}{r}\right)g - \left(\varepsilon + m_e + \frac{\alpha Z}{r}\right)f = 0 \quad (7.537)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\kappa}{r}\right)f + \left(\varepsilon - m_e + \frac{\alpha Z}{r}\right)g = 0 \quad (7.538)$$

Рассмотрим асимптотику волновой функции при  $r \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa}{r}\right)g - \frac{\alpha Z}{r}f = 0 \quad (7.539)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\kappa}{r}\right)f + \frac{\alpha Z}{r}g = 0 \quad (7.540)$$

Будем искать асимптотику функций  $g$  и  $f$  в виде

$$g = Ar^\gamma, \quad f = Br^\gamma \quad (7.541)$$

Получаем такую систему уравнений

$$A(\gamma + \kappa) - B\alpha Z = 0 \quad (7.542)$$

$$A\alpha Z + B(\gamma - \kappa) = 0 \quad (7.543)$$

Ненулевое решение этой системы уравнений имеет место только при  $\det = 0$

$$(\gamma + \kappa)(\gamma - \kappa) + (\alpha Z)^2 = 0 \quad (7.544)$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 - (\alpha Z)^2 \quad (7.545)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{c\hbar} \approx \frac{1}{137} \quad (7.546)$$

$$Z \leq 137. \quad (7.547)$$

Заметим, что, так как  $|\kappa| = j + \frac{1}{2} \geq 1$ , рассматриваемое уравнение Дирака имеет физический смысл только для  $Z \leq 137$ . В случае  $Z > 137$  нельзя рассматривать атомное ядро как точечную частицу. Надо учитывать распределение заряда в ядре. Например, можно рассматривать ядро как равномерно заряженный шар конечного радиуса.

Рассмотрим асимптотику при  $r \rightarrow \infty$

$$\frac{\partial}{\partial r}g - (\varepsilon + m_e)f = 0 \quad (7.548)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}f + (\varepsilon - m_e)g = 0. \quad (7.549)$$

Продифференцируем первое уравнение по  $r$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}g - (\varepsilon + m_e)\frac{\partial}{\partial r}f = 0 \quad (7.550)$$

и выразим  $\frac{\partial}{\partial r}f$  через функцию  $g$  с помощью второго уравнения

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}g + (\varepsilon^2 - m_e^2)g = 0 \quad (7.551)$$

$$g = C e^{-\lambda r}, \quad \lambda^2 = m_e^2 - \varepsilon^2. \quad (7.552)$$

В этом параграфе мы рассматриваем дискретный спектр, поэтому можем считать, что  $\varepsilon < m_e$ . Будем искать функции  $g$  и  $f$  в виде

$$g = \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 + Q_2) \quad (7.553)$$

$$f = -\sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 - Q_2) \quad (7.554)$$

где

$$\rho = 2\lambda r, \quad (7.555)$$

$$\lambda = \sqrt{m_e^2 - \varepsilon^2}. \quad (7.556)$$

Выбор множителей в Ур. (7.553), (7.554) определяется Ур. (7.143).

Вывод уравнений Ур. (7.604), (7.605), то есть материал, начиная с Ур. (7.557) до Ур. (7.603) на экзамене рассказывать не надо.

Итак, мы хотим решить следующую систему уравнений

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa}{r}\right)g - \left(\varepsilon + m_e + \frac{\alpha Z}{r}\right)f = 0 \quad (7.557)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\kappa}{r}\right)f + \left(\varepsilon - m_e + \frac{\alpha Z}{r}\right)g = 0. \quad (7.558)$$

Сделаем замену переменных, выразив  $r$  через  $\rho = 2\lambda r$ ,  $\lambda = \sqrt{m_e^2 - \varepsilon^2} = \sqrt{m_e + \varepsilon}\sqrt{m_e - \varepsilon}$

$$\left(\frac{\partial}{\partial 2\lambda r} + \frac{\kappa}{2\lambda r}\right)g - \left(\frac{\varepsilon + m}{2\lambda} + \frac{\alpha Z}{2\lambda r}\right)f = 0 \quad (7.559)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial 2\lambda r} - \frac{\kappa}{2\lambda r}\right)f + \left(\frac{\varepsilon - m}{2\lambda} + \frac{\alpha Z}{2\lambda r}\right)g = 0. \quad (7.560)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\kappa}{\rho}\right)g - \left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{m_e + \varepsilon}{m_e - \varepsilon}} + \frac{\alpha Z}{\rho}\right)f = 0 \quad (7.561)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\kappa}{\rho}\right)f + \left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}} + \frac{\alpha Z}{\rho}\right)g = 0. \quad (7.562)$$

$$g = \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 + Q_2) \quad (7.563)$$

$$\frac{d}{d\rho}g = \sqrt{m_e + \varepsilon} \left(-\frac{1}{2}\right) e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 + Q_2) + \gamma \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{\gamma-1} (Q_1 + Q_2) \quad (7.564)$$

$$+ \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma \frac{d}{d\rho}(Q_1 + Q_2) \quad (7.565)$$

$$f = -\sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 - Q_2) \quad (7.566)$$

$$\frac{d}{d\rho}f = -\sqrt{m_e - \varepsilon} \left(-\frac{1}{2}\right) e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1 - Q_2) - \gamma \sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{\gamma-1} (Q_1 - Q_2) \quad (7.567)$$

$$- \sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma \frac{d}{d\rho}(Q_1 - Q_2) \quad (7.568)$$

Рассмотрим Ур. (7.561). В уравнении опустим множитель

$$\sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{\gamma-1}. \quad (7.569)$$

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 + Q_2) - \frac{1}{2}\rho(Q_1 + Q_2) + \gamma(Q_1 + Q_2) + \kappa(Q_1 + Q_2) \quad (7.570)$$

$$+ \frac{1}{2}\rho(Q_1 - Q_2) + \alpha Z \sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}}(Q_1 - Q_2) = 0. \quad (7.571)$$

Уравнение Ур. (7.561) приводится к виду

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 + Q_2) + (\gamma + \kappa)(Q_1 + Q_2) - \rho Q_2 + \alpha Z \sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}}(Q_1 - Q_2) = 0. \quad (7.572)$$

Рассмотрим теперь Ур. (7.562). В уравнении опустим множитель

$$-\sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{\gamma-1}. \quad (7.573)$$

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 - Q_2) - \frac{1}{2}\rho(Q_1 - Q_2) + \gamma(Q_1 - Q_2) - \kappa(Q_1 - Q_2) \quad (7.574)$$

$$+ \frac{1}{2}\rho(Q_1 + Q_2) - \alpha Z \sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}}(Q_1 + Q_2) = 0. \quad (7.575)$$

Уравнение Ур. (7.562) приводится к виду

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 - Q_2) + (\gamma - \kappa)(Q_1 - Q_2) + \rho Q_2 - \alpha Z \sqrt{\frac{m_e + \varepsilon}{m_e - \varepsilon}}(Q_1 + Q_2) = 0. \quad (7.576)$$

Таким образом, мы получаем следующую систему уравнений ((7.572), (7.576)) для функций  $Q_1$  и  $Q_2$

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 + Q_2) + (\gamma + \kappa)(Q_1 + Q_2) - \rho Q_2 + \alpha Z \sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}}(Q_1 - Q_2) = 0 \quad (7.577)$$

$$\rho \frac{d}{d\rho}(Q_1 - Q_2) + (\gamma - \kappa)(Q_1 - Q_2) + \rho Q_2 - \alpha Z \sqrt{\frac{m_e + \varepsilon}{m_e - \varepsilon}}(Q_1 + Q_2) = 0. \quad (7.578)$$

Складывая и вычитая почленно эти уравнения, получаем

$$\rho \frac{d}{d\rho}Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) Q_1 + \left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_2 = 0 \quad (7.579)$$

$$\rho \frac{d}{d\rho}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) Q_2 + \left(\kappa + \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_1 = 0. \quad (7.580)$$

Получим уравнение для  $Q_1$ . Продифференцируем первое уравнение (7.579)

$$\frac{d}{d\rho}Q_1 + \rho \frac{d^2}{d\rho^2}Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho}Q_1 + \left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho}Q_2 = 0 \quad (7.581)$$

и подставим из второго уравнения

$$\frac{d}{d\rho}Q_2 = -\frac{1}{\rho} \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) Q_2 - \frac{1}{\rho} \left(\kappa + \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_1 \quad (7.582)$$

в Ур. (7.581)

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\rho}Q_1 + \rho \frac{d^2}{d\rho^2}Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho}Q_1 \\ & - \left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) \frac{1}{\rho} \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) Q_2 - \left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) \frac{1}{\rho} \left(\kappa + \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_1 = 0 \end{aligned} \quad (7.583)$$



Выразим  $-\left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_2$  из уравнения (7.579)

$$\frac{d}{d\rho} Q_1 + \rho \frac{d^2}{d\rho^2} Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho} Q_1 \quad (7.584)$$

$$+ \frac{1}{\rho} \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) \left(\rho \frac{d}{d\rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) Q_1\right) \quad (7.585)$$

$$- \left(\kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) \frac{1}{\rho} \left(\kappa + \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) Q_1 = 0 \quad (7.586)$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 - (\alpha Z)^2 \quad (7.587)$$

$$\lambda^2 = m_e^2 - \varepsilon^2 \quad (7.588)$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 - (\alpha Z)^2 \left(\frac{m_e^2 - \varepsilon^2}{\lambda^2}\right) = \kappa^2 - \left(\frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right)^2. \quad (7.589)$$

$$\kappa^2 - \left(\frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right)^2 = \gamma^2 - \left(\frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right)^2 \quad (7.590)$$

Уравнение (7.586) запишется в виде

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\rho} Q_1 + \rho \frac{d^2}{d\rho^2} Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho} Q_1 \\ & + \frac{1}{\rho} \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) \left(\rho \frac{d}{d\rho} Q_1 + \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) Q_1\right) \\ & - \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) \frac{1}{\rho} \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) Q_1 = 0. \end{aligned} \quad (7.591)$$

Раскрыв скобки, получаем уравнение

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} Q_1 + (2\gamma + 1 - \rho) \frac{d}{d\rho} Q_1 - \left(\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right) Q_1 = 0. \quad (7.592)$$

Аналогичным образом получаем уравнение для  $Q_2$ . Продифференцируем второе уравнение (7.580)

$$\frac{d}{d\rho} Q_2 + \rho \frac{d^2}{d\rho^2} Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} - \rho\right) \frac{d}{d\rho} Q_2 + \left(\kappa + \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right) \frac{d}{d\rho} Q_1 = 0 \quad (7.593)$$

и выразим из уравнения (7.579)

$$\frac{d}{d\rho}Q_1 = -\frac{1}{\rho}\left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_1 - \frac{1}{\rho}\left(\kappa - \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)Q_2 \quad (7.594)$$

и подставим это в Ур. (7.593)

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\rho}Q_2 + \rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda} - \rho\right)\frac{d}{d\rho}Q_2 - Q_2 \\ & - \left(\kappa + \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)\frac{1}{\rho}\left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_1 - \left(\kappa + \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)\frac{1}{\rho}\left(\kappa - \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)Q_2 = 0 \end{aligned} \quad (7.595)$$

Выразив  $-\left(\kappa + \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)Q_1$  из уравнения Ур. (7.580) получаем

$$\frac{d}{d\rho}Q_2 + \rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda} - \rho\right)\frac{d}{d\rho}Q_2 - Q_2 \quad (7.596)$$

$$+ \frac{1}{\rho}\left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)\left(\rho\frac{d}{d\rho}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda} - \rho\right)Q_2\right) \quad (7.597)$$

$$- \left(\kappa + \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)\frac{1}{\rho}\left(\kappa - \frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)Q_2 = 0 \quad (7.598)$$

Опять используем Ур. (7.590)

$$\kappa^2 - \left(\frac{\alpha Zm_e}{\lambda}\right)^2 = \gamma^2 - \left(\frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)^2. \quad (7.599)$$

Уравнение (7.598) запишется в виде

$$\frac{d}{d\rho}Q_2 + \rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda} - \rho\right)\frac{d}{d\rho}Q_2 - Q_2 \quad (7.600)$$

$$+ \frac{1}{\rho}\left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)\left(\rho\frac{d}{d\rho}Q_2 + \left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda} - \rho\right)Q_2\right) \quad (7.601)$$

$$- \left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)\frac{1}{\rho}\left(\gamma + \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_2 = 0 \quad (7.602)$$

Раскрыв скобки, получаем уравнение

$$\rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_2 + (2\gamma + 1 - \rho)\frac{d}{d\rho}Q_2 - \left(\gamma + 1 - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_2 = 0. \quad (7.603)$$

Окончательно для  $Q_1$  и  $Q_2$  получаем следующие уравнения (7.592), (7.603)

$$\rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_1 + (2\gamma + 1 - \rho)\frac{d}{d\rho}Q_1 - \left(\gamma - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_1 = 0 \quad (7.604)$$

$$\rho\frac{d^2}{d\rho^2}Q_2 + (2\gamma + 1 - \rho)\frac{d}{d\rho}Q_2 - \left(\gamma + 1 - \frac{\alpha Z\varepsilon}{\lambda}\right)Q_2 = 0 \quad (7.605)$$

При изучении движения в кулоновском поле в рамках нерелятивистской теории мы исследовали вырожденную гипергеометрическую функцию (см. Ур. (6.574))

$$zu'' + (c - z)u' - au = 0 \quad (7.606)$$

$$u(z) = C_1 F(a, c, z) + C_2 z^{1-c} F(a - c + 1, 2 - c, z) \quad (7.607)$$

$$F(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (7.608)$$

Второе решение (с множителем  $C_2$ ) нефизичное, так как расходится при  $\rho \rightarrow 0$ . Таким образом, функции  $Q_1$  и  $Q_2$  имеют вид

$$Q_1(\rho) = AF \left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right) \quad (7.609)$$

$$Q_2(\rho) = BF \left( \gamma + 1 - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right). \quad (7.610)$$

Заметим, что имеет место равенства

$$\frac{d}{dz} F(a, c, z) = \frac{a}{c} F(a + 1, c + 1, z), \quad (7.611)$$

$$F(a, c, 0) = 1. \quad (7.612)$$

Чтобы определить связь констант  $A$  и  $B$ , рассмотрим Ур. (7.579)

$$\begin{aligned} & \rho A \frac{\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}}{2\gamma + 1} F \left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} + 1, 2\gamma + 2, \rho \right) \\ & + \left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} \right) AF \left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right) \\ & + \left( \kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} \right) BF \left( \gamma + 1 - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right) = 0 \end{aligned} \quad (7.613)$$

при  $\rho = 0$  получаем

$$\left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} \right) A + \left( \kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} \right) B = 0 \quad (7.614)$$

Таким образом, мы нашли релятивистские волновые функции электрона в кулоновском поле ( $V = -\frac{\alpha Z}{r}$ )

$$\psi_{\varepsilon j l m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{j l}(r) \Omega_{j l m}(\mathbf{n}) \\ i f_{j l}(r) \Omega_{j l' m}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}, \quad l' = 2j - l, \quad (7.615)$$

$$g(r) = \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1(\rho) + Q_2(\rho)) \quad (7.616)$$

$$f(r) = -\sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1(\rho) - Q_2(\rho)), \quad (7.617)$$

где

$$\rho = 2\lambda r, \quad (7.618)$$

$$\lambda = \sqrt{m_e^2 - \varepsilon^2}, \quad (7.619)$$

$$\gamma = \sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2}, \quad (7.620)$$

$$\kappa = (-1)^{j+l+\frac{1}{2}} \left( j + \frac{1}{2} \right). \quad (7.621)$$

Функции  $Q_1(\rho)$  и  $Q_2(\rho)$  выражаются через вырожденные гипергеометрические функции Ур. (7.609), (7.610) с учётом Ур. (7.614).

Асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции имеет вид (без доказательства) (см. Ур. (6.589), (6.590))

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (7.622)$$

Для положительных  $z$ , как в нашем случае, можно пренебречь первым членом

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad z \rightarrow +\infty. \quad (7.623)$$

Получаем, что функции  $g$  и  $f$  экспоненциально расходятся, если не происходит обрывание ряда вырожденной гипергеометрической функции. Действительно, (см. Ур. (7.609), (7.610))

$$Q_1(\rho) = AF \left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right) \sim e^\rho = e^{2\lambda r}, \quad (7.624)$$

$$Q_2(\rho) = BF \left( \gamma + 1 - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, 2\gamma + 1, \rho \right) \sim e^\rho = e^{2\lambda r}, \quad (7.625)$$

(см. Ур. (7.553), (7.554))

$$g(r) = \sqrt{m_e + \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1(\rho) + Q_2(\rho)) \sim e^{\frac{1}{2}\rho} = e^{\lambda r}, \quad (7.626)$$

$$f(r) = -\sqrt{m_e - \varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^\gamma (Q_1(\rho) - Q_2(\rho)) \sim e^{\frac{1}{2}\rho} = e^{\lambda r}. \quad (7.627)$$

Физическими являются только решения, для которых имеет место обрывание рядов. Только такие решения нормируемы на единицу.

Условие обрывания рядов ( $n_r$  – целое число)

$$\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} = -n_r \leq 0, \quad \text{для } Q_1, \quad (7.628)$$

$$\gamma + 1 - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} = -n_r + 1 \leq 0, \quad \text{для } Q_2. \quad (7.629)$$

Если  $n_r = 1, 2, \dots$ , то обрываются оба ряда.

Если  $n_r = 0$ , то обрывается только ряд для  $Q_1$ . Однако при  $n_r = 0$  имеем

$$\gamma = \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}, \quad (7.630)$$

тогда из Ур. (7.590)

$$\kappa^2 - \left( \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} \right)^2 = \gamma^2 - \left( \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} \right)^2 = 0, \quad (7.631)$$

$$|\kappa| = \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}. \quad (7.632)$$

Из Ур. (7.614)

$$\left( \gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} \right) A + \left( \kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} \right) B = 0, \quad (7.633)$$

$$\left( \kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} \right) B = 0 \quad (7.634)$$

следует, что если  $\kappa < 0$ , то  $B = 0$  и, соответственно,  $Q_2 = 0$ . Однако, если  $\kappa > 0$ , то  $Q_2$  расходится (при  $n_r = 0$ ).

Выберем в качестве констант  $A$  и  $B$  величины

$$A = \kappa - \frac{\alpha Z m_e}{\lambda}, \quad (7.635)$$

$$B = -\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} = -n_r. \quad (7.636)$$

Условие (7.614) будет выполнено.

Мы получаем, что физические решения существуют при

$$n_r = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots, & \text{при } \kappa < 0 \\ 1, 2, 3, \dots, & \text{при } \kappa > 0 \end{cases}. \quad (7.637)$$

Получим выражение для энергии из Ур. (7.628)

$$\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\sqrt{m_e^2 - \varepsilon^2}} = -n_r \quad (7.638)$$

$$\frac{(\alpha Z)^2 \varepsilon^2}{m_e^2 - \varepsilon^2} = (\gamma + n_r)^2 \quad (7.639)$$

$$\varepsilon^2 = m_e^2 \left[ \frac{(\alpha Z)^2 + (n_r + \gamma)^2}{(\gamma + n_r)^2} \right]^{-1} \quad (7.640)$$

Получаем формулу Зоммерфельда (Arnold Sommerfeld)

$$\varepsilon = m_e \left[ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(\sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2} + n_r)^2} \right]^{-1/2} \quad (7.641)$$

в релятивистских единицах, или в терминах  $m_e c^2$

$$\varepsilon = m_e c^2 \left[ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{(\sqrt{\kappa^2 - (\alpha Z)^2} + n_r)^2} \right]^{-1/2}. \quad (7.642)$$

Энергия зависит только от модуля  $|\kappa| = j + 1/2$ , следовательно она фактически не зависит от  $l = j \pm 1/2$ .

Разложим выражение для энергии в ряд Тейлора по  $(\alpha Z)^2$

$$\varepsilon_{njl} = m_e c^2 - m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2} \left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n} \left( \frac{1}{|\kappa|} - \frac{3}{4n} \right) + O((\alpha Z)^4) \right\}, \quad (7.643)$$

где мы ввели обозначение

$$n = n_r + |\kappa|. \quad (7.644)$$

Величину  $n$  называют главным квантовым числом (principal quantum number).

Полученное выражение для релятивистской энергии надо сравнить с формулой Бора (6.595)

$$\varepsilon_{njl}^{\text{Bohr}} \approx -m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2}. \quad (7.645)$$

Нерелятивистская энергия зависит только от главного квантового числа ( $n$ ) и не зависит ни от орбитального момента  $l$ , ни от спина.

Релятивистская энергия (формула Зоммерфельда) зависит от полного орбитального момента. Таким образом, учёт релятивистских поправок (см. Ур. (7.393)) приводит к тому, что уровни энергии для фиксированного  $l \geq 1$  расщепляются на два уровня с различными  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Это расщепление называется тонкой структурой.

Приведём явный вид релятивистской волновой функции электрона дискретного спектра (см. Ур. (7.626), (7.627), (7.609), (7.610), (7.635), (7.636))

$$\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{jl}(r) \Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ i f_{jl}(r) \Omega_{jl'm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}, \quad (7.646)$$

$$\left. \begin{array}{l} g(r) \\ f(r) \end{array} \right\} = \pm \frac{(2\lambda)^{1/2}}{\Gamma(2\gamma + 1)} \left[ \frac{(m \pm \varepsilon) \Gamma(2\gamma + n_r + 1)}{\frac{4\alpha Z m_e^2}{\lambda} \left( \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} - \kappa \right) n_r!} \right]^{1/2} (2\lambda r)^\gamma e^{-\lambda r} \left\{ \left( \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} - \kappa \right) F(-n_r, 2\gamma + 1; 2\lambda r) \mp n_r F(1 - n_r, 2\gamma + 1; 2\lambda r) \right\} \quad (7.647)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon jlm} | \psi_{\varepsilon jlm} \rangle = 1. \quad (7.648)$$

В этой формуле верхний знак относится к функции  $g$ , нижний знак к функции  $f$ .

В релятивистской теории электроны обозначают как  $nl_j$  (см. Ур. (6.601)), где орбитальный момент обозначают буквами

$$l : \quad 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \quad 4, \quad 5, \quad 6 \quad (7.649)$$

$$s, \quad p, \quad d, \quad f, \quad g, \quad h, \quad i. \quad (7.650)$$

Количество электронов с главным квантовым числом  $n$ , полным угловым моментом  $j$  и чётностью  $((-1)^l)$  есть  $2j + 1$ , то есть количество различных проекций полного углового момента  $m$ .

$$\begin{aligned} n = 1 : \quad & 1s_{\frac{1}{2}} & : N_1 = 2, \\ n = 2 : \quad & 2s_{\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2}} & : N_2 = 2 + 2 + 4 = 8, \\ n = 3 : \quad & 3s_{\frac{1}{2}}, 3p_{\frac{1}{2}}, 3p_{\frac{3}{2}}, 3d_{\frac{3}{2}}, 3d_{\frac{5}{2}} & : N_3 = 2 + 2 + 4 + 4 + 6 = 18, \\ n = 4 : \quad & 4s_{\frac{1}{2}}, 4p_{\frac{1}{2}}, 4p_{\frac{3}{2}}, 4d_{\frac{3}{2}}, 4d_{\frac{5}{2}}, 4f_{\frac{5}{2}}, 4f_{\frac{7}{2}} & : N_4 = 2 + 2 + 4 + 4 + 6 + 6 + 8 = 32. \end{aligned} \quad (7.651)$$

$N_n$  показывает количество электронов с главным квантовым числом  $n$ .

Согласно формуле Зоммерфельда (7.642) электроны с одинаковым главным квантовым числом ( $n$ ) и полным угловым моментом ( $j$ ) имеют одинаковую энергию. Например,  $\varepsilon_{2s_{\frac{1}{2}}} = \varepsilon_{2p_{\frac{1}{2}}}$ ,  $\varepsilon_{3p_{\frac{3}{2}}} = \varepsilon_{3d_{\frac{3}{2}}}$  и т. д.

Радиальные функции  $g(r)$  и  $f(r)$   $1s$ -электрона имеют вид

$$g_{1\frac{1}{2}0}(r) = (2\alpha Z m_e)^{\gamma+1/2} \sqrt{\frac{m_e + \varepsilon}{2\Gamma(2\gamma + 1)m_e}} r^\gamma e^{-\alpha Z m_e r} \quad (7.652)$$

$$f_{1\frac{1}{2}0}(r) = -\sqrt{\frac{m_e - \varepsilon}{m_e + \varepsilon}} g_{1\frac{1}{2}0}(r). \quad (7.653)$$

Рассмотрим различие асимптотики релятивистской и нерелятивистской функции при  $r \rightarrow 0$

$$\psi \sim r^{\gamma-1}, \quad \psi^{(\text{NR})} \sim r^l \quad (7.654)$$

$$\gamma - 1 = \sqrt{|\kappa|^2 - (\alpha Z)^2} - 1 \quad (7.655)$$

$$\approx |\kappa| \left( 1 - \frac{(\alpha Z)^2}{2|\kappa|^2} \right) - 1 < l. \quad (7.656)$$

$$\psi_{ns_{\frac{1}{2}}} \sim r^{-(\alpha Z)^2/2}, \quad \psi_{ns_{\frac{1}{2}}}^{(\text{NR})} \sim C, \quad \kappa = -1; \quad (7.657)$$

$$\psi_{np_{\frac{1}{2}}} \sim r^{-(\alpha Z)^2/2}, \quad \psi_{np_{\frac{1}{2}}}^{(\text{NR})} \sim r, \quad \kappa = 1. \quad (7.658)$$

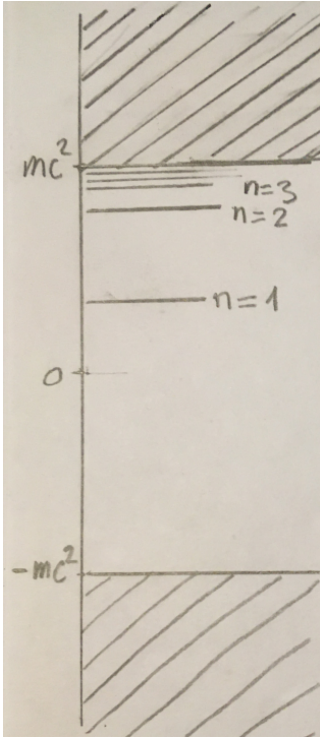


Рис. 7.1: Спектр уравнения Дирака.

## 7.11 Уравнение Дирака с кулоновским полем. Непрерывный спектр

Рассмотрим релятивистские волновые функции электрона с определённой энергией  $\varepsilon$ , полным угловым моментом ( $j$ ), его проекцией ( $m$ ) и чётностью  $((-1)^l)$ . Волновую функцию будем искать в виде

$$\psi_{\varepsilon jlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g_{jl}(r)\Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \\ if_{jl}(r)\Omega_{jlm}(\mathbf{n}) \end{pmatrix}. \quad (7.659)$$

Выше мы получили, что волновая функция дискретного спектра имеет вид (см. Ур. (7.647))

$$\left. \begin{array}{l} g(r) \\ f(r) \end{array} \right\} = \pm \frac{(2\lambda)^{1/2}}{\Gamma(2\gamma + 1)} \left[ \frac{(m_e \pm \varepsilon)\Gamma(2\gamma + n_r + 1)}{\frac{4\alpha Z m_e^2}{\lambda} \left(\frac{\alpha Z m_e}{\lambda} - \kappa\right) n_r!} \right]^{1/2} (2\lambda r)^\gamma e^{-\lambda r} \\ \times \left\{ \left( \frac{\alpha Z m_e}{\lambda} - \kappa \right) F(-n_r, 2\gamma + 1; 2\lambda r) \mp n_r F(1 - n_r, 2\gamma + 1; 2\lambda r) \right\} \quad (7.660)$$



В случае дискретного спектра энергия была в интервале  $-m_e c^2 < \varepsilon < m_e c^2$ . Здесь нас интересует случай когда энергия  $|\varepsilon| > m_e c^2$

$$\lambda = \sqrt{m_e^2 - \varepsilon^2} = i\sqrt{\varepsilon^2 - m_e^2} = ip, \quad (7.661)$$

$$p = \sqrt{\varepsilon^2 - m_e^2}. \quad (7.662)$$

Удобно также ввести следующие параметры

$$\xi = \frac{\alpha Z \varepsilon}{p}, \quad (7.663)$$

$$e^{2i\eta} = \frac{\gamma - i\xi}{-\kappa - i\frac{m_e \xi}{\varepsilon}} = \frac{-\kappa + i\frac{m_e \xi}{\varepsilon}}{\gamma + i\xi}. \quad (7.664)$$

Выше, как условие обрывания рядов, мы вводили  $n_r$  (см. Ур. (7.628))

$$\gamma - \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} = -n_r \leq 0. \quad (7.665)$$

В случае непрерывного спектра последний аргумент вырожденной гипергеометрической функции чисто мнимый и обрывание рядов не требуется. Здесь мы не будем использовать параметр  $n_r$

$$n_r = -\gamma + \frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda} = -\gamma - i\frac{\alpha Z \varepsilon}{p} = -\gamma - i\xi, \quad (7.666)$$

$$\frac{\alpha Z m_e}{\lambda} - \kappa = -i\frac{\alpha Z m_e}{p} - \kappa = \frac{-\kappa - i\frac{m_e \xi}{\varepsilon}}{\gamma - i\xi} (\gamma - i\xi) = e^{-2i\eta} (\gamma - i\xi). \quad (7.667)$$

Согласно уравнению (7.590)

$$\kappa^2 - \left(\frac{\alpha Z m_e}{\lambda}\right)^2 = \gamma^2 - \left(\frac{\alpha Z \varepsilon}{\lambda}\right)^2, \quad (7.668)$$

тогда мы можем записать

$$\kappa^2 + \left(\frac{\alpha Z m_e}{p}\right)^2 = \gamma^2 + \left(\frac{\alpha Z \varepsilon}{p}\right)^2, \quad (7.669)$$

$$\kappa^2 + \frac{m_e^2 \xi^2}{\varepsilon^2} = \gamma^2 + \xi^2. \quad (7.670)$$

Радиальные волновые функции примут вид

$$\left. \begin{array}{l} g(r) \\ f(r) \end{array} \right\} = \pm C \sqrt{|m_e \pm \varepsilon|} (2pr)^\gamma e^{-ipr} \quad (7.671)$$

$$\times \{e^{-2i\eta} (\gamma - i\xi) F(\gamma + i\xi, 2\gamma + 1; 2ipr) \quad (7.672)$$

$$\mp (-\gamma - i\xi) F(1 + \gamma + i\xi, 2\gamma + 1; 2ipr)\}, \quad (7.673)$$

где мы ввели нормировочную константу  $C$ .

Для вырожденной гипергеометрической функции верно следующее равенство

$$F(\alpha, \gamma, z) = e^z F(\gamma - \alpha, \gamma, -z). \quad (7.674)$$

Сделаем такое преобразование для первой вырожденной гипергеометрической функции в Ур. (7.673)

$$F(\gamma + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) = e^{2ipr} F(\gamma + 1 - i\xi, 2\gamma + 1, -2ipr). \quad (7.675)$$

$$\left. \begin{aligned} g(r) \\ f(r) \end{aligned} \right\} = \pm C \sqrt{|m_e \pm \varepsilon|} (2pr)^\gamma e^{-ipr} \\ \times \left\{ e^{-2in} (\gamma - i\xi) e^{2ipr} F(\gamma + 1 - i\xi, 2\gamma + 1; -2ipr) \right. \\ \left. \mp (-\gamma - i\xi) F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1; 2ipr) \right\}. \quad (7.676)$$

Запишем радиальные функции по отдельности

$$g(r) = C \sqrt{|\varepsilon + m_e|} (2pr)^\gamma e^{-in} \\ \times \left\{ (\gamma + i\xi) e^{-ipr+in} F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1; 2ipr) \right. \\ \left. + (\gamma - i\xi) e^{ipr-in} F(\gamma + 1 - i\xi, 2\gamma + 1; -2ipr) \right\}, \quad (7.677)$$

$$f(r) = Ci \sqrt{|\varepsilon - m_e|} (2pr)^\gamma e^{-in} \\ \times \left\{ (\gamma + i\xi) e^{-ipr+in} F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1; 2ipr) \right. \\ \left. - (\gamma - i\xi) e^{ipr-in} F(\gamma + 1 - i\xi, 2\gamma + 1; -2ipr) \right\}. \quad (7.678)$$

Заметим, что первые и вторые слагаемые в фигурных скобках отличаются комплексным сопряжением.

Возьмём в качестве нормировочной константы  $C$

$$C = \frac{1}{2} e^{\frac{\pi\xi}{2}} \frac{|\Gamma(\gamma + i\xi)|}{\Gamma(2\gamma + 1)} e^{i(3\eta + \frac{\pi t}{2})} \sqrt{\frac{1}{\pi p}}, \quad (7.679)$$

тогда радиальные функции примут вид

$$g(r) = \frac{1}{2} e^{\frac{\pi\xi}{2}} \frac{|\Gamma(\gamma + i\xi)|}{\Gamma(2\gamma + 1)} e^{i(2\eta + \frac{\pi t}{2})} \sqrt{\frac{|\varepsilon + m_e|}{\pi p}} (2pr)^\gamma \\ \times [(\gamma + i\xi) e^{-ipr+in} F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) + \text{c.c.}], \quad (7.680)$$

$$f(r) = i \frac{1}{2} e^{\frac{\pi\xi}{2}} \frac{|\Gamma(\gamma + i\xi)|}{\Gamma(2\gamma + 1)} e^{i(2\eta + \frac{\pi t}{2})} \sqrt{\frac{|\varepsilon - m_e|}{\pi p}} \frac{\varepsilon}{|\varepsilon|} (2pr)^\gamma \\ \times [(\gamma + i\xi) e^{-ipr+in} F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) - \text{c.c.}]. \quad (7.681)$$

с.с. означает комплексно сопряжённый член.

Покажем, что при таком выборе нормировочной константы  $C$  волновые функции  $\psi_{\varepsilon jlm}$  нормируются на дельта-функцию от энергии как

$$\langle \psi_{\varepsilon jlm} | \psi_{\varepsilon' j'l'm'} \rangle = \int_0^{\infty} dr (g_{\varepsilon jl}^* g_{\varepsilon' j'l'} + f_{\varepsilon jl}^* f_{\varepsilon' j'l'}) = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (7.682)$$

Рассмотрим асимптотику вырожденной гипергеометрической функции при  $r \rightarrow \infty$

$$F(a; c; z) \approx \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c-a)} (-z)^{-a} + \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c}, \quad |z| \rightarrow \infty. \quad (7.683)$$

$$F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) \approx \frac{\Gamma(2\gamma + 1)}{\Gamma(\gamma - i\xi)} (-2ipr)^{-\gamma-1-i\xi} \quad (7.684)$$

$$+ \frac{\Gamma(2\gamma + 1)}{\Gamma(\gamma + 1 + i\xi)} e^{2ipr} (2ipr)^{-\gamma+i\xi}. \quad (7.685)$$

Первый член пропорционален  $r^{-\gamma-1}$ , а второй  $r^{-\gamma}$ , поэтому первый член можно опустить

$$F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) \approx \frac{\Gamma(2\gamma + 1)}{(\gamma + i\xi)|\Gamma(\gamma + i\xi)|} e^{-i \arg(\Gamma(\gamma+i\xi))} e^{2ipr} (2ipr)^{-\gamma+i\xi}, \quad (7.686)$$

где мы преобразовали  $\Gamma$ -функцию следующим образом

$$\Gamma(\gamma + 1 + i\xi) = (\gamma + i\xi)\Gamma(\gamma + i\xi) \quad (7.687)$$

$$= (\gamma + i\xi)|\Gamma(\gamma + i\xi)| e^{i \arg(\Gamma(\gamma+i\xi))}. \quad (7.688)$$

Сделаем также преобразование

$$(2ipr)^{-\gamma+i\xi} = (2pr)^{-\gamma} (2pr)^{i\xi} i^{-\gamma+i\xi} = e^{-\gamma \ln 2pr} e^{i\xi \ln 2pr} e^{i\frac{\pi}{2}(-\gamma+i\xi)} \quad (7.689)$$

$$= e^{-\gamma \ln 2pr - \frac{\pi\xi}{2}} e^{i(-\frac{\pi\gamma}{2} + \xi \ln 2pr)} \quad (7.690)$$

$$F(\gamma + 1 + i\xi, 2\gamma + 1, 2ipr) \approx \frac{\Gamma(2\gamma + 1)}{(\gamma + i\xi)|\Gamma(\gamma + i\xi)|} e^{-\gamma \ln 2pr - \frac{\pi\xi}{2}} \quad (7.691)$$

$$\times e^{i(2pr - \frac{\pi\gamma}{2} + \xi \ln 2pr) - i \arg(\Gamma(\gamma+i\xi))}. \quad (7.692)$$

Введем величину  $\delta$

$$\delta = \eta - \frac{\pi\gamma}{2} - \arg(\Gamma(\gamma + i\xi)). \quad (7.693)$$

Тогда радиальные функции запишутся как ( $r \rightarrow \infty$ )

$$g(r) \approx \frac{1}{2} e^{i(2\eta + \frac{\pi l}{2})} \sqrt{\frac{\varepsilon + m_e}{\pi p}} [e^{i(pr + \delta + \xi \ln 2pr)} + \text{c.c.}] ,$$

$$f(r) \approx i \frac{1}{2} e^{i(2\eta + \frac{\pi l}{2})} \sqrt{\frac{\varepsilon - m_e}{\pi p}} [e^{i(pr + \delta + \xi \ln 2pr)} - \text{c.c.}] .$$

$$g(r) \approx e^{i(2\eta + \frac{\pi l}{2})} \sqrt{\frac{\varepsilon + m_e}{\pi p}} \cos(pr + \delta + \xi \ln 2pr) ,$$

$$f(r) \approx -e^{i(2\eta + \frac{\pi l}{2})} \sqrt{\frac{\varepsilon - m_e}{\pi p}} \sin(pr + \delta + \xi \ln 2pr) .$$

Воспользуемся формулой (6.676)

$$\int_0^{\infty} dr \sin(pr) \sin(p'r) = \frac{\pi}{2} \delta(p - p') , \quad p > 0, \quad p' > 0. \quad (7.694)$$

$$I_g \approx \int_0^{\infty} dr \cos(pr + \delta + \xi \ln 2pr) \cos(p'r + \delta + \xi \ln 2p'r) \quad (7.695)$$

$$\approx \int_0^{\infty} dr \cos(pr) \cos(p'r) = \frac{\pi}{2} \delta(p - p') = \frac{\pi p}{2\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon') , \quad (7.696)$$

$$I_f \approx \int_0^{\infty} dr \sin(pr + \delta + \xi \ln 2pr) \sin(p'r + \delta + \xi \ln 2p'r) \quad (7.697)$$

$$= \frac{\pi p}{2\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon') . \quad (7.698)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon j l m} | \psi_{\varepsilon' j' l' m'} \rangle = \int dr (g_{\varepsilon j l}^* g_{\varepsilon' j' l'} + f_{\varepsilon j l}^* f_{\varepsilon' j' l'}) \quad (7.699)$$

$$= \frac{(\varepsilon + m_e) \pi p}{\pi p} \frac{\pi p}{2\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{(\varepsilon - m_e) \pi p}{\pi p} \frac{\pi p}{2\varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon') = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (7.700)$$

Функции  $\psi_{\varepsilon j l m}$  и  $\psi_{\varepsilon' j' l' m'}$  ортогональны для различных квантовых чисел, так как они собственные функции соответствующих эрмитовских операторов. Нам надо было выяснить

как именно расходятся эти интегралы при  $p = p'$  и  $\varepsilon = \varepsilon'$  при  $r \rightarrow \infty$ , поэтому мы заменили точные функции их асимптотиками.

Мы использовали свойства дельта-функции (см. Ур. (2.282))

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon') = \delta\left(\sqrt{m_e^2 + p^2} - \sqrt{m_e^2 + p'^2}\right) = \frac{1}{\left|\frac{d}{dp}\sqrt{m_e^2 + p^2}\right|}\delta(p - p') \quad (7.701)$$

$$= \frac{\varepsilon}{p}\delta(p - p'). \quad (7.702)$$

Заметим, что это соотношение отличается от аналогичного соотношения в нерелятивистском случае (см. Ур. (6.685)).

Приведём (без доказательства) выражение для волновой функции электрона с определённым значением импульса ( $\mathbf{p}$ ) и проекцией спина ( $\mu$ ) на направление импульса в асимптотике  $r \rightarrow \infty$  (см. параграф 6.15, Ур. (6.756), (6.757), (6.797))

$$\psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(\pm)Z}(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{\sqrt{p|\varepsilon|}} \sum_{jlm} [\Omega_{jlm}^+(\boldsymbol{\nu}) v_\mu(\boldsymbol{\nu})] e^{i\phi_{\varepsilon j l}^{(\pm)Z}} i^l \psi_{\varepsilon j l m}^Z(\mathbf{r}), \quad (7.703)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon, \mathbf{p}\mu}^{(\pm)Z} | \psi_{\varepsilon', \mathbf{p}'\mu'}^{(\pm)Z} \rangle = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \delta_{\mu\mu'}, \quad (7.704)$$

где  $\boldsymbol{\nu} = \frac{\mathbf{p}}{p}$ ,

$$\frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\nu} v_\mu(\boldsymbol{\nu}) = \mu v_\mu(\boldsymbol{\nu}), \quad (7.705)$$

$$v_\mu^+(\boldsymbol{\nu}) v_\mu(\boldsymbol{\nu}) = 1. \quad (7.706)$$

Кулоновские фазы имеют вид

$$\phi_{\varepsilon j l}^{(+)Z} = -\frac{\pi\gamma}{2} - \arg \Gamma(\gamma + i\xi) + \frac{\pi(l+1)}{2}, \quad (7.707)$$

$$\phi_{\varepsilon j l}^{(-)Z} = -2\eta_{\varepsilon j l}^Z - \left(-\frac{\pi\gamma}{2} - \arg \Gamma(\gamma + i\xi) + \frac{\pi(l+1)}{2}\right). \quad (7.708)$$

# Глава 8

## Приближённые методы в квантовой механике

### 8.1 Стационарная теория возмущений

Рассмотрим стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (8.1)$$

где гамильтониан задан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (8.2)$$

Оператор  $\hat{V}$  предполагаем малым в смысле

$$\hat{V} = \lambda\hat{H}_1, \quad \lambda \rightarrow 0, \quad (8.3)$$

где оператор  $\hat{H}_1$  от  $\lambda$  не зависит.

Мы будем предполагать, что об операторе  $\hat{H}_0$  мы всё знаем. Мы знаем его спектр  $\{\epsilon_i\}$  и собственные функции  $\{\phi_i\}$

$$\hat{H}_0\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (8.4)$$

$$\langle\phi_i|\phi_{i'}\rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.5)$$

Для краткости изложения будем предполагать, что весь спектр невозмущённого гамильтониана дискретный.

Оператор  $\hat{V}$  называют возмущением, оператор  $\hat{H}_0$  называют невозмущённым гамильтонианом,  $\lambda$  – параметр малости.

Наша задача состоит в поиске приближённого решения Ур. (8.1): поиск приближённой собственной функции  $\{\Psi_n\}$  и собственного значения (энергии)  $\{E_n\}$  для какого-то фиксированного  $n$ . Для этого будем использовать особый метод – теорию возмущений (perturbation theory). Будем искать собственную функцию и собственное значение

Ур. (8.1) в виде ряда теории возмущений

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} + \Delta E_n^{(2)} + \dots \quad (8.6)$$

$$= e_n^{(0)} + \lambda e_n^{(1)} + \lambda^2 e_n^{(2)} + \dots, \quad (8.7)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Delta \Psi_n^{(1)} + \Delta \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (8.8)$$

$$= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (8.9)$$

Члены ряда теории возмущений имеют вид

$$\Delta E_n^{(k)} = \lambda^k e_n^{(k)}, \quad (8.10)$$

$$\Delta \Psi_n^{(k)} = \lambda^k \psi_n^{(k)}, \quad (8.11)$$

где  $e_n^{(k)}$  и  $\psi_n^{(k)}$  не зависят от  $\lambda$ . Их называют поправками  $k$ -ого порядка к энергии и собственной функции (или просто  $k$ -ми поправками), соответственно.

Подставим функцию  $\Psi_n$  и энергию  $E_n$  в виде ряда теории возмущений в Ур. (8.1)

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (8.12)$$

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1)\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (8.13)$$

$$(\hat{H}_0 - E_n)\Psi_n = -\lambda\hat{H}_1\Psi_n, \quad (8.14)$$

$$\left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)} - \lambda e_n^{(1)} - \lambda^2 e_n^{(2)} + \dots\right)\Psi_n = -\lambda\hat{H}_1\Psi_n. \quad (8.15)$$

$$\left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\Psi_n = -\left(\lambda\hat{H}_1 - \lambda e_n^{(1)} - \lambda^2 e_n^{(2)} + \dots\right)\Psi_n. \quad (8.16)$$

$$\left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots\right) = -\left(\lambda\hat{H}_1 - \lambda e_n^{(1)} - \lambda^2 e_n^{(2)} + \dots\right) \quad (8.17)$$

$$\times \left(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots\right). \quad (8.18)$$

Выделим члены с одинаковыми степенями  $\lambda$

$$\lambda^0 : \quad \left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\psi_n^{(0)} = 0, \quad (8.19)$$

$$\lambda^1 : \quad \left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\psi_n^{(1)} = -\left(\hat{H}_1 - e_n^{(1)}\right)\psi_n^{(0)}, \quad (8.20)$$

$$\lambda^2 : \quad \left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\psi_n^{(2)} = -\left(\hat{H}_1 - e_n^{(1)}\right)\psi_n^{(1)} + e_n^{(2)}\psi_n^{(0)}, \quad (8.21)$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8.22)$$

$$\lambda^k : \quad \left(\hat{H}_0 - e_n^{(0)}\right)\psi_n^{(k)} = -\left(\hat{H}_1 - e_n^{(1)}\right)\psi_n^{(k-1)} + \sum_{i=2}^k e_n^{(i)}\psi_n^{(k-i)} \quad (8.23)$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (8.24)$$

Заметим, что уравнению (8.19) удовлетворяют собственные функции невозмущённого гамильтониана (см. Ур. (8.4))

$$\Psi_n^{(0)} = \psi_n^{(0)} = \phi_n. \quad (8.25)$$

Соответственно,

$$E_n^{(0)} = e_n^{(0)} = \epsilon_n. \quad (8.26)$$

Заметим, что в виду эрмитовости оператора  $\hat{H}_0$  функции, стоящие в правых и левых частях Ур. (8.19)–(8.24) ортогональны функции  $\psi_n^{(0)}$ . Действительно,

$$\langle \psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 - e_n^{(0)}) \psi_n^{(k)} \rangle = \langle (\hat{H}_0 - e_n^{(0)}) \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(k)} \rangle = \langle 0 | \psi_n^{(k)} \rangle = 0. \quad (8.27)$$

Рассмотрим скалярное произведение Ур. (8.20) с  $\langle \psi_n^{(0)} |$

$$\langle \psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 - e_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} \rangle = -\langle \psi_n^{(0)} | (\hat{H}_1 - e_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \rangle, \quad (8.28)$$

$$0 = -\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + e_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (8.29)$$

Получаем выражение для  $e_n^{(1)}$

$$e_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle \quad (8.30)$$

и, соответственно, первая поправка к энергии имеет вид

$$\Delta E_n^{(1)} = \lambda e_n^{(1)} = \langle \phi_n | \lambda \hat{H}_1 | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle. \quad (8.31)$$

Мы использовали определение  $\hat{V} = \lambda \hat{H}_1$  (см. Ур. (8.3)). Мы получили, что первая поправка к энергии за счёт возмущения  $\hat{V}$  есть среднее значение от возмущения на невозмущённой функции.

Найдём теперь первую поправку к волновой функции

$$\Delta \Psi_n^{(1)} = \lambda \psi_n^{(1)}. \quad (8.32)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Delta \Psi_n^{(1)} + O(\lambda^2). \quad (8.33)$$

Волновую функцию  $\Psi_n$  удобно нормировать следующим образом

$$\langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n | \phi_n \rangle = 1. \quad (8.34)$$

Первую поправку к волновой функции будем искать в виде

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i c_i \phi_i. \quad (8.35)$$



$$1 = \langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \phi_n \rangle + \langle \Delta \Psi_n^{(1)} | \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \phi_n \rangle + \lambda \langle \psi_n^{(1)} | \phi_n \rangle \quad (8.36)$$

$$= 1 + \lambda \sum_i c_i \langle \phi_i | \phi_n \rangle = 1 + \lambda c_n, \quad (8.37)$$

$$c_n = 0. \quad (8.38)$$

Мы получаем, что из условия нормировки (8.34) следует, что член  $i = n$  в разложении (8.35) отсутствует

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} c_i \phi_i. \quad (8.39)$$

Заметим, что

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0. \quad (8.40)$$

Рассмотрим чему равна стандартная нормировка функции  $\Psi_n$  Ур. (8.33)

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} + \Delta \Psi_n^{(1)} | \Psi_n^{(0)} + \Delta \Psi_n^{(1)} \rangle + O(\lambda^2) \quad (8.41)$$

$$= \langle \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \rangle + O(\lambda^2) \quad (8.42)$$

$$= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \lambda \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + O(\lambda^2) \quad (8.43)$$

$$= 1 + O(\lambda^2). \quad (8.44)$$

Получаем, что с точностью до поправок  $O(\lambda^2)$  функция  $\Psi_n$  нормирована на единицу.

Чтобы найти коэффициенты разложения (8.39), подставим функцию  $\psi_n^{(1)}$  в Ур. (8.20)

$$\left( \hat{H}_0 - e_n^{(0)} \right) \psi_n^{(1)} = - \left( \hat{H}_1 - e_n^{(1)} \right) \psi_n^{(0)}, \quad (8.45)$$

$$\sum_{i \neq n} c_i \left( \hat{H}_0 - \epsilon_n \right) \phi_i = - \left( \hat{H}_1 - e_n^{(1)} \right) \phi_n, \quad (8.46)$$

$$\sum_{i \neq n} c_i (\epsilon_i - \epsilon_n) \phi_i = - \left( \hat{H}_1 - e_n^{(1)} \right) \phi_n. \quad (8.47)$$

Возьмём скалярное произведение последнего равенства с функцией  $\langle \phi_j |$ , где  $j \neq n$ ,

$$\langle \phi_j | \sum_{i \neq n} c_i (\epsilon_i - \epsilon_n) \phi_i \rangle = - \langle \phi_j | \left( \hat{H}_1 - e_n^{(1)} \right) \phi_n \rangle, \quad (8.48)$$

$$\sum_{i \neq n} c_i (\epsilon_i - \epsilon_n) \langle \phi_j | \phi_i \rangle = - \langle \phi_j | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle + e_n^{(1)} \langle \phi_j | \phi_n \rangle, \quad (8.49)$$

$$c_j (\epsilon_j - \epsilon_n) = - \langle \phi_j | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle. \quad (8.50)$$

Мы использовали, что

$$\langle \phi_j | \phi_i \rangle = \delta_{ji}, \quad (8.51)$$

$$\langle \phi_j | \phi_n \rangle = 0, \quad j \neq n. \quad (8.52)$$

Воспользуемся тем, что мы рассматриваем случай когда уровень энергии (собственное значение)  $\epsilon_n$  невырождено. Тогда, мы можем записать выражение для коэффициентов  $c_j$

$$c_j = \frac{\langle \phi_j | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_j}, \quad j \neq n. \quad (8.53)$$

Функция  $\psi_n^{(1)}$  имеет вид

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_i | \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \phi_i. \quad (8.54)$$

Первая поправка к волновой функции имеет вид

$$\Delta \Psi_n^{(1)} = \lambda \psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_i | \lambda \hat{H}_1 | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \phi_i = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \phi_i. \quad (8.55)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Delta \Psi_n^{(1)} + O(\lambda^2). \quad (8.56)$$

Найдём вторую поправку к энергии. Рассмотрим Ур. (8.21)

$$\left( \hat{H}_0 - e_n^{(0)} \right) \psi_n^{(2)} = - \left( \hat{H}_1 - e_n^{(1)} \right) \psi_n^{(1)} + e_n^{(2)} \psi_n^{(0)}. \quad (8.57)$$

Возьмём скалярное произведение этого уравнения с функцией  $\langle \psi_n^{(0)} |$ . При этом учтём, что левая часть Ур. (8.21) ортогональна функции  $\langle \psi_n^{(0)} |$ . Получим такое уравнение

$$0 = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle + e_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + e_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (8.58)$$

Воспользуемся Ур. (8.40) и тем, что функция  $\psi_n^{(0)}$  нормирована на единицу

$$0 = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle + e_n^{(2)}. \quad (8.59)$$

Получаем, что

$$e_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \phi_n | \hat{H}_1 | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (8.60)$$

$$\Delta E_n^{(2)} = \lambda^2 e_n^{(2)} = \langle \phi_n | \lambda \hat{H}_1 | \lambda \psi_n^{(1)} \rangle \quad (8.61)$$

$$= \langle \phi_n | \hat{V} | \Delta \Psi_n^{(1)} \rangle. \quad (8.62)$$

Заметим, что, чтобы получить поправку второго порядка к энергии, достаточно знать нулевую и первую поправку к волновой функции.

Используя выше полученное выражение для  $\Delta \Psi_n^{(1)}$  (см. Ур. (8.55)), получаем

$$\Delta E_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{V} | \Delta \Psi_n^{(1)} \rangle \quad (8.63)$$

$$= \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i}. \quad (8.64)$$

Используя эрмитовость оператора возмущения ( $\hat{V}$ ), мы можем написать

$$\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle^*. \quad (8.65)$$

Тогда выражение для второй поправки к энергии примет вид

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{i \neq n} \frac{|\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_i}. \quad (8.66)$$

Сходимость ряда теории возмущений. Ряд теории возмущений (быстро) сходится если

$$|\Delta E_n^{(K)}| \gg |\Delta E_n^{(K+1)}|, \quad (8.67)$$

$$|\Delta \Psi_n^{(K)}| \gg |\Delta \Psi_n^{(K+1)}|. \quad (8.68)$$

Это будет иметь место, если

$$\left| \frac{\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \right| \ll 1, \quad \forall i \neq n. \quad (8.69)$$

Замечание: для простоты изложения мы рассматривали предел  $\lambda \rightarrow 0$ , для реальных возмущений  $\lambda$  конечно.

$$\hat{H} \Psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi_n = E_n \Psi_n. \quad (8.70)$$

$$\hat{H}_0 \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad \{\phi_i\}, \quad \{\epsilon_i\}. \quad (8.71)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Delta\Psi_n^{(1)} + O(\lambda^2), \quad (8.72)$$

$$\Psi_n^{(0)} = \phi_n, \quad (8.73)$$

$$\Delta\Psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i} \phi_i, \quad (8.74)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n | \phi_n \rangle = 1, \quad (8.75)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1 + O(\lambda^2). \quad (8.76)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} + \Delta E_n^{(2)} + O(\lambda^3), \quad (8.77)$$

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n, \quad (8.78)$$

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle, \quad (8.79)$$

$$\Delta E_n^{(2)} = \sum_{i \neq n} \frac{\langle \phi_n | \hat{V} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_i}. \quad (8.80)$$

## 8.2 Квазивырожденная стационарная теория возмущений

Мы рассматриваем стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (8.81)$$

где гамильтониан задан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (8.82)$$

Оператор  $\hat{V}$  предполагаем малым в смысле

$$\hat{V} = \lambda\hat{H}_1, \quad \lambda \rightarrow 0, \quad (8.83)$$

где оператор  $\hat{H}_1$  от  $\lambda$  не зависит.

Оператор  $\hat{V}$  называют возмущением, оператор  $\hat{H}_0$  называют невозмущённым гамильтонианом,  $\lambda$  – параметр малости.

Мы будем предполагать, что об операторе  $\hat{H}_0$  мы всё знаем. Мы знаем его спектр  $\{\epsilon_i\}$  и собственные функции  $\{\phi_i\}$

$$\hat{H}_0\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (8.84)$$

$$\langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.85)$$

Для краткости изложения будем предполагать, что весь спектр невозмущённого гамильтониана дискретный.

Рассмотрим случай, когда у невырожденного гамильтониана имеются два близких уровня

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \quad (8.86)$$

и нас интересуют энергии полного гамильтониана ( $\hat{H}$ ), соответствующие этим приближённым уровням энергии

$$E_1 = \epsilon_1 + O(\lambda), \quad (8.87)$$

$$E_2 = \epsilon_2 + O(\lambda). \quad (8.88)$$

Допустим, что эти уровни настолько близки, что при фиксированном параметре малости  $\lambda$  ряд теории возмущений или расходится или сходится медленно. В реальных атомных расчётах мы обычно ограничиваемся рассмотрением первых, вторых и иногда третьих поправок к энергии, поэтому быстрая сходимость ряда теории возмущений очень важна.

Ограничимся случаем, когда у нас только два квазивырожденных уровня, и пусть эти уровни имеют номера 1 и 2.

Выражения для вторых поправок к энергии имеют вид (для  $n = 1$ ) (8.63)

$$\Delta E_1^{(2)} = \sum_{i \neq 1} \frac{\langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_1 \rangle}{\epsilon_1 - \epsilon_i}. \quad (8.89)$$

Так как  $i$  пробегает по всем собственным значениям невозмущённого гамильтониана ( $\hat{H}_0$ ) кроме  $i = 1$ , он, в частности, может равняться  $i = 2$ . В этом случае знаменатель ( $\epsilon_1 - \epsilon_i$ ) станет маленьким, что приведёт к неприменимости теории возмущений, рассмотренной выше.

Так как у нас только два квазивырожденных уровня проблемные члены имеют вид

$$\Delta E_1^{(2)} = \frac{\langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_2 \rangle \langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \rangle}{\epsilon_1 - \epsilon_2}, \quad (8.90)$$

$$\Delta E_2^{(2)} = \frac{\langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \rangle \langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_2 \rangle}{\epsilon_2 - \epsilon_1}. \quad (8.91)$$

Идея квазивырожденной теории возмущений заключается в том, чтобы перейти к новому базису, в котором числители у проблемных членов будут равны нулю. Тогда малость знаменателей не будет играть роли.

Чтобы реализовать эту идею, воспользуемся матричным представлением для операторов  $\hat{H}$ ,  $\hat{H}_0$  и  $\hat{V}$  (см. параграф 3.18). Указанные операторы сначала будем рассматривать в базисе собственных функций оператора  $\hat{H}_0$ , функций  $\{\phi_i\}$ .

Представим бесконечную матрицу, отвечающую оператору  $\hat{H}$ , в блочном виде

$$H = \begin{pmatrix} H^{(11)} & H^{(12)} \\ H^{(21)} & H^{(22)} \end{pmatrix}, \quad (8.92)$$

где  $H^{(11)}$  – матрица размерности  $2 \times 2$

$$H^{(11)} = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\ \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \end{pmatrix} \quad (8.93)$$

$$(H^{(11)})_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad i = 1, 2; \quad j = 1, 2, \quad (8.94)$$

$H^{(12)}$  – матрица размерности  $2 \times \infty$

$$(H^{(12)})_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad i = 1, 2; \quad j = 3, \dots, \infty, \quad (8.95)$$

$H^{(21)}$  – матрица размерности  $\infty \times 2$

$$(H^{(21)})_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad i = 3, \dots, \infty; \quad j = 1, 2, \quad (8.96)$$

$H^{(22)}$  – матрица размерности  $\infty \times \infty$

$$(H^{(22)})_{i,j} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle, \quad i = 3, \dots, \infty; \quad j = 3, \dots, \infty. \quad (8.97)$$

В таком же виде представим операторы  $\hat{H}_0$  и  $\hat{V}$

$$H_0 = \begin{pmatrix} H_0^{(11)} & H_0^{(12)} \\ H_0^{(21)} & H_0^{(22)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_0^{(11)\text{diag}} & 0 \\ 0 & H_0^{(22)\text{diag}} \end{pmatrix}. \quad (8.98)$$

Матрица  $H_0$  в базисе  $\{\phi_i\}$  является диагонально матрицей

$$(H_0)_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}. \quad (8.99)$$

Индексом diag я пометил, что соответствующая матрица является диагональной.

$$V = \begin{pmatrix} V^{(11)} & V^{(12)} \\ V^{(21)} & V^{(22)} \end{pmatrix}. \quad (8.100)$$

Тогда матрицу  $H$  можно записать как

$$H = \begin{pmatrix} H_0^{(11)\text{diag}} + V^{(11)} & V^{(12)} \\ V^{(21)} & H_0^{(22)\text{diag}} + V^{(22)} \end{pmatrix}. \quad (8.101)$$

Разобьём матрицу  $H$  на две матрицы следующим образом

$$H = \begin{pmatrix} H_0^{(11)\text{diag}} + V^{(11)} & 0 \\ 0 & H_0^{(22)\text{diag}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & V^{(12)} \\ V^{(21)} & V^{(22)} \end{pmatrix} \quad (8.102)$$

$$= \tilde{H}_0 + \tilde{V}. \quad (8.103)$$

$$\tilde{H}_0 = \begin{pmatrix} H_0^{(11)\text{diag}} + V^{(11)} & 0 \\ 0 & H_0^{(22)\text{diag}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_0^{(11)} & 0 \\ 0 & H_0^{(22)\text{diag}} \end{pmatrix}, \quad (8.104)$$

$$\tilde{V} = \begin{pmatrix} 0 & V^{(12)} \\ V^{(21)} & V^{(22)} \end{pmatrix}. \quad (8.105)$$

Операторы, соответствующие этим матрицам, будем обозначать  $\hat{H}_0$  и  $\hat{V}$ .

Найдём собственные функции оператора  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (8.106)$$

Собственные функции оператора  $\hat{H}_0$   $\{\phi_i\}$  с номерами  $i \geq 3$  являются также собственными для оператора  $\hat{H}_0$

$$\varphi_i = \phi_i, \quad i = 3, 4, \dots, \quad (8.107)$$

$$\varepsilon_i = \epsilon_i, \quad i = 3, 4, \dots. \quad (8.108)$$

Оставшиеся две собственные функции являются линейной комбинацией функций  $\phi_1$  и  $\phi_2$

$$\varphi_1 = b_{11}\phi_1 + b_{21}\phi_2, \quad (8.109)$$

$$\varphi_2 = b_{12}\phi_1 + b_{22}\phi_2. \quad (8.110)$$

Это является следствием того, что любая эрмитовская матрица размерности  $n \times n$  имеет  $n$  штук собственных векторов. Или, что то же самое, любая эрмитовская матрица может быть приведена к диагональному виду преобразованием подобия

$$B^+ \tilde{H}_0^{(11)} B = B^+ (H_0^{(11)\text{diag}} + V^{(11)}) B = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}, \quad (8.111)$$

$$B^+ B = I. \quad (8.112)$$

Коэффициенты  $b_{ij}$  в Ур. (8.109), (8.110) есть элементы матрицы  $B$

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}. \quad (8.113)$$

Так как блок (11) является конечной матрицей (у нас матрица  $2 \times 2$ ), матрица  $B$  может быть легко найдена аналитически или численно.

Рассмотрим теперь операторы  $\tilde{H}_0$  и  $\tilde{V}$  в базисе функций  $\{\varphi_i\}$

$$\tilde{H}_0 = \begin{pmatrix} (H_0^{(11)} + V^{(11)})^{\text{diag}} & 0 \\ 0 & H_0^{(22)\text{diag}} \end{pmatrix}, \quad (8.114)$$

$$(\tilde{H}_0)_{ij} = \delta_{ij}\varepsilon_i, \quad (8.115)$$

$$\tilde{V} = \begin{pmatrix} 0 & V^{(12)} \\ V^{(21)} & V^{(22)} \end{pmatrix}, \quad (8.116)$$

$$(\tilde{V})_{ij} = \begin{cases} 0 & , \quad \text{если } i, j = 1, 2 \\ \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_j \rangle & , \quad \text{иначе} \end{cases}. \quad (8.117)$$

Здесь важно, что матрица  $\tilde{H}_0$  диагональна, и что блок (11) у матрицы  $\tilde{V}$  равен нулю ( $V^{(11)} = 0$ ).

Поправки к волновой функции и к энергии в базисе функций  $\{\varphi_i\}$  примут вид ( $\alpha = 1, 2$ )

$$\Psi_\alpha = \Psi_\alpha^{(0)} + \Delta\Psi_\alpha^{(1)} + O(\lambda^2), \quad (8.118)$$

$$\Psi_\alpha^{(0)} = \varphi_\alpha, \quad (8.119)$$

$$\Delta\Psi_\alpha^{(1)} = \sum_{i \neq 1, 2} \frac{\langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_\alpha \rangle}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i} \varphi_i. \quad (8.120)$$

$$E_\alpha = E_\alpha^{(0)} + \Delta E_\alpha^{(1)} + \Delta E_\alpha^{(2)} + O(\lambda^3), \quad (8.121)$$

$$E_\alpha^{(0)} = \varepsilon_\alpha, \quad (8.122)$$

$$\Delta E_\alpha^{(1)} = 0, \quad (8.123)$$

$$\Delta E_\alpha^{(2)} = \sum_{i \neq 1, 2} \frac{\langle \varphi_\alpha | \hat{V} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_\alpha \rangle}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_i}. \quad (8.124)$$

Мы получили ряд теории возмущений, где члены с малыми знаменателями отсутствуют.

Замечание: мы можем формально записать ряд теории возмущений для блока (11) в базисе  $\{\phi_i\}$ . Ряд будет расходящимся (или медленно сходящимся). Каждый член теории возмущений описывает взаимодействие между состояниями 1 и 2 в соответствующем порядке. Говорят, что, когда мы диагонализуем блок (11) точно (численно или аналитически) или переходим от базиса  $\{\phi_i\}$  к базису  $\{\varphi_i\}$ , мы учитываем взаимодействие между состояниями 1 и 2 во всех порядках теории возмущений. Также говорят, что это взаимодействие учтено непертурбативно.



### 8.3 Низший порядок теории возмущений для случая двух квазивырожденных уровней

Как и в предыдущих двух параграфах мы рассматриваем задачу, для решения которой мы можем применять теорию возмущений.

Мы рассматриваем стационарное уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (8.125)$$

где гамильтониан задан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (8.126)$$

Оператор  $\hat{V}$  предполагаем малым в смысле

$$\hat{V} = \lambda\hat{H}_1, \quad \lambda \rightarrow 0, \quad (8.127)$$

где оператор  $\hat{H}_1$  от  $\lambda$  не зависит. Оператор  $\hat{V}$  называют возмущением, оператор  $\hat{H}_0$  называют невозмущённым гамильтонианом,  $\lambda$  – параметр малости.

Мы будем предполагать, что об операторе  $\hat{H}_0$  мы всё знаем. Мы знаем его спектр  $\{\epsilon_i\}$  и собственные функции  $\{\phi_i\}$

$$\hat{H}_0\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (8.128)$$

$$\langle\phi_i|\phi_{i'}\rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.129)$$

Для краткости изложения будем предполагать, что весь спектр невозмущённого гамильтониана дискретный.

Рассмотрим случай, когда у невырожденного гамильтониана имеется два квазивырожденных уровня

$$\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \quad (8.130)$$

и нас интересуют энергии полного гамильтониана ( $\hat{H}$ ), соответствующие этим невозмущённым уровням энергии

$$E_1 = \epsilon_1 + O(\lambda), \quad (8.131)$$

$$E_2 = \epsilon_2 + O(\lambda). \quad (8.132)$$

Используя результаты предыдущего параграфа нам надо найти собственные вектора и собственные значения матрицы (см. Ур. (8.104), (8.111))

$$\tilde{H}_0^{(11)} = H_0^{(11)\text{diag}} + V^{(11)} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix}, \quad (8.133)$$

представляющей матричные элементы операторов  $\hat{H}_0$  и  $\hat{V}$  в базисе функций  $\phi_1, \phi_2$ .

Рассмотрим матричные элементы этой матрицы

$$h_{11} = \langle \phi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_1 \rangle = \epsilon_1 + v_{11}, \quad (8.134)$$

$$h_{22} = \langle \phi_2 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_2 \rangle = \epsilon_2 + v_{22}, \quad (8.135)$$

$$h_{12} = \langle \phi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{H}_0 | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_2 \rangle = v_{12}, \quad (8.136)$$

$$h_{21} = \langle \phi_2 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H}_0 | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \rangle = v_{21}. \quad (8.137)$$

Мы ввели следующие обозначения для матричных элементов оператора  $\hat{V}$

$$v_{ij} = \langle \phi_i | \hat{V} | \phi_j \rangle, \quad i, j = 1, 2. \quad (8.138)$$

Заметим, что в виду эрмитовости оператора возмущения ( $\hat{V}^+ = \hat{V}$ )

$$v_{12} = v_{21}^*, \quad (8.139)$$

$$h_{12} = h_{21}^*. \quad (8.140)$$

Найдём собственные значения матрицы  $\tilde{H}_0^{(11)}$  в общем виде

$$\det\{\tilde{H}_0^{(11)} - EI\} = \det \begin{pmatrix} h_{11} - E & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} - E \end{pmatrix} = 0, \quad (8.141)$$

где  $I$  – единичная матрица  $2 \times 2$ .,

$$(h_{11} - E)(h_{22} - E) - h_{12}h_{21} = 0, \quad (8.142)$$

$$E^2 - E(h_{11} + h_{22}) + h_{11}h_{22} - h_{12}h_{21} = 0. \quad (8.143)$$

Получаем уровни энергии с учётом возмущения  $\hat{V}$  для состояний  $\phi_1$  и  $\phi_2$

$$E_{1,2} = \frac{h_{11} + h_{22} \pm \sqrt{(h_{11} + h_{22})^2 - 4h_{11}h_{22} + 4h_{12}h_{21}}}{2} \quad (8.144)$$

$$= \frac{h_{11} + h_{22} \pm \sqrt{(h_{11} - h_{22})^2 + 4h_{12}h_{21}}}{2} \quad (8.145)$$

$$= \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{11} - h_{22}}{2}\right)^2 + |h_{12}|^2}. \quad (8.146)$$

Эти уровни энергии также можно представить в виде

$$E_{1,2} = \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1 + v_{11} - \epsilon_2 - v_{22}}{2}\right)^2 + |v_{12}|^2}. \quad (8.147)$$

Рассмотрим два предельный случая.

1.  $|v_{12}| \ll |\epsilon_1 - \epsilon_2|$ , т.е., возмущение мало по сравнению с расщеплением невозмущённых уровней.

$$E_{1,2} \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_1 + v_{11} - \epsilon_2 - v_{22}}{2}\right)^2} \quad (8.148)$$

$$= \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} \pm \left| \frac{\epsilon_1 + v_{11} - \epsilon_2 - v_{22}}{2} \right|. \quad (8.149)$$

$$E_1 \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} + \frac{\epsilon_1 + v_{11} - \epsilon_2 - v_{22}}{2} = \epsilon_1 + v_{11}, \quad (8.150)$$

$$E_2 \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} - \frac{\epsilon_1 + v_{11} - \epsilon_2 - v_{22}}{2} = \epsilon_2 + v_{22}. \quad (8.151)$$

Заметим, что в этом случае мы получаем формулы для невырожденной теории возмущений (Ур. (8.31), (8.79)). Она оказывается применимой, так как из-за условия  $|v_{12}| \ll |\epsilon_1 - \epsilon_2|$  условие сходимости ряда теории возмущений Ур. (8.69) выполнено.

2.  $|v_{12}| \gg |\epsilon_1 - \epsilon_2|$ , т.е., возмущение большое по сравнению с расщеплением невозмущённых уровней.

$$E_{1,2} \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} \pm \sqrt{|v_{12}|^2} \quad (8.152)$$

$$= \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} \pm |v_{12}|. \quad (8.153)$$

$$E_1 \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} + |v_{12}|, \quad (8.154)$$

$$E_2 \approx \frac{\epsilon_1 + v_{11} + \epsilon_2 + v_{22}}{2} - |v_{12}|. \quad (8.155)$$

## 8.4 Эффект Зеемана. Бесспиновая частица

Эффект Зеемана заключается в расщеплении уровней энергии в магнитном поле ( $\mathbf{H}$ ). Мы будем рассматривать следующую задачу: в невозмущённом гамильтониане нет выделенного направления и уровни энергии вырождены по проекциям орбитального или полного углового момента; в магнитном поле ( $\mathbf{H}$ ) появляется выделенное направление и уровни энергии начинают зависеть от проекций орбитального или полного углового момента.

В параграфе 7.5 мы получили уравнение Паули (7.303)

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H} \hat{\mathbf{s}} + U \right) \varphi = \epsilon \varphi. \quad (8.156)$$

Соответственно, гамильтониан бесспиновой частицы в магнитном поле имеет вид ( $e < 0$ )

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U \quad (8.157)$$

$$= \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{p}} \mathbf{A} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + U. \quad (8.158)$$

Пусть  $U(\mathbf{r}) = U(r)$  задаёт центрально-симметричное поле.

Рассмотрим отдельно следующий член

$$\hat{\mathbf{p}} \mathbf{A} = -i\hbar \nabla \mathbf{A} = -i\hbar (\nabla \mathbf{A}) - i\hbar \mathbf{A} \nabla = -i\hbar \operatorname{div}(\mathbf{A}) + \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}. \quad (8.159)$$

Гамильтониан примет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}}^2 + i\frac{e}{c} \hbar \operatorname{div}(\mathbf{A}) - 2\frac{e}{c} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) + U. \quad (8.160)$$

Рассмотрим случай постоянного магнитного поля ( $\mathbf{H}$ ), оно может быть представлено потенциалом электромагнитного поля  $\mathbf{A}$  в виде

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}], \quad (8.161)$$

где  $\mathbf{H}$  – постоянный вектор. Проверим это. Действительно, магнитное поле выражается через потенциал электромагнитного поля  $\mathbf{A}$  ( $V = eA_0$  не зависит от времени) как

$$\mathbf{H} = \operatorname{rot}(\mathbf{A}) = [\nabla \times \mathbf{A}] = \frac{1}{2} [\nabla \times [\mathbf{H} \times \mathbf{r}]] \quad (8.162)$$

$$= \frac{1}{2} (\mathbf{H}(\nabla \mathbf{r}) - (\mathbf{H} \nabla) \mathbf{r}). \quad (8.163)$$

$$(\nabla \mathbf{r}) = \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \right) (x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z) \quad (8.164)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} x + \frac{\partial}{\partial y} y + \frac{\partial}{\partial z} z = 3. \quad (8.165)$$

$$(\mathbf{H} \nabla) \mathbf{r} = \left( H_x \frac{\partial}{\partial x} + H_y \frac{\partial}{\partial y} + H_z \frac{\partial}{\partial z} \right) (x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z) \quad (8.166)$$

$$= H_x \mathbf{e}_x + H_y \mathbf{e}_y + H_z \mathbf{e}_z = \mathbf{H}. \quad (8.167)$$

Получаем,

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2}(\mathbf{H}(\nabla\mathbf{r}) - (\mathbf{H}\nabla)\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(3\mathbf{H} - \mathbf{H}) = \mathbf{H}. \quad (8.168)$$

Мы доказали, что постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  может быть представлено потенциалом электромагнитного поля Ур. (8.161)

Вернёмся к гамильтониану Ур. (8.160)

$$\operatorname{div}(\mathbf{A}) = \nabla\mathbf{A} = \frac{1}{2}\nabla[\mathbf{H} \times \mathbf{r}] \quad (8.169)$$

$$= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x}(H_y z - H_z y) + \frac{\partial}{\partial y}(H_z x - H_x z) + \frac{\partial}{\partial z}(H_x y - H_y x) \right) = 0. \quad (8.170)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{p} = \frac{1}{2}[\mathbf{H} \times \mathbf{r}]\hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2}\mathbf{H}[\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = \frac{1}{2}\hbar\mathbf{H}\hat{\mathbf{l}}, \quad (8.171)$$

$$\hbar\hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]. \quad (8.172)$$

Здесь мы ввели оператор орбитального момента Ур. (6.2).

Гамильтониан Ур. (8.160) примет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}}^2 - 2\frac{e}{c}\frac{1}{2}\hbar\mathbf{H}\hat{\mathbf{l}} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2 \right) + U \quad (8.173)$$

$$= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e\hbar}{2m_e c}\mathbf{H}\hat{\mathbf{l}} + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2 + U. \quad (8.174)$$

Заметим, что этот гамильтониан похож на гамильтониан Паули Ур. (7.327), который мы получили как нерелятивистский предел уравнения Дирака (уравнения, описывающее электрон – частицу со спином  $s = \frac{1}{2}$ ).

Будем считать, что магнитное поле слабое и мы можем пренебречь членом, квадратичным по полю  $(\frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}^2)$ .

Направим ось  $z$  по полю  $\mathbf{H}$  так, чтобы  $\mathbf{H} = \mathcal{H}\mathbf{e}_z$  и, соответственно,  $\mathbf{H}\hat{\mathbf{l}} = \mathcal{H}\hat{l}_z$ .

Рассмотрим стационарные состояния этого гамильтониана

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (8.175)$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c}\mathcal{H}\hat{l}_z \right) \psi = E\psi. \quad (8.176)$$

Запишем оператор кинетической энергии через оператор орбитального момента (см. Ур. (3.407))

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c}\mathcal{H}\hat{l}_z \right) \psi = E\psi. \quad (8.177)$$

Пусть заданный нам потенциал  $U$  такой, что мы всё знаем о гамильтониане  $\hat{H}_0$  (его спектр  $\{\epsilon_{nl}\}$  и собственные функции  $\{\phi_{nlm}\}$ )

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\hat{l}^2}{r^2} + U \quad (8.178)$$

$$\hat{H}_0 \phi_{nlm_l} = \epsilon_{nl} \phi_{nlm_l}, \quad (8.179)$$

$$\langle \phi_{nlm_l} | \phi_{n'l'm'_l} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l}. \quad (8.180)$$

Заметим, что уровни энергии  $\epsilon_{nl}$  вырождены по проекциям орбитального момента  $m = -l, \dots, l$ , т.е., уровни энергии  $(2l+1)$ -кратно вырождены. Раз в невозмущённом гамильтониане нет выделенного направления, то уровни энергии не могут зависеть от направления оси квантования.

Гамильтониан  $\hat{H}_0$  (и  $\hat{H}$ ) коммутирует с операторами  $\hat{l}^2$  и  $\hat{l}_z$ . Значит, мы можем найти его стационарные состояния в виде

$$\phi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (8.181)$$

где  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  – шаровые функции,  $n$  – главное квантовое число.

Для поиска собственных значений гамильтониана (8.177) можно воспользоваться теорией возмущений. Взаимодействие с магнитным полем будет играть роль возмущения

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.182)$$

$$\hat{V} = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H} \hat{l}_z. \quad (8.183)$$

Заметим, что возмущение диагонально на функциях  $\phi_{nlm}$

$$\langle \phi_{nlm_l} | \hat{V} | \phi_{n'l'm'_l} \rangle = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H} \langle \phi_{nlm_l} | \hat{l}_z | \phi_{n'l'm'_l} \rangle \quad (8.184)$$

$$= -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H} m_l \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l}. \quad (8.185)$$

Таким образом, согласно Ур. (8.31), (8.79) первая поправка к энергии будет иметь вид

$$\Delta E_{nlm_l} = \langle \phi_{nlm_l} | \hat{V} | \phi_{nlm_l} \rangle = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H} m_l. \quad (8.186)$$

Мы получили, что магнитное поле  $\mathbf{H}$  задало выделенное направление и сняло вырождение по квантовому числу  $m$

$$E_{nlm_l} \approx E^{(0)} + \Delta E_{nlm_l} \quad (8.187)$$

$$= \epsilon_{nl} - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H} m_l. \quad (8.188)$$

Это есть приближённое (с точностью до поправок первого порядка) выражение для возмущённых уровней энергии. Уровни энергии, ранее  $(2l+1)$ -кратно вырожденные, расщепились на эквидистантные уровни. Вырождение по  $m$  полностью снялось. Величина расщепления пропорциональна напряженности магнитного поля ( $\mathcal{H}$ ).

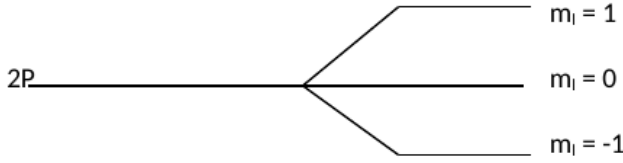


Рис. 8.1: Эффект Зеемана для бесспиновой частицы

## 8.5 Аномальный эффект Зеемана

Аномальный эффект Зеемана – это эффект Зеемана (расщепление уровней энергии в магнитном поле) для электрона с учётом релятивистских поправок.

Ранее мы вывели уравнение Паули для электрона в электрическом ( $\mathbf{E} = -\nabla U$ ) и постоянном магнитном ( $\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}$  и  $\mathbf{H}$  – постоянный вектор) полях (Ур. (7.327)), которое учитывает поправки порядка  $(\alpha Z)^2$  (в релятивистских единицах,  $\alpha \approx \frac{1}{137}$ ). Затем мы рассмотрели релятивистские поправки (relativistic corrections (rel cor)) для электрона в только электрическом поле с точностью до поправок порядка  $(\alpha Z)^4$ , получив уравнение Брейта-Паули (Ур. (7.382)).

Объединим эти гамильтонианы, учтя взаимодействие электрона с магнитным полем с точностью до поправок  $(\alpha Z)^2$  (потому что считаем магнитное поле слабым) и с электрическим полем с точностью до поправок  $(\alpha Z)^4$ .

Гамильтониан Паули (7.327)

$$\hat{h}_P = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2. \quad (8.189)$$

Гамильтониан Брейта-Паули (7.383)

$$\hat{h}_{BP} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma}[\nabla U \times \hat{\mathbf{p}}] + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta U. \quad (8.190)$$

Мы будем рассматривать следующий гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2 + \hat{H}^{\text{rel cor}}, \quad (8.191)$$

$$\hat{H}^{\text{rel cor}} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \boldsymbol{\sigma}[\nabla U \times \hat{\mathbf{p}}] + \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta U. \quad (8.192)$$

Считая магнитное поле слабым, пренебрежём квадратичным по полю членом ( $\frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2$ )

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \hat{H}^{\text{rel cor}}. \quad (8.193)$$

Мы считаем, что релятивистские поправки достаточно большие, что их необходимо учитывать.

Направим ось  $z$  по полю  $\mathbf{H}$  так, чтобы  $\mathbf{H} = \mathcal{H}e_z$ , тогда гамильтониан примет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z) + \hat{H}^{\text{rel cor}}. \quad (8.194)$$

Будем считать невозмущённым гамильтонианом гамильтониан без магнитного поля, а взаимодействие с магнитным полем будем считать возмущением

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.195)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U + \hat{H}^{\text{rel cor}}, \quad (8.196)$$

$$\hat{V} = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z). \quad (8.197)$$

В теории Дирака орбитальный момент ( $\mathbf{l}$ ) и спиновый момент ( $\mathbf{s}$ ) по отдельности не сохраняются (их проекции на ось квантования – ось  $z$ ), однако сохраняется (может принимать определённые значения) полный угловой момент ( $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ ), см. Ур. (7.195), (7.196).

Заметим, что гамильтониан Дирака не коммутирует с оператором  $\hat{\mathbf{l}}^2$ , поэтому его собственные функции описывают состояния, в которых  $l$  не имеет определённого значения (однако чётность  $(-1)^l$  определена). Гамильтониан  $\hat{H}_0$  является приближённым для гамильтониана Дирака, он коммутирует с  $\hat{\mathbf{l}}^2$ , и  $l$  для него имеет определённые значения.

Будем считать, что мы всё знаем о невозмущённом гамильтониане (его спектр  $\{\epsilon_{njl}\}$  и собственные функции  $\{\phi_{njlm}\}$ )

$$\hat{H}_0 \phi_{njmls} = \epsilon_{njl} \phi_{njmls}, \quad (8.198)$$

$$\langle \phi_{njmls} | \phi_{n'j'm's} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{ll'}, \quad (8.199)$$

$$|jmls\rangle = \phi_{njmls}, \quad (8.200)$$

где  $j$  – полный угловой момент электрона,  $m$  – проекция полного углового момента на ось  $z$ ,  $l$  – орбитальный момент,  $s$  – спин (для электрона  $s = \frac{1}{2}$ ). Так как в невозмущённом гамильтониане нет выделенного направления, то собственные значения  $(2j + 1)$ -кратно вырождены по проекции полного углового момента ( $m = -j, \dots, j$ ). Главное квантовое число  $n$  и орбитальный момент  $l$  будем считать фиксированными.

Ниже мы покажем (Ур. (8.226)), что матрица возмущения на функциях  $|njmls\rangle$  – диагональная матрица. В этом случае матрица  $\tilde{H}_0^{(11)}$  также является диагональной, а её диагональные элементы и есть поправки к энергии.



Таким образом, поправку к энергии электрона в атоме за счёт взаимодействия с магнитным полем можно представить в виде

$$\Delta E_{jmls} = \langle jmls | \hat{V} | jmls \rangle = -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} \langle jmls | \hat{l}_z + 2\hat{s}_z | jmls \rangle \quad (8.201)$$

$$= -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} \langle jmls | \hat{j}_z + \hat{s}_z | jmls \rangle \quad (8.202)$$

$$= -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} \left( \langle jmls | \hat{j}_z | jmls \rangle + \langle jmls | \hat{s}_z | jmls \rangle \right). \quad (8.203)$$

Вектора  $|jmls\rangle$  являются собственными векторами для операторов

$$\hat{j}^2 |jmls\rangle = j(j+1) |jmls\rangle, \quad (8.204)$$

$$\hat{j}_z |jmls\rangle = m |jmls\rangle, \quad (8.205)$$

$$\hat{l}^2 |jmls\rangle = l(l+1) |jmls\rangle, \quad (8.206)$$

$$\hat{s}^2 |jmls\rangle = s(s+1) |jmls\rangle. \quad (8.207)$$

Первый матричный элемент легко находится

$$\langle jmls | \hat{j}_z | jmls \rangle = m, \quad (8.208)$$

задача свелась к нахождению матричного элемента оператора  $\hat{s}_z$ .

Без доказательства: операторы полного момента ( $\hat{j}$ ) и спина ( $\hat{s}$ ) являются тензорными операторами первого ранга, следовательно, применяя теорему Вигнера-Эккарта, их матричные элементы можно представить в виде

$$\langle jmls | \hat{s}_k | jm'ls \rangle = A \langle jmls | \hat{j}_k | jm'ls \rangle, \quad k = -1, 0, 1, \quad (8.209)$$

где множитель  $A = A(jls)$  не зависит от проекций  $m, k, m'$ . Здесь  $k$  – ковариантные циклические компоненты векторов (см. Ур. (6.199), (6.201)). Скалярное произведение векторов имеет вид

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{s} = \sum_{k=-1}^1 (-1)^k j_k s_{-k}. \quad (8.210)$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle jmls | \hat{j} \hat{s} | jm'ls \rangle = \sum_{k=-1}^1 (-1)^k \langle jmls | \hat{j}_k \hat{s}_{-k} | jm'ls \rangle \quad (8.211)$$

$$= \sum_{k=-1}^1 (-1)^k \sum_{j''m''} \langle jmls | \hat{j}_k | j''m''ls \rangle \langle j''m''ls | \hat{s}_{-k} | jm'ls \rangle. \quad (8.212)$$

Здесь скалярное произведение  $\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}}$  записано в виде Ур. (8.210). Мы также ввели единичный оператор в пространстве функций  $|jmls\rangle$  (при фиксированных  $l$  и  $s$ )

$$\hat{E} = \sum_{j''m''} |j''m''ls\rangle \langle j''m''ls|. \quad (8.213)$$

Воспользовавшись свойством оператора момента ( $[\hat{j}^2, \hat{j}_k] = 0$ ) можем записать

$$\langle jmls | \hat{j}_k | j''m''ls \rangle \sim \delta_{jj''} \quad (8.214)$$

и убрать суммирование по  $j''$ . Действительно, если  $|j''m''ls\rangle$  – собственный вектор для  $\hat{j}^2$ , то и  $|\hat{j}_k | j''m''ls \rangle$  будет собственным вектором с тем же собственным числом  $j''$  (см. Ур. (6.138)). Получаем

$$\langle jmls | \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} | jm'ls \rangle = \sum_{k=-1}^1 (-1)^k \sum_{m''} \langle jmls | \hat{j}_k | jm''ls \rangle \langle jm''ls | \hat{s}_{-k} | jm'ls \rangle. \quad (8.215)$$

Используя Ур. (8.209) и (8.210) приходим к выражению

$$\langle jmls | \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} | jm'ls \rangle = A \sum_{k=-1}^1 (-1)^k \sum_{m''} \langle jmls | \hat{j}_k | jm''ls \rangle \langle jm''ls | \hat{j}_{-k} | jm'ls \rangle \quad (8.216)$$

$$= A \sum_{k=-1}^1 (-1)^k \langle jmls | \hat{j}_k \hat{j}_{-k} | jm'ls \rangle \quad (8.217)$$

$$= A \langle jmls | \hat{j}^2 | jm'ls \rangle = Aj(j+1)\delta_{mm'}. \quad (8.218)$$

Мы здесь использовали, что в пространстве функций  $|jmls\rangle$  (при фиксированных  $j$ ,  $l$  и  $s$ ) единичный оператор можно представить как

$$\hat{E} = \sum_{m''} |jm''ls\rangle \langle jm''ls|. \quad (8.219)$$

Следовательно, множитель  $A$  можно представить как

$$A = \frac{\langle jmls | \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} | jmls \rangle}{j(j+1)}. \quad (8.220)$$

Воспользовавшись равенствами

$$\hat{l}^2 = (\hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{s}})^2 = \hat{j}^2 + \hat{s}^2 - \hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{j}} = \hat{j}^2 + \hat{s}^2 - 2\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}}, \quad (8.221)$$

$$\hat{\mathbf{j}}\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{j}} = \frac{1}{2}(\hat{j}^2 + \hat{s}^2 - \hat{l}^2), \quad (8.222)$$

вычислим матричный элемент

$$\langle jmls | \hat{\mathbf{j}} \hat{\mathbf{s}} | jmls \rangle = \langle jmls | \frac{1}{2}(\hat{j}^2 + \hat{s}^2 - \hat{l}^2) | jmls \rangle, \quad (8.223)$$

$$= \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]. \quad (8.224)$$

Выражение для множителя  $A$  принимает вид

$$A = \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (8.225)$$

Матричный элемент в Ур. (8.201) можно представить в виде

$$\langle jmls | \hat{l}_z + 2\hat{s}_z | jm'ls \rangle = \langle jmls | \hat{j}_z + \hat{s}_z | jm'ls \rangle \quad (8.226)$$

$$= (1+A)\langle jmls | \hat{j}_z | jm'ls \rangle = \delta_{mm'} gm, \quad (8.227)$$

где  $g$  – множитель Ланде или  $g$ -фактор, равный

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}. \quad (8.228)$$

Мы показали, что матричный элемент (8.226) диагонален, тем самым, формула (8.201) верна.

Поправка к энергии электрона за счёт взаимодействия с магнитным полем имеет вид

$$\Delta E_{jmls} = -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} \langle jmls | \hat{l}_z + 2\hat{s}_z | jmls \rangle = -\frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} gm. \quad (8.229)$$

Таким образом, в магнитном поле  $(2j+1)$ -кратно вырожденные уровни энергии  $\epsilon_{njl}$  расщепляются на  $(2j+1)$  эквидистантных уровней. Вырождение полностью снимается. Величина расщепления пропорциональна напряжённости магнитного поля  $\mathcal{H}$ , множителем Ланде ( $g$ ) и проекции полного углового момента ( $m$ ).

$$E_{njmls} = E_{njls}^{(0)} + \Delta E_{jmls}^{(1)} \quad (8.230)$$

$$= \epsilon_{jls} - \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} \langle jmls | \hat{l}_z + 2\hat{s}_z | jmls \rangle \quad (8.231)$$

$$= \epsilon_{jls} - \frac{e\hbar\mathcal{H}}{2m_e c} gm. \quad (8.232)$$

Это приближённые выражения для уровней энергии в магнитном поле с точностью до поправок первого порядка по полю  $\mathbf{H}$ . Полученное расщепление уровней энергии, пропорциональное множителю Ланде  $g$ , называют аномальным эффектом Зеемана

$$\begin{aligned} s_{1/2} &: j = 1/2, \quad l = 0, \quad g = 2 \\ p_{1/2} &: j = 1/2, \quad l = 1, \quad g = 2/3 \\ p_{3/2} &: j = 3/2, \quad l = 1, \quad g = 4/3 \\ d_{3/2} &: j = 3/2, \quad l = 2, \quad g = 4/5 \\ d_{5/2} &: j = 5/2, \quad l = 2, \quad g = 6/5 \end{aligned} \quad (8.233)$$

Для частиц с нулевым спином  $g = 1$ , такое расщепление называют обычным эффектом Зеемана (см. предыдущий параграф).

Наличие у электрона спина приводит к отличным от единицы множителям Ланде. Это считалось аномалией и дало название аномальному эффекту Зеемана.

Аномальный эффект Зеемана особенно сильно проявляется в случае

$$\left| \langle \psi | \hat{H}^{\text{rel corr}} | \psi \rangle \right| \gg \left| \langle \psi | \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H} (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) | \psi \rangle \right|. \quad (8.234)$$

В этом случае расщепление уровней энергии за счёт взаимодействия с магнитным полем имеет следующий вид

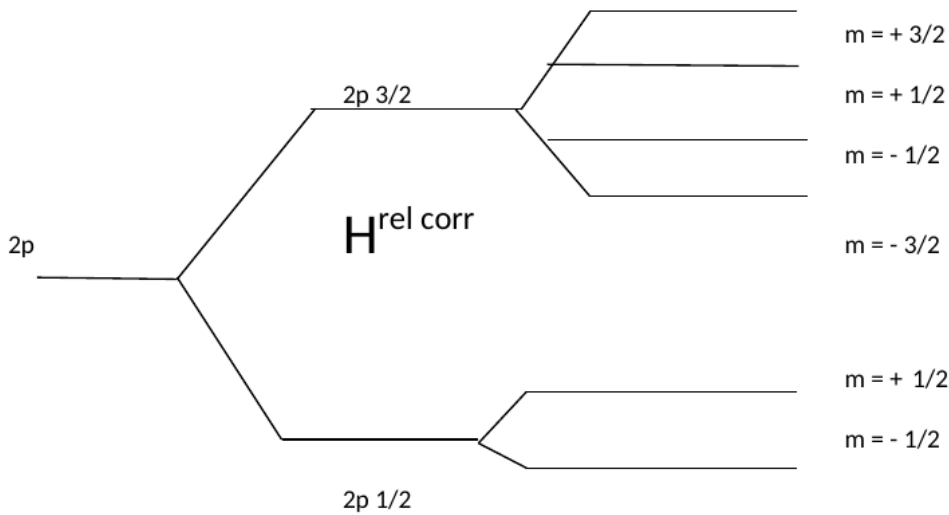


Рис. 8.2: Аномальный эффект Зеемана

## 8.6 Эффект Пашена-Бака

Эффект Пашена-Бака – это эффект Зеемана (расщепление уровней энергии в магнитном поле) для электрона при малости релятивистских поправок.

Рассмотрим уравнение Паули для электрона в постоянном магнитном ( $\mathbf{H} = \text{rot} \mathbf{A}$  и  $\mathbf{H}$  – постоянный вектор) поле (Ур. (7.327)), которое учитывает поправки порядка  $(\alpha Z)^2$  (в релятивистских единицах,  $\alpha \approx \frac{1}{137}$ )

$$\hat{h}_P = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H} (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2. \quad (8.235)$$

Тем самым мы пренебрегаем релятивистскими поправками для электрона (поправки порядка  $(\alpha Z)^4$ ), которые присутствуют в уравнении Брейта-Паули (Ур. (7.382)). То есть,

мы считаем, что эти поправки значительно меньше, чем расщепление, вызванное магнитным полем. Будем также считать, что квадратичным по полю членом  $(\frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2)$  всё ещё можно пренебречь

$$\left| \langle \psi | \hat{H}^{\text{rel cor}} | \psi \rangle \right| \ll \left| \langle \psi | \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) | \psi \rangle \right|, \quad (8.236)$$

$$\left| \langle \psi | \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2 | \psi \rangle \right| \ll \left| \langle \psi | \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}(\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) | \psi \rangle \right|, \quad (8.237)$$

где  $\hat{H}^{\text{rel cor}}$  определяет релятивистские поправки порядка  $(\alpha Z)^4$  (см. Ур. (8.192)).

Направим ось  $z$  по полю  $\mathbf{H}$  так, чтобы  $\mathbf{H} = \mathcal{H}\mathbf{e}_z$ , тогда рассматриваемый нами гамильтониан примет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z). \quad (8.238)$$

Будем рассматривать взаимодействие с магнитным полем по теории возмущений

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.239)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + U, \quad (8.240)$$

$$\hat{V} = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z). \quad (8.241)$$

Учтём взаимодействие с магнитным полем в первом порядке теории возмущений.

Заметим, спин-орбитальное взаимодействие отсутствует в гамильтониане Ур. (8.238) (см. (7.387), (7.393)). Поэтому собственные функции невозмущённого гамильтониана ( $\hat{H}_0$ ) удобно искать в виде

$$\hat{H}_0 \phi_{nlm_l m_s} = \epsilon_{nl} \phi_{nlm_l m_s} \quad (8.242)$$

$$\phi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \eta_{m_s}, \quad (8.243)$$

$$\langle \phi_{nlm_l m_s} | \phi_{nlm'_l m'_s} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s}, \quad (8.244)$$

где  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  – шаровые функции (Ур. (6.96)),  $\eta_{m_s}$  – спиноры (Ур. (7.179)).

$$\hat{\mathbf{l}}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (8.245)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = m_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (8.246)$$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 \eta_{m_s} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \eta_{m_s} = \frac{3}{4} \eta_{m_s}, \quad (8.247)$$

$$\hat{s}_z \eta_{m_s} = m_s \eta_{m_s}. \quad (8.248)$$

Раз в невозмущённом гамильтониане нет выделенного направления и нет спиновой зависимости, его собственные значения  $\epsilon_{nl}$  не могут зависеть от угловых квантовых чисел ( $m_l$  и  $m_s$ ).

Матрица, отвечающая возмущению, диагональна на невозмущённых функциях  $\{\phi_{nlm_l m_s}\}$

$$\langle \phi_{nlm_l m_s} | \hat{V} | \phi_{nlm'_l m'_s} \rangle = -\langle \phi_{nlm_l m_s} | \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(\hat{l}_z + 2\hat{s}_z) | \phi_{nlm'_l m'_s} \rangle \quad (8.249)$$

$$= -\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(m_l + 2m_s) \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s} . \quad (8.250)$$

Энергия с точностью до поправок первого порядка по  $\mathcal{H}$  имеет вид (см. Ур. (8.31), (8.79))

$$\Delta E_{nlm_l m_s}^{(1)} = \langle \phi_{nlm_l m_s} | \hat{V} | \phi_{nlm_l m_s} \rangle , \quad (8.251)$$

$$E_{nlm_l m_s} = \epsilon_{nl} - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathcal{H}(m_l + 2m_s) + O(\mathcal{H}^2) . \quad (8.252)$$

Из формулы видно, что два самых верхних и два самых нижних уровня невырождены, остальные уровни двукратновырождены. Вырождение снимается не полностью.

В Таблице 8.1 показано расщепление уровней энергии в эффекте Пашена-Бака для  $l = 1$  и  $l = 2$ .

Таблица 8.1: Расщепление уровней энергии в эффекте Пашена-Бака для  $l = 1$  и  $l = 2$ .

$m_l$	$m_s$	$m_l + 2m_s$	$m_l$	$m_s$	$m_l + 2m_s$
			2	1/2	3
			2	-1/2	1
1	1/2	2	1	1/2	2
1	-1/2	0	1	-1/2	0
0	1/2	1	0	1/2	1
0	-1/2	-1	0	-1/2	-1
-1	1/2	0	-1	1/2	0
-1	-1/2	-2	-1	-1/2	-2
			-2	1/2	-1
			-2	-1/2	-3

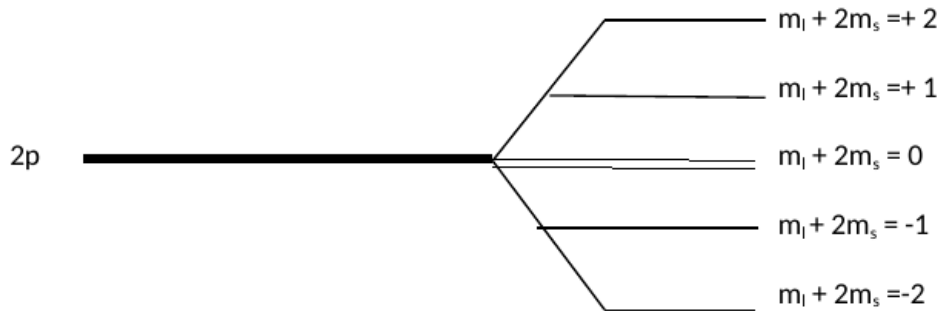


Рис. 8.3: Эффект Пашена-Бака

## 8.7 Эффект Штарка

Эффект Штарка – это расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле. В этом случае выделенное направление задаёт напряжённость электрического поля  $\mathbf{E}$ .

В этом параграфе мы будем пренебрегать спином.

В первой части мы рассмотрим случай уровня энергии вырожденного по угловым квантовым числам (проекциям орбитального момента  $m_l$ ), но невырожденного по орбитальному моменту ( $l$ ). В этом случае эффект Штарка квадратичен по  $\mathbf{E}$ .

Затем, во второй части параграфа, мы рассмотрим частный случай, когда уровни энергии вырождены (квазивырождены) по орбитальному моменту ( $l$ ). Здесь эффект Штарка будет линеен по  $\mathbf{E}$ .

### 8.7.1 Квадратичный эффект Штарка

Рассмотрим электрическое поле с постоянным вектором напряжённости ( $\mathbf{E}$ )

$$\mathbf{E} = -\nabla A_0 \quad \text{– постоянный вектор.} \quad (8.253)$$

Скалярный потенциал электромагнитного поля можно выбрать в виде

$$A_0 = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (8.254)$$

Потенциальная энергия, отвечающая взаимодействию электрона с постоянным электрическим полем имеет вид (см. Ур. (7.218))

$$V = eA_0 = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (8.255)$$

Взаимодействие с внешним электрическим полем ( $\mathbf{E}$ ) будем учитывать по теории

возмущений, рассматривая его как возмущение,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (8.256)$$

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + U(r), \quad (8.257)$$

$$\hat{V} = -e\mathbf{r}\mathbf{E}. \quad (8.258)$$

Также будем считать, что  $U(\mathbf{r}) = U(r)$  описывает центральное поле.

В случае центрального поля собственные функции невозмущённого гамильтониана можно искать в виде (см. Ур. (6.558))

$$\hat{H}_0\phi_{nlm_l} = \epsilon_{nl}\phi_{nlm_l}, \quad (8.259)$$

$$\phi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r}P_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (8.260)$$

$$\langle \phi_{nlm_l} | \phi_{n'l'm'_l} \rangle = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{m_l m'_l}. \quad (8.261)$$

Поправка первого порядка по возмущению к энергии имеет вид (см. Ур. (8.31), (8.79))

$$\Delta E_{nlm_l}^{(1)} = -e\langle \phi_{nlm_l} | \mathbf{r}\mathbf{E} | \phi_{nlm_l} \rangle = 0. \quad (8.262)$$

Заметим, что этот матричный элемент равен нулю. Действительно, представим шаровые функции как функции от единичного вектора  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$

$$\langle \phi_{nlm_l} | \mathbf{r}\mathbf{E} | \phi_{nlm_l} \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi_{nlm_l}^* \mathbf{r}\mathbf{E} \phi_{nlm_l} \quad (8.263)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{r} P_{nl}^*(r) Y_{lm_l}^*(\mathbf{n}) \mathbf{r}\mathbf{E} \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\mathbf{n}). \quad (8.264)$$

Сделаем замену переменных  $\mathbf{r} = -\mathbf{r}'$  (тогда  $\mathbf{n} = -\mathbf{n}'$ ) и воспользуемся тем, что шаровые функции имеют определённую чётность (см. Ур. (6.116)) ( $Y_{lm_l}(-\mathbf{n}') = (-1)^l Y_{lm_l}(\mathbf{n}')$ ),

$$\langle \phi_{nlm_l} | \mathbf{r}\mathbf{E} | \phi_{nlm_l} \rangle = \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{r} P_{nl}^*(r) Y_{lm_l}^*(-\mathbf{n}') (-\mathbf{r}') \mathbf{E} \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(-\mathbf{n}') \quad (8.265)$$

$$= (-1)^{2l+1} \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{r} P_{nl}^*(r) Y_{lm_l}^*(\mathbf{n}') \mathbf{r}' \mathbf{E} \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\mathbf{n}') \quad (8.266)$$

$$= -\langle \phi_{nlm_l} | \mathbf{r}\mathbf{E} | \phi_{nlm_l} \rangle. \quad (8.267)$$

Получаем, что матричный элемент равен нулю.

Направим ось  $z$  по направлению напряжённости электрического поля так, что  $\mathbf{E} = \mathcal{E}\mathbf{e}_z$ . Тогда ненулевые матричные элементы возмущения будут иметь вид

$$\langle \phi_{nlm_l} | z\mathcal{E} | \phi_{n'l'm'_l} \rangle \sim \delta_{l', l\pm 1} \delta_{m'_l m_l}. \quad (8.268)$$



Докажем это утверждение. Действительно, (см. Ур. (6.178))

$$z = r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}(\mathbf{n}), \quad (8.269)$$

$$\hat{l}_z z = 0, \quad (8.270)$$

$$\hat{l}_z \phi_{n'l'm'_l} = m'_l \phi_{n'l'm'_l}, \quad (8.271)$$

$$\hat{l}_z z \phi_{n'l'm'_l} = m'_l z \phi_{n'l'm'_l}. \quad (8.272)$$

В Ур. (8.272) мы использовали правило сложения моментов Ур. (6.460). Получаем, что функция  $z\phi_{n'l'm'_l}$  есть собственная функция эрмитовского оператора  $\hat{l}_z$  с собственным числом  $m'_l$ . Она ортогональна всем функциям  $\phi_{nlm_l}$  с  $m_l \neq m'_l$ .

Функция  $z$  – собственная функция оператора  $\hat{l}^2$

$$\hat{l}^2 z = 2z, \quad (8.273)$$

т.е., она описывает систему с орбитальным моментом  $l = 1$ . По правилам сложения моментов Ур. (6.466) функция  $z\phi_{n'l'm'_l}$  есть линейная комбинация функций с орбитальным моментом  $L$

$$|1 - l'| \leq L \leq 1 + l', \quad (8.274)$$

$$L = l', l' \pm 1. \quad (8.275)$$

С учётом Ур. (8.262) получаем, что ненулевые матричные элементы будут только при

$$L = l' \pm 1. \quad (8.276)$$

Утверждение (8.268) доказали.

Таким образом, мы получаем, что в центральном поле поправка первого порядка по напряжённости электрического поля равна нулю.

Поправка второго порядка уже не равна нулю (см. Ур. (8.63))

$$\Delta E_{nlm_l}^{(2)} = \sum_{(n',l',m'_l) \neq (n,l,m_l)} \frac{|\langle \phi_{n'l'm'_l} | \hat{V} | \phi_{nlm_l} \rangle|^2}{\epsilon_{nl} - \epsilon_{n'l'}} \quad (8.277)$$

$$= e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{n'} \sum_{l'=l \pm 1} \frac{|\langle \phi_{n'l'm'_l} | z | \phi_{nlm_l} \rangle|^2}{\epsilon_{nl} - \epsilon_{n'l'}}. \quad (8.278)$$

Заметим, что в рамках стандартной (невырожденной) теории возмущений

$$E_{nlm_l} = \epsilon_{nl} + \Delta E_{nlm_l}^{(2)} + O(\mathcal{E}^3), \quad (8.279)$$

$$\Delta E_{nlm_l}^{(2)} \sim \mathcal{E}^2. \quad (8.280)$$

Таким образом, эффект Штарка является квадратичным по напряжённости электрического поля.

## 8.7.2 Линейный эффект Штарка

Рассмотрим частный случай, когда уровни энергии вырождены (или квазивырождены) по орбитальному моменту.

Для простоты изложения будем считать, что уровни энергии строго вырождены.

Заметим, что в кулоновском поле ( $U = -\frac{\alpha Z}{r}$ , релятивистские единицы) невозмущённые уровни энергии вырождены по орбитальному моменту ( $l$ ) (см. Ур. (6.595)). В этом случае надо применять вырожденную теорию возмущений. Рассмотрим случай  $2s$  ( $l = 0$ ) и  $2p$  ( $l = 1$ ) электронов. Согласно формуле Бора эти электроны имеют одинаковую энергию

$$\epsilon_{n=2,l,m_l} = \epsilon_{n=2} = -m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{2n^2} = -m_e c^2 \frac{(\alpha Z)^2}{8}, \quad l = 0, 1, m_l = -l, \dots, l \quad (8.281)$$

Мы имеем четыре состояния с одинаковой энергией: ( $l = 0, m_l = 0$ ), ( $l = 1, m_l = 1$ ), ( $l = 1, m_l = 0$ ), ( $l = 1, m_l = -1$ ). На функциях  $\phi_{l=0,m_l=0}$ ,  $\phi_{l=1,m_l=0}$ ,  $\phi_{l=1,m_l=1}$ ,  $\phi_{l=1,m_l=-1}$  матрица  $\tilde{H}_0$  (см. Ур. (8.104)) имеет вид

$$(\tilde{H}_0)_{lm_l, l'm'_l} = \langle lm_l | \hat{H}_0 | l'm'_l \rangle + \langle lm_l | \hat{V} | l'm'_l \rangle \quad (8.282)$$

$$\tilde{H}_0 = \begin{bmatrix} (\tilde{H}_0)_{00,00} & (\tilde{H}_0)_{00,10} & (\tilde{H}_0)_{00,11} & (\tilde{H}_0)_{00,1-1} \\ (\tilde{H}_0)_{10,00} & (\tilde{H}_0)_{10,10} & (\tilde{H}_0)_{10,11} & (\tilde{H}_0)_{10,1-1} \\ (\tilde{H}_0)_{11,00} & (\tilde{H}_0)_{11,10} & (\tilde{H}_0)_{11,11} & (\tilde{H}_0)_{11,1-1} \\ (\tilde{H}_0)_{1-1,00} & (\tilde{H}_0)_{1-1,10} & (\tilde{H}_0)_{1-1,11} & (\tilde{H}_0)_{1-1,1-1} \end{bmatrix} \quad (8.283)$$

$$= \begin{bmatrix} \epsilon_n & -e\mathcal{E}\langle 00|z|10 \rangle & 0 & 0 \\ -e\mathcal{E}\langle 10|z|00 \rangle & \epsilon_n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_n \end{bmatrix} \quad (8.284)$$

$$= \begin{bmatrix} \epsilon_n & -e\mathcal{E}\xi & 0 & 0 \\ -e\mathcal{E}\xi^* & \epsilon_n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_n \end{bmatrix}, \quad (8.285)$$

где

$$\xi = \langle 00|z|10 \rangle = \langle l=0, m_l=0|z|l=1, m_l=0 \rangle. \quad (8.286)$$

Собственные значения этой матрицы находятся из условия, что детерминант следующей матрицы должен равняться нулю (т.е., матрица должна быть вырожденной)

$$\det\{\tilde{H}_0 - EI\} = \det \begin{bmatrix} \epsilon_n - E & -e\mathcal{E}\xi & 0 & 0 \\ -e\mathcal{E}\xi^* & \epsilon_n - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_n - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_n - E \end{bmatrix} \quad (8.287)$$

$$= ((\epsilon_n - E)^2 - e^2\mathcal{E}^2|\xi|^2) (\epsilon_n - E)^2 \quad (8.288)$$

$$= (\epsilon_n - E - e\mathcal{E}|\xi|) (\epsilon_n - E + e\mathcal{E}|\xi|) (\epsilon_n - E)^2 = 0. \quad (8.289)$$

Получаем уровни энергии с учётом взаимодействия с внешним электрическим полем частично расщепляются (по  $l$ )

$$E_{m_l=0} = \epsilon_n + e\mathcal{E}|\xi|, \quad (8.290)$$

$$E_{m_l=0} = \epsilon_n - e\mathcal{E}|\xi|, \quad (8.291)$$

$$E_{l=1, m_l=1} = \epsilon_n, \quad (8.292)$$

$$E_{l=1, m_l=-1} = \epsilon_n. \quad (8.293)$$

В кулоновском поле величина расщепления линейна по полю – линейный эффект Штарка.

При отсутствии вырождения (или квазивырождения) по орбитальному моменту ( $l$ ) расщепление квадратично по полю (см. Ур. (8.280)).

## 8.8 Теория нестационарных возмущений

В этом параграфе мы будем рассматривать изменение состояния квантовой системы за счёт взаимодействия с переменным внешним полем. Взаимодействие с внешним полем будем учитывать по теории возмущений.

Мы будем рассматривать одномерный случай.

В случае возмущения, зависящего от времени, мы не можем говорить о стационарных состояниях системы. Соответственно, мы будем рассматривать (нестационарное) уравнение Шрёдингера следующего вида

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H}(x, t) \psi(x, t), \quad (8.294)$$

$$\hat{H}(x, t) = \hat{H}_0(x) + \hat{V}(x, t). \quad (8.295)$$

Оператор  $\hat{H}_0$  будем рассматривать как невозмущённый гамильтониан. Оператор  $\hat{V}(x, t)$  является возмущением, которое мы будем считать малым.

Мы будем предполагать, что об операторе  $\hat{H}_0$  мы всё знаем. Мы знаем его спектр  $\{\epsilon_i\}$  и собственные функции  $\{\phi_i\}$

$$\hat{H}_0 \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (8.296)$$

$$\langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.297)$$

Для краткости изложения будем предполагать, что весь спектр невозмущённого гамильтониана дискретный. Собственные функции оператора  $\hat{H}_0$  образуют полную систему

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \hat{E}. \quad (8.298)$$

Пусть возмущение “включилось” в нулевой момент времени

$$\hat{V}(x, t) = \begin{cases} 0 & , \quad t < 0 \\ \hat{V}(x, t) & , \quad t \geq 0 \end{cases} . \quad (8.299)$$

Также пусть состояние в нулевой момент времени совпадает с одним из стационарных состояний невозмущённого оператора

$$\psi(x, 0) = \phi_n(x) . \quad (8.300)$$

Будем искать волновую функцию  $\psi(x, t)$  в виде разложения по полному набору функций  $\{\phi_i\}$

$$\psi(x, t) = \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) . \quad (8.301)$$

Из условия ортогональности функций  $\{\phi_i\}$  Ур. (8.297) и условия Ур. (8.300) следует, что

$$\psi(x, 0) = \sum_i a_i(0) \phi_i(x) = \phi_n(x) , \quad (8.302)$$

$$a_i(0) = \delta_{ni} . \quad (8.303)$$

Подставим функцию  $\psi(x, t)$  в виде Ур. (8.301) в уравнение Шрёдингера (8.294)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H}(x, t) \psi(x, t) , \quad (8.304)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) = \hat{H}(x, t) \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) . \quad (8.305)$$

Распишем по отдельности правую и левую часть уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) = i\hbar \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial t} a_i(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) + \sum_i a_i(t) \epsilon_i e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) , \quad (8.306)$$

$$\hat{H} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) = \hat{H}_0 \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) + \hat{V} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) \quad (8.307)$$

$$= \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \epsilon_i \phi_i(x) + \hat{V} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) . \quad (8.308)$$

Заметим, что подчёркнутые члены совпадают. Сократив их, получаем уравнение

$$i\hbar \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial t} a_i(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) = \hat{V} \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \phi_i(x) . \quad (8.309)$$

Рассмотрим скалярное произведение этого уравнения с бра-вектором  $\langle \phi_k |$

$$i\hbar \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial t} a_i(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \langle \phi_k | \phi_i \rangle = \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \langle \phi_k | \hat{V} | \phi_i \rangle. \quad (8.310)$$

С учётом Ур. (8.297) получаем

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} a_k(t) \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_k t} = \sum_i a_i(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \langle \phi_k | \hat{V} | \phi_i \rangle, \quad (8.311)$$

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} a_k(t) \right) = \sum_i a_i(t) e^{\frac{i}{\hbar} (\epsilon_k - \epsilon_i) t} \langle \phi_k | \hat{V} | \phi_i \rangle. \quad (8.312)$$

Введём частоту перехода

$$\omega_{ki} = \frac{1}{\hbar} (\epsilon_k - \epsilon_i) \quad (8.313)$$

и следующее обозначение для матричных элементов

$$V_{ki}(t) = \langle \phi_k | \hat{V}(t) | \phi_i \rangle. \quad (8.314)$$

Рассмотрим частный случай возмущения

$$\langle \phi_i | \hat{V} | \phi_i \rangle = 0, \quad (8.315)$$

для которого диагональные матричные элементы равны нулю.

Получаем уравнение (см. Ур. (8.303))

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} a_k(t) \right) = \sum_{i \neq k} a_i(t) e^{i\omega_{ki} t} V_{ki}(t), \quad (8.316)$$

$$a_k(0) = \delta_{nk}. \quad (8.317)$$

Будем искать коэффициенты  $a_k(t)$  по теории возмущений, считая матричные элементы возмущения  $V_{ki}(t)$  малыми

$$a_k(t) = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}(t) + O(V). \quad (8.318)$$

В нулевом порядке по возмущению коэффициенты имеют вид

$$a_k^{(0)} = \delta_{nk}, \quad (8.319)$$

они не зависят от времени. Соответственно, мы можем написать

$$a_k^{(1)}(0) = 0, \quad a_k^{(l)}(0) = 0, \quad l \geq 2. \quad (8.320)$$

Подставим разложение (8.318) в Ур. (8.316) и ограничимся членами нулевого и первого порядка малости по  $V$

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( a_k^{(0)} + a_k^{(1)}(t) \right) \right) = \sum_{i \neq k} \left( a_i^{(0)} + a_i^{(1)}(t) \right) e^{i\omega_{ki}t} V_{ki}(t), \quad (8.321)$$

$$a_k(0) = \delta_{nk}. \quad (8.322)$$

Заметим, что член  $a_k^{(1)}(t)V_{ki}(t)$  надо опустить, так как имеет второй порядок малости. Получаем уравнение

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_k^{(1)}(t) = \sum_{i \neq k} \left( a_i^{(0)} \right) e^{i\omega_{ki}t} V_{ki}(t) = e^{i\omega_{kn}t} V_{kn}(t), \quad (8.323)$$

$$a_k(0) = \delta_{nk}. \quad (8.324)$$

Проинтегрировав Ур. (8.323) с учётом Ур. (8.320), получаем выражения для коэффициентов  $a_k(t)$

$$a_k^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t'), \quad (8.325)$$

$$a_k^{(0)} = \delta_{kn}. \quad (8.326)$$

Мы получили, что волновая функция  $\psi_n(x, t)$  состояния, которое до включения возмущения описывалось невозмущённой функцией  $\phi_n$  (см. Ур. (8.300)), может быть представлена в виде ряда нестационарной теории возмущений

$$\psi_n(x, t) = \sum_k a_{kn}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_k t} \phi_k(x), \quad (8.327)$$

$$a_{kn}(t) = a_{kn}^{(0)} + a_{kn}^{(1)}(t) + O(V^2), \quad (8.328)$$

$$a_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}, \quad (8.329)$$

$$a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t'), \quad (8.330)$$

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x), \quad t \leq 0. \quad (8.331)$$

Физический смысл коэффициентов  $a_{kn}$  есть то, что  $|a_{kn}(t)|^2$  – это вероятность найти систему, описываемую функцией  $\psi_n(x, t)$ , в состоянии  $\phi_k$  в момент времени  $t$ . Соответственно, эта вероятность для  $k \neq n$  с точностью до первых поправок по возмущению  $V$  имеет вид

$$W_{n \rightarrow k}(t) = |a_{kn}(t)|^2 = \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \right|^2. \quad (8.332)$$

Заметим, что использованная теория возмущений имеет смысл только до того момента времени, пока вероятности меньше единицы:  $W_{n \rightarrow k}(t) < 1$ .

## 8.9 Квантовые переходы под действием гармонического во времени возмущения

Мы рассматриваем решение уравнение Шрёдингера с потенциалом, зависящим от времени,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) = \hat{H} \psi_n(x, t) \quad (8.333)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (8.334)$$

Считаем, что о невозмущённом гамильтониане мы всё знаем

$$\hat{H}_0 \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (8.335)$$

$$\langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.336)$$

В предыдущем параграфе мы получили, что при включении в момент времени  $t = 0$  возмущения волновая функция состояния  $\phi_n$  (см. Ур. (8.300)), эволюционирует следующим образом

$$\psi_n(x, t) = \sum_k a_{kn}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_k t} \phi_k(x), \quad (8.337)$$

$$a_{kn}(t) = a_{kn}^{(0)} + a_{kn}^{(1)}(t) + O(V^2), \quad (8.338)$$

$$a_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}, \quad (8.339)$$

$$a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t'), \quad (8.340)$$

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x), \quad t \leq 0, \quad (8.341)$$

где

$$V_{kn}(t) = \langle \phi_k | \hat{V}(t) | \phi_n \rangle. \quad (8.342)$$

Квадрат модуля коэффициентов разложения ( $a_{kn}(t)$ ) имеет смысл вероятности найти систему в состоянии  $\phi_k$  в момент времени  $t$

$$W_{n \rightarrow k}(t) = |a_{kn}(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \right|^2. \quad (8.343)$$

Рассмотрим возмущение следующего вида

$$\hat{V}(x, t) = \hat{F}(x) e^{i\omega t} + \hat{F}^+(x) e^{-i\omega t}. \quad (8.344)$$

Оператор  $\hat{V}(x, t)$  эрмитовский

$$\hat{V}^+(x, t) = \hat{V}(x, t). \quad (8.345)$$

Матричные элементы оператора  $\hat{V}(x, t)$  имеют вид

$$\hat{V}_{kn}(t) = \langle \phi_k | \left( \hat{F}(x) e^{i\omega t} + \hat{F}^+(x) e^{-i\omega t} \right) | \phi_n \rangle e^{i\omega t} \quad (8.346)$$

$$= \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle e^{i\omega t} + \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle e^{-i\omega t}. \quad (8.347)$$

Амплитуда перехода  $n \rightarrow k$  в первом порядке нестационарной теории возмущений равна (нулевой порядок равен нулю)

$$a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t) \quad (8.348)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle e^{i\omega t'} + \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle e^{-i\omega t'} \right) \quad (8.349)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{kn} + \omega)t'} + \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{kn} - \omega)t'} \quad (8.350)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \frac{1}{i(\omega_{kn} + \omega)} (e^{i(\omega_{kn} + \omega)t} - 1) \quad (8.351)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \frac{1}{i(\omega_{kn} - \omega)} (e^{i(\omega_{kn} - \omega)t} - 1) \quad (8.352)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \frac{1}{i(\omega_{kn} + \omega)} \left( e^{i\frac{\omega_{kn} + \omega}{2}t} - e^{-i\frac{\omega_{kn} + \omega}{2}t} \right) e^{i\frac{\omega_{kn} + \omega}{2}t} \quad (8.353)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \frac{1}{i(\omega_{kn} - \omega)} \left( e^{i\frac{\omega_{kn} - \omega}{2}t} - e^{-i\frac{\omega_{kn} - \omega}{2}t} \right) e^{i\frac{\omega_{kn} - \omega}{2}t} \quad (8.354)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \frac{2}{(\omega_{kn} + \omega)} \sin \left( \frac{\omega_{kn} + \omega}{2} t \right) e^{i\frac{\omega_{kn} + \omega}{2} t} \quad (8.355)$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \frac{2}{(\omega_{kn} - \omega)} \sin \left( \frac{\omega_{kn} - \omega}{2} t \right) e^{i\frac{\omega_{kn} - \omega}{2} t}. \quad (8.356)$$



Вероятность перехода имеет вид

$$W_{n \rightarrow k} = \left| a_{kn}^{(1)}(t) \right|^2 \quad (8.357)$$

$$= \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{4}{\hbar^2 (\omega_{kn} + \omega)^2} \sin^2 \left( \frac{\omega_{kn} + \omega}{2} t \right) \quad (8.358)$$

$$+ \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{4}{\hbar^2 (\omega_{kn} - \omega)^2} \sin^2 \left( \frac{\omega_{kn} - \omega}{2} t \right) \quad (8.359)$$

$$+ \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle^* \frac{4}{\hbar^2 (\omega_{kn} + \omega)(\omega_{kn} - \omega)} \quad (8.360)$$

$$\times \sin \left( \frac{\omega_{kn} + \omega}{2} t \right) \sin \left( \frac{\omega_{kn} - \omega}{2} t \right) e^{i\omega t} \quad (8.361)$$

$$+ \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle^* \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \frac{4}{\hbar^2 (\omega_{kn} + \omega)(\omega_{kn} - \omega)} \quad (8.362)$$

$$\times \sin \left( \frac{\omega_{kn} + \omega}{2} t \right) \sin \left( \frac{\omega_{kn} - \omega}{2} t \right) e^{-i\omega t}. \quad (8.363)$$

Введём две функции

$$F_t(x) = \frac{\sin^2 \left( \frac{xt}{2} \right)}{\pi \frac{x^2 t}{2}}, \quad (8.364)$$

$$\Phi_t(x) = \frac{\sin \left( \frac{xt}{2} \right)}{\pi x}. \quad (8.365)$$

Рассмотрим некоторые свойства этих функций

$$F_t(0) = \frac{t}{2\pi}, \quad (8.366)$$

$$\Phi_t(0) = \frac{t}{2\pi}, \quad (8.367)$$

$$F_t(t) \propto \frac{1}{t}, \quad t \rightarrow \infty, \quad \text{если } x \neq 0. \quad (8.368)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx F_t(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 \left( \frac{xt}{2} \right)}{\frac{x^2 t}{2}} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d \left( \frac{xt}{2} \right) \frac{\sin^2 \left( \frac{xt}{2} \right)}{\left( \frac{xt}{2} \right)^2} \quad (8.369)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\sin^2 y}{y^2} = 1, \quad (8.370)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F_t(x) = \delta(x). \quad (8.371)$$

Построение  $\delta$ -образных последовательностей обсуждалась в параграфе 2.8.4 (см. Ур. (2.248)).

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_t(x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin\left(\frac{xt}{2}\right)}{x} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\left(\frac{xt}{2}\right) \frac{\sin\left(\frac{xt}{2}\right)}{\frac{xt}{2}} \quad (8.372)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\sin y}{y} = 1, \quad (8.373)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_t(x) = \delta(x). \quad (8.374)$$

Такая  $\delta$ -функция обсуждалась в параграфе 2.8.3. Заметим, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \Phi_t(\omega_{kn} + \omega) \Phi_t(\omega_{kn} - \omega) = 0, \quad \text{если } \omega_{kn} \neq 0. \quad (8.375)$$

Действительно, даже при  $\omega = \omega_{kn} \neq 0$  мы имеем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \Phi_t(\omega_{kn} + \omega) \Phi_t(\omega_{kn} - \omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \frac{\sin\left(\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right)}{\pi(\omega_{kn} + \omega)} \frac{\sin\left(\frac{(\omega_{kn} - \omega)t}{2}\right)}{\pi(\omega_{kn} - \omega)} \quad (8.376)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \frac{\sin\left(\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right)}{\pi(\omega_{kn} + \omega)} \frac{t}{2\pi} \quad (8.377)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin\left(\frac{(\omega_{kn} + \omega)t}{2}\right)}{\pi(\omega_{kn} + \omega)} \quad (8.378)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \delta(\omega_{kn} + \omega) = 0. \quad (8.379)$$

Вероятность перехода можно записать как

$$W_{n \rightarrow k} = \left| a_{kn}^{(1)}(t) \right|^2 \quad (8.380)$$

$$= \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2} t F_t(\omega_{kn} + \omega) \quad (8.381)$$

$$+ \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2} t F_t(\omega_{kn} - \omega) \quad (8.382)$$

$$+ \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle^* \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \Phi_t(\omega_{kn} + \omega) \Phi_t(\omega_{kn} - \omega) e^{i\omega t} \quad (8.383)$$

$$+ \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle^* \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \Phi_t(\omega_{kn} + \omega) \Phi_t(\omega_{kn} - \omega) e^{-i\omega t}. \quad (8.384)$$

Рассмотрим случай, когда частота, с которой поле меняется со временем ( $\omega$ ) близка к  $|\omega_{kn}|$

$$\omega \approx |\omega_{kn}|. \quad (8.385)$$

В этом случае членами (8.383), (8.384) можно пренебречь.

$$W_{n \rightarrow k}(t) \approx \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2} t F_t(\omega_{kn} + \omega) \quad (8.386)$$

$$+ \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2} t F_t(\omega_{kn} - \omega). \quad (8.387)$$

Замечание: мы рассматриваем случай, когда возмущение мало и, соответственно, вероятности переходов  $W_{n \rightarrow k}$  малы, то есть возмущение настолько слабо, что скорее всего система останется в состоянии  $\phi_n$ . Мы предполагаем, что вероятность переходов настолько мала, что сделав переход  $\phi_n \rightarrow \phi_k$  система останется в состоянии  $\phi_k$ . Вероятность совершить ещё один переход (то есть к моменту времени  $t$  совершить уже два перехода  $n \rightarrow k \rightarrow k'$ ) пренебрежимо мала. При этом мы должны, конечно же, считать, что время  $t$  достаточно мало. Чтобы описывать два и более переходов необходимо учитывать следующие порядки теории возмущений.

Из формулы (8.386) видно, что вероятность найти систему в состоянии  $\phi_k$  пропорционально:

1. квадрату модуля матричного элемента возмущения  $\left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2$  или  $\left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2$ . Чем сильнее возмущение, тем больше вероятность совершить переход.
2. времени  $t$ . Чем дольше длится возмущение, тем больше вероятность совершить переход.
3. функции  $F_t$ . Чем ближе частота  $\omega$  к частоте перехода  $\omega_{kn}$  (см. Ур (8.313)), тем больше вероятность совершить переход. Рассмотрим этот пункт подробнее.

Физический интерес представляет вероятность перехода в единицу времени (которую часто тоже называют вероятностью)

$$P_{n \rightarrow k}(t) = \frac{1}{t} W_{kn}(t) = \frac{1}{t} \left| a_{kn}^{(1)}(t) \right|^2 \quad (8.388)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 F_t(\omega_{kn} + \omega) + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 F_t(\omega_{kn} - \omega) \quad (8.389)$$

$$+ \text{Re} \left\{ \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle^* \frac{8\pi^2}{\hbar^2 t} \Phi_t(\omega_{kn} + \omega) \Phi_t(\omega_{kn} - \omega) e^{i\omega t} \right\}. \quad (8.390)$$

Опять пренебрегая последним членом (с учётом (8.385), (8.375)) получаем

$$P_{n \rightarrow k}(t) = \frac{1}{t} W_{kn}(t) = \frac{1}{t} \left| a_{kn}^{(1)}(t) \right|^2 \quad (8.391)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 F_t(\omega_{kn} + \omega) + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 F_t(\omega_{kn} - \omega). \quad (8.392)$$

Рассмотрим как выглядит функция  $F_t(x)$  (см. Рис. 8.4)

$$F_t(x) = \frac{\sin^2\left(\frac{xt}{2}\right)}{\pi \frac{x^2 t}{2}}. \quad (8.393)$$

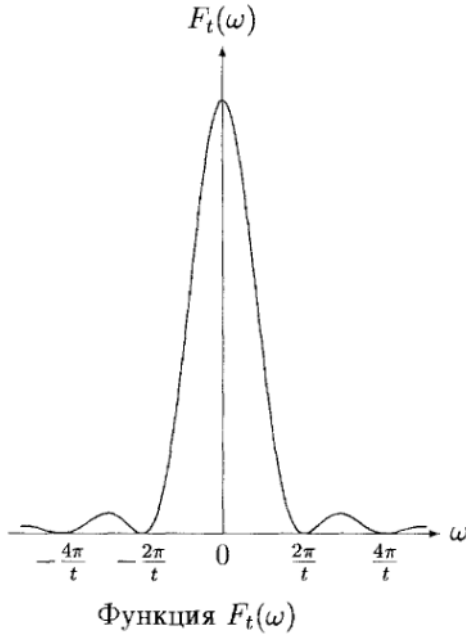


Рис. 8.4:

Давайте рассмотрим этот процесс как способ определения частоты перехода  $\omega_{kn}$ . Мы видим, что за время измерения  $t$  (или лучше  $\Delta t = t$ ) мы сможем определить резонанс с точностью

$$\Delta\omega = |\omega_{kn} - \omega| > \frac{2\pi}{t} = \frac{2\pi}{\Delta t}, \quad (8.394)$$

$$\Delta\epsilon = |\epsilon_k - \epsilon_n - \hbar\omega| > \frac{2\pi\hbar}{t} = \frac{2\pi\hbar}{\Delta t}. \quad (8.395)$$

Получаем, что за время измерения  $\Delta t$  (или, что то же самое,  $t$ ) мы можем измерить разность уровней энергии  $\epsilon_k - \epsilon_n$  с точностью, определяемой неравенством

$$\Delta\epsilon\Delta t > 2\pi\hbar, \quad (8.396)$$

Обычно это условие записывают в виде

$$\Delta\epsilon\Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (8.397)$$

Это неравенство называют соотношением неопределённости для энергии и времени. Это соотношение надо сравнить с соотношением неопределённости для импульса и координаты (см. Ур. (3.219))

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (8.398)$$

Соотношение неопределённости для энергии и времени (8.397) очень важно. Заметим, что, если разность между уровнями  $|\epsilon_n - \epsilon_k|$  мала, то  $\Delta\epsilon$  тоже мало. Поэтому соотношение неопределённости для энергии и времени показывает, что время, необходимое на то, чтобы вероятность перехода между уровнями энергии  $\epsilon_n$  и  $\epsilon_k$  стала заметно отлична от нуля, определяется как

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta\epsilon}. \quad (8.399)$$

То есть переходы между близкими уровнями происходят реже (с меньшей вероятностью), чем между дальними.

С другой стороны, соотношение неопределённости для энергии и времени показывает, что, если возмущение длилось время  $\Delta t$ , то за это время возможны только переходы

$$\Delta\epsilon \approx |\epsilon_n - \epsilon_k| \geq \frac{\hbar}{2\Delta t}. \quad (8.400)$$

Замечание: считается, что квантовые переходы происходят мгновенно. То есть в единицу времени происходит ограниченное количество мгновенных квантовых переходов.

Рассмотрим процесс рождения электрон-позитронной пары. Для этого процесса необходима энергия  $2m_e c^2$ . Действительно, позитрон – это дырка в отрицательном электронном спектре уравнения Дирака (с энергией меньше  $-m_e c^2$ ). Электрон непрерывного спектра имеет энергию больше  $m_e c^2$ . Для возбуждения электрона, изначально с энергией  $\epsilon_i < -m_e c^2$ , в состояние с энергией  $\epsilon_f > m_e c^2$  нужна энергия больше  $\epsilon_f - \epsilon_i > 2m_e c^2$ . В результате этого перехода образуются две частицы: дырка в отрицательном электронном спектре (позитрон) и электрон в положительном непрерывном спектре. Время, необходимое на такой процесс, можно оценить как

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{2\Delta\epsilon} = \frac{\hbar}{4m_e c^2} \approx \frac{6.6 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}}{4 \cdot 0.511 \cdot 10^6 \text{ eV}} \approx 0.3 \cdot 10^{-21} \text{ s}. \quad (8.401)$$

То есть для рождения электрон-позитронной пары необходимо возмущение, которое будет длиться более  $10^{-21}$  s. Помимо этого, возмущение должно быть достаточно сильным, чтоб передать за это время необходимую энергию.

Рассмотрим формально предел  $t \rightarrow \infty$ , с учётом Ур. (8.371), (8.375), мы получаем из Ур. (8.390)

$$P_{n \rightarrow k} = \lim_{t \rightarrow \infty} P_{kn}(t) \quad (8.402)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\omega_{kn} + \omega) + \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\omega_{kn} - \omega) \quad (8.403)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{kn} + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{kn} - \hbar\omega). \quad (8.404)$$

С учётом определения (8.313)

$$\omega_{kn} = \frac{1}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_n) \quad (8.405)$$

вероятность перехода в единицу времени запишется как

$$P_{n \rightarrow k} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_k + \hbar\omega - \epsilon_n) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_k | \hat{F}^+ | \phi_n \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_k - \epsilon_n - \hbar\omega). \quad (8.406)$$

Выражения в аргументах  $\delta$ -функциях реализуют закон сохранения энергии. Здесь  $\omega > 0$ . Первый член этой формулы отвечает распаду состояния  $\phi_n$  в состояние с более низкой энергией  $\phi_k$ :  $\epsilon_n > \epsilon_k$ . Второй член этой формулы отвечает возбуждению состояния  $\phi_n$  в состояние с более высокой энергией  $\phi_k$ :  $\epsilon_n < \epsilon_k$ .

Замечание: в нашей постановке задачи начальное состояние  $\phi_n$  фиксировано, соответственно, фиксирована его энергия ( $\epsilon_n$ ). Частота, с которой изменяется внешнее поле во времени ( $\omega$ ), тоже фиксирована. Конечное состояние можно рассматривать как произвольное, однако, даже в этом случае, его энергия может принимать только определённые дискретные значения  $\epsilon_k \in \{\epsilon_i\}$  из спектра невозмущённого гамильтониана. Таким образом, мы получим ненулевые вероятности перехода в единицу времени ( $P_{n \rightarrow k}$ ) только для переходов в состояния с энергией  $\epsilon_k = \epsilon_n \pm \omega$ , если они существуют.

Также надо обратить внимание, что при  $\omega = |\omega_{kn}|$  вероятность становится бесконечной ( $\delta$ -функция в нуле). Это связано с пределом  $t \rightarrow \infty$ .

Однако, эти выражения для вероятностей могут иметь физический смысл. Мы рассмотрели случай когерентного возбуждения, у которого частота  $\omega$  имеет определённое значение. Реальные возмущения имеют некоторое распределение по частоте  $\omega$ . Если мы проинтегрируем по частоте  $\omega$  полученное выражение для вероятностей в единицу времени, то  $\delta$ -функции уйдут.

Разность уровней энергии имеет неопределённость как за счёт конечности времени измерения  $t$ , так и за счёт неопределённости частоты возмущения  $\omega$ . Если размазанность возмущения по  $\omega$  велика, мы сможем применять формулу Ур. (8.406). Работать с  $\delta$ -функциями значительно удобнее, чем с функциями  $F_t$ .

За физически прозрачное содержание и исключительно широкую сферу применения формулу Ур. (8.406) называют “золотым правилом Ферми”.

Если мы положим  $\hat{F}^+ = \hat{F}$ , что обычно имеет место, мы получим важное следствие Ур. (8.406) – принцип детального баланса, утверждающий, что вероятность квантового перехода  $n \rightarrow k$  равна вероятности обратного перехода  $k \rightarrow n$ .

## 8.10 Квантовые переходы под влиянием возмущения, действующего в течение конечного времени

Мы рассматриваем решение уравнение Шрёдингера с потенциалом, зависящим от времени,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) = \hat{H} \psi_n(x, t) \quad (8.407)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(x, t). \quad (8.408)$$

Считаем, что о невозмущённом гамильтониане мы всё знаем

$$\hat{H}_0 \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (8.409)$$

$$\langle \phi_i | \phi_{i'} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.410)$$

Рассмотрим возмущение, действующее малый интервал времени

$$\hat{V}(x, t) = \begin{cases} 0 & , \quad t < 0 \\ \hat{V}(x, t) & , \quad 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & , \quad t > \tau \end{cases} . \quad (8.411)$$

Предполагаем, что  $\tau$  мало.

Будем считать, что до включения возмущения, система находилась в стационарном состоянии  $\phi_n$ .

В параграфе 8.8 мы получили, что волновая функция  $\psi_n(x, t)$  состояния, которое до включения возмущения описывалось невозмущённой функцией  $\phi_n$  (см. Ур. (8.300)), может быть представлена в виде ряда нестационарной теории возмущений

$$\psi_n(x, t) = \sum_k a_{kn}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_k t} \phi_k(x), \quad (8.412)$$

$$a_{kn}(t) = a_{kn}^{(0)} + a_{kn}^{(1)}(t) + O(V^2), \quad (8.413)$$

$$a_{kn}^{(0)} = \delta_{kn}, \quad (8.414)$$

$$a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t'), \quad (8.415)$$

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t} \phi_n(x), \quad t \leq 0, \quad (8.416)$$

$$\omega_{kn} = \frac{\epsilon_k - \epsilon_n}{\hbar}. \quad (8.417)$$

Физический смысл коэффициентов  $a_{kn}$  есть то, что  $|a_{kn}(t)|^2$  – это вероятность найти систему, описываемую функцией  $\psi_n(x, t)$ , в состоянии  $\phi_k$  в момент времени  $t$ . Соответственно, эта вероятность для  $k \neq n$  с точностью до первых поправок по возмущению  $V$  имеет вид

$$W_{n \rightarrow k}(t) = |a_{kn}(t)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \right|^2. \quad (8.418)$$

Заметим, что использованная теория возмущений имеет смысл только до того момента времени, пока вероятности меньше единицы:  $W_{n \rightarrow k}(t) < 1$ .

Нас будут интересовать вероятности при  $t \rightarrow \infty$ . В этом случае Ур. (8.418) примет вид

$$W_{n \rightarrow k}(\infty) = |a_{kn}(\infty)|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_0^\tau dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \right|^2. \quad (8.419)$$

Если возмущение  $\hat{V}$  мало, или, если оно действует в течение короткого момента времени, то интеграл в Ур. (8.419) будет мал и мы сможем применять нестационарную теорию возмущений.

Рассмотрим теперь случай, когда возмущение включается в нулевой момент времени и продолжает затем действовать бесконечно долго, стремясь к постоянному оператору  $\hat{V}$  при  $t \rightarrow \infty$

$$\hat{V}(x, t) = \begin{cases} 0 & , \quad t \leq 0 \\ \hat{V}(x, t) & , \quad t > 0 \end{cases}, \quad (8.420)$$

где

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{V}(x, t) = \hat{V}(x) \neq 0. \quad (8.421)$$

Так как оператор  $\hat{V}(x)$  не зависит от времени, мы можем рассмотреть стационарные состояния гамильтониана

$$\left( \hat{H}_0 + \hat{V}(x) \right) \tilde{\phi}_i(x) = \tilde{\epsilon}_i \tilde{\phi}_i(x), \quad (8.422)$$

$$\langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_{i'} \rangle = \delta_{ii'}. \quad (8.423)$$

В этом случае формула (8.330) оказывается неприменимой, так как стоящий там интеграл по времени является неопределённым. Тем не менее, эта формула имеет ясный



физический смысл. Действительно, рассмотрим

$$a_{kn}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{i\omega_{kn}} \int_0^t dt' \left( \frac{\partial}{\partial t'} e^{i\omega_{kn}t'} \right) V_{kn}(t') \quad (8.424)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{i\omega_{kn}} e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \Big|_0^t - \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{i\omega_{kn}} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \quad (8.425)$$

$$= -\frac{1}{\hbar\omega_{kn}} e^{i\omega_{kn}t} V_{kn}(t) + \frac{1}{\hbar\omega_{kn}} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \quad (8.426)$$

$$= \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_n)t} V_{kn}(t)}{\epsilon_n - \epsilon_k} + \frac{1}{\hbar\omega_{kn}} \int_0^t dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right). \quad (8.427)$$

Заметим, что первый член в (8.427) совпадает с поправкой к волновой функции, учитывающей постоянное возмущение  $\hat{V}(x)$  (см. Ур. (8.53), (8.54)). Присутствие множителя  $e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_k - \epsilon_n)t}$  является следствием того, что функция  $\psi_n(x, t)$  раскладывается по базису  $\{e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t} \phi_k(x)\}$  (см. Ур. (8.412)), а не по базису  $\{\phi_k(x)\}$ , как в Ур. (8.54). Поэтому первый член определяет поправку к функции  $\psi_n(t < 0) = \phi_n e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t}$  за счёт постоянного возмущения  $\hat{V}(x)$ .

Вероятность перехода определяется вторым членом при  $t \rightarrow \infty$

$$W_{n \rightarrow k} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \left| \int_0^\infty dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \right|^2. \quad (8.428)$$

Интеграл в этой формуле должен сходиться и может быть мал, так как в виду Ур. (8.421)

$$\frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \rightarrow 0, \quad t' \rightarrow \infty. \quad (8.429)$$

Важным случаем является постановка задачи, когда переход осуществляется из состояния дискретного спектра в состояние непрерывного спектра. Полученные формулы остаются верны и в случае, когда  $\tilde{\phi}_k$  описывает состояние непрерывного спектра. Однако в этом случае физический смысл имеет вероятность перехода в состояния непрерывного спектра в интервале энергий  $[\epsilon_k, \epsilon_k + d\epsilon_k]$

$$dW_{n \rightarrow k} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\infty dt' e^{i\omega_{kn}t'} V_{kn}(t') \right|^2 d\epsilon_k. \quad (8.430)$$

Нормировка функций непрерывного спектра определяется условием

$$\int d\epsilon_k \langle \phi_{\epsilon_k} | \phi_{\epsilon_{k'}} \rangle = 1. \quad (8.431)$$

Часто рассматривают переход в состояния с импульсом в определённом интервале или какой-то другой физической величины. При этом условие нормировки будет меняться, соответственно.

Рассмотрим медленное включение возмущения. Если возмущение  $\hat{V}(x, t)$  мало меняется за промежутки времени  $\sim 1/\omega_{kn}$ , то значение интеграла в Ур. (8.428) и (8.430) будет мало. В пределе бесконечно медленного включения возмущения вероятность переходов с изменением энергии (с ненулевой частотой  $\omega_{kn}$ ) стремится к нулю. Таким образом, при достаточно медленном (адиабатическом) включении возмущения система, находившаяся в некотором невырожденном стационарном состоянии, будет оставаться в том же состоянии.

Рассмотрим быстрое включение возмущения.

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{V}(x, t) = \begin{cases} 0 & , & t \leq 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \hat{V}(x, t) & , & 0 < t \leq \tau \\ 0 & , & t > \tau \end{cases} . \quad (8.432)$$

Предполагаем, что  $\tau$  мало.

В случае внезапного включения возмущения производная  $\frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t')$  в момент включения становится очень большой. Тогда мы можем вынести медленно меняющийся множитель  $e^{i\omega_{kn}t'}$  ( $t' = 0$ ) на интервале времени, за который происходит включение,

$$W_{n \rightarrow k} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \left| \int_0^\infty dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \right|^2 \quad (8.433)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \left| \int_0^\tau dt' e^{i\omega_{kn}t'} \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \right|^2 \quad (8.434)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \left| e^{i\omega_{kn}\tau} \int_0^\tau dt' \left( \frac{\partial}{\partial t'} V_{kn}(t') \right) \right|^2 \quad (8.435)$$

$$= \frac{|V_{kn}|^2}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} . \quad (8.436)$$

Рассмотрим вероятности перехода под влиянием внезапно включившегося возмущения с другой точки зрения. Пусть до включения возмущения система описывалась функцией  $\phi_n$

$$\hat{H}_0 \phi_n = \epsilon_n \phi_n. \quad (8.437)$$

Пусть время включения возмущения очень мало  $\tau \ll 1/\omega_{kn}$ . Тогда за время  $\tau$  волновая функция  $\phi_n$  не успевает измениться. Однако гамильтониан системы уже успел измениться

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(x). \quad (8.438)$$

В новом гамильтониане состояние  $\phi_n$  уже не является стационарным. Вероятность найти систему в стационарном состоянии  $\tilde{\phi}_k$  (см. Ур. (8.422)) есть

$$W_{n \rightarrow k} = \left| \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle \right|^2 \quad (8.439)$$

Покажем, что при достаточно малом возмущении эта формула переходит в Ур. (8.436).

Рассмотрим следующие равенства

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle, \quad (8.440)$$

$$\langle \tilde{\phi}_k | \hat{H}_0 | \phi_n \rangle = \epsilon_n \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle \quad (8.441)$$

и

$$\langle \tilde{\phi}_k | \hat{H} = \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\epsilon}_k, \quad (8.442)$$

$$\langle \tilde{\phi}_k | \hat{H} | \phi_n \rangle = \tilde{\epsilon}_k \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle, \quad (8.443)$$

$$\langle \tilde{\phi}_k | \hat{H}_0 | \phi_n \rangle + \langle \tilde{\phi}_k | \hat{V} | \phi_n \rangle = \tilde{\epsilon}_k \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle. \quad (8.444)$$

Вычтем равенства (8.441) и (8.444)

$$\langle \tilde{\phi}_k | \hat{V} | \phi_n \rangle = (\tilde{\epsilon}_k - \epsilon_n) \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle. \quad (8.445)$$

Воспользуемся малостью возмущения. С точностью до поправок порядка  $V^2$  мы можем записать

$$\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle = (\epsilon_k - \epsilon_n) \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle + O(V^2). \quad (8.446)$$

$$\langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle \approx \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_n} = \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\hbar \omega_{kn}}. \quad (8.447)$$

Получаем следующее выражение для вероятности перехода

$$W_{n \rightarrow k} = \left| \langle \tilde{\phi}_k | \phi_n \rangle \right|^2 = \frac{|\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{kn}^2}. \quad (8.448)$$

Оно совпадает с Ур. (8.436).

## 8.11 Примеры внезапного включения возмущения: толчок ядра атома

Рассмотрим пару процессов, представленных в [1] §41.

Ядро атома, находящегося в основном состоянии, испытывает внезапный толчок, в результате которого оно приобретает скорость  $v$ , длительность толчка  $\tau$  предполагается малой как по сравнению с электронными периодами, так и по сравнению с  $a/v$ , где  $a$  – атомные размеры. Определить вероятность возбуждения атома под влиянием такого “встряхивания”.

Переходим к системе отсчёта  $O'$ , движущейся вместе с ядром после удара. В силу условия  $\tau \ll a/v$  ядро можно считать практически не сместившимся за время удара, так что координаты электронов в системе  $O'$  и в исходной системе  $O$  непосредственно после возмущения совпадают. Начальная волновая функция в системе  $O'$  есть

$$\tilde{\phi}_0 = \phi_0 \exp\left(-i\mathbf{q} \sum_{\alpha=1}^Z \mathbf{r}_\alpha\right), \quad \mathbf{q} = \frac{m_e \mathbf{v}}{\hbar}, \quad (8.449)$$

где  $\phi_0$  – волновая функция основного состояния при неподвижном ядре, а суммирование в экспоненте производится по всем  $Z$  электронам в атоме. Искомая вероятность перехода в  $k$ -е состояние определяется теперь, согласно Ур. (8.439), формулой

$$W_{0 \rightarrow k} = \left| \langle \tilde{\phi}_k | \phi_0 \rangle \right|^2 = \left| \langle \phi_k | \exp\left(-i\mathbf{q} \sum_{\alpha=1}^Z \mathbf{r}_\alpha\right) | \phi_0 \rangle \right|^2. \quad (8.450)$$

В частности, если  $qa \ll 1$ , то, разлагая экспоненциальный множитель под знаком интеграла и замечая, что интеграл  $\langle \phi_k | \phi_0 \rangle = 0$ , получим

$$W_{0 \rightarrow k} = \left| \langle \tilde{\phi}_k | \phi_0 \rangle \right|^2 = \left| \langle \phi_k | \mathbf{q} \sum_{\alpha=1}^Z \mathbf{r}_\alpha | \phi_0 \rangle \right|^2. \quad (8.451)$$

Определим теперь полную вероятность возбуждения и ионизации атома водорода при внезапном “встряхивании”.

Искомую вероятность можно вычислить как разность

$$1 - W_{0 \rightarrow 0} = 1 - \left| \int d^3\mathbf{r} \phi_0^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right|^2, \quad (8.452)$$

где  $W_{0 \rightarrow 0}$  – вероятность атому остаться в основном состоянии. Волновая функция основного состояния имеет вид

$$\phi(\mathbf{r}) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}, \quad (8.453)$$

где  $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  – боровский радиус.

Вычислим интеграл

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_0^2 e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} \varphi e^{-2r/a_0} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (8.454)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-2r/a_0} e^{-iqr \cos \theta} \quad (8.455)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_0} \int_{-1}^1 d \cos \theta e^{-iqr \cos \theta} \quad (8.456)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_0} \frac{1}{(-iqr)} (e^{-iqr} - e^{iqr}) \quad (8.457)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \frac{1}{(-iq)} \int_0^\infty dr r (e^{-r(2/a_0+iq)} - e^{-r(2/a_0-iq)}) \quad (8.458)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \frac{1}{(-iq)} \quad (8.459)$$

$$\times \left[ \frac{1}{(2/a_0 + iq)^2} \int_0^\infty dr (2/a_0 + iq) \cdot r (2/a_0 + iq) e^{-r(2/a_0+iq)} \quad (8.460)$$

$$- \frac{1}{(2/a_0 - iq)^2} \int_0^\infty dr (2/a_0 - iq) \cdot r (2/a_0 - iq) e^{-r(2/a_0-iq)} \right] \quad (8.461)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \frac{1}{(-iq)} \left[ \frac{\Gamma(2)}{(2/a_0 + iq)^2} - \frac{\Gamma(2)}{(2/a_0 - iq)^2} \right] \quad (8.462)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \frac{1}{(-iq)} \frac{(2/a_0 - iq)^2 - (2/a_0 + iq)^2}{(2/a_0 + iq)^2 (2/a_0 - iq)^2} \quad (8.463)$$

$$= \frac{1}{\pi a_0^3} 2\pi \frac{1}{(-iq)} \frac{(-8iq)/a_0}{(4/a_0^2 + q^2)^2} = \frac{16}{a_0^4 (4/a_0^2 + q^2)^2} = \frac{1}{(1 + \frac{1}{4} q^2 a_0^2)^2}. \quad (8.464)$$

Мы использовали интегральное представление  $\Gamma$ -функции

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dx x^{z-1} e^{-x}, \quad (8.465)$$

$$\Gamma(n) = (n-1)!. \quad (8.466)$$

Получаем, что вероятность перехода в  $k$ -е состояние имеет вид

$$1 - W_{0 \rightarrow 0} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}q^2 a_0^2\right)^2}. \quad (8.467)$$

В пределе  $qa_0 \ll 1$  эта вероятность стремится к нулю как

$$1 - W_{0 \rightarrow 0} = q^2 a_0^2. \quad (8.468)$$

Вероятность возбуждения очень мала.

В пределе  $qa_0 \rightarrow \infty$  вероятность возбуждения стремится к единице

$$1 - W_{0 \rightarrow 0} = 1 - \left(\frac{2}{qa_0}\right)^8. \quad (8.469)$$

Атом водорода скорее всего перейдёт в возбуждённое состояние.

## 8.12 Примеры внезапного включения возмущения: $\beta$ -распад ядра атома

Рассмотрим процесс, представленный в [1] §41.

Определим вероятность вылета электрона из  $K$ -оболочки атома ( $1s$ -электроны) с большим атомным номером  $Z$  при  $\beta$ -распаде ядра ( $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ ). Скорость  $\beta$ -частицы предполагается большой по сравнению со скоростью  $K$ -электрона.

В указанных условиях длительность прохождения электрона через  $K$ -оболочку мала по сравнению с периодом обращения электрона, так что изменение заряда ядра можно считать мгновенным. Роль возмущения играет при этом изменение

$$V = -\frac{1}{r} \quad (8.470)$$

поля ядра при малом (1 по сравнению с  $Z$ ) изменении его заряда. То есть заряд ядра почти мгновенно меняется на единицу.

Согласно Ур. (8.436), (8.448) вероятность перехода одного из двух электронов  $K$ -оболочки с энергией

$$E_0 = E_{1s} = -\frac{Z^2}{2}. \quad (8.471)$$

в состояние непрерывного спектра с энергией

$$E = \frac{p^2}{2} \quad (8.472)$$

в интервале  $dE = [E, E + dE]$  есть

$$dW_{1s \rightarrow E} = 2 \frac{|\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle|^2}{\hbar^2 \omega_{EE_0}^2} dE = 2 \frac{|\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle|^2}{(E - E_0)^2} dE \quad (8.473)$$

$$= 2 \frac{4 |\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle|^2}{(p^2 + Z^2)^2} dE. \quad (8.474)$$

Множитель 2 присутствует потому, что в  $K$ -оболочке есть два электрона ( $1s$ -электроны). Волновые функции электрона непрерывного спектра должны нормироваться на  $\delta$ -функцию от энергии.

Здесь используется атомная система единиц  $\hbar = 1$ ,  $|e| = 1$ ,  $m_e = 1$ . В атомной системе единиц  $c = 1/\alpha$ , где  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$  – постоянная тонкой структуры.

В интеграле, определяющем матричный элемент  $\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle$ , существенна область близких ( $\sim 1/Z$ , см. Ур. (6.629)) расстояний от ядра, в которой для волновой функции  $1s$ -электрона и состояния непрерывного спектра можно пользоваться водородоподобным выражением. Конечное состояние электрона должно иметь момент  $l = 0$  (совпадающий с моментом начального состояния, так как возмущение скаляр).

Волновые функции  $1s$ -электрона (в атомных единицах) имеет вид (см. Ур. (6.617), (6.618))

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = 2Z^{3/2} e^{-Zr} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (8.475)$$

$$P_{n=1, l=0}(r) = P_{10}(r) = 2Z^{3/2} r e^{-Zr}. \quad (8.476)$$

Спиновую зависимость волновых функций будем опускать.

Волновые функции электрона непрерывного спектра (в атомных единицах) имеет вид (см. Ур. (6.688)) Волновая функция  $P(r)$  имеет вид

$$\phi_{Elm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{El}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (8.477)$$

$$P_{El}(r) = [(2\pi)^{-1/2} p^{-1/2}] e^{\frac{\pi Z}{2p}} \frac{|\Gamma(l+1 - \frac{iZ}{p})|}{(2l+1)!} (2pr)^{l+1} e^{-ipr} \quad (8.478)$$

$$\times F(l+1 + \frac{iZ}{p}; 2l+2; 2ipr), \quad (8.479)$$

$$\langle \phi_{Elm_l} | \phi_{E'l'm'_l} \rangle = \delta_{l'l'} \delta_{m_l m'_l} \int_0^\infty dr P_E^*(r) P_{E'}(r) = \delta_{l'l'} \delta_{m_l m'_l} \delta(E - E'), \quad (8.480)$$

$$p = \sqrt{2E}. \quad (8.481)$$

Для случая  $l = 0$  волновая функция имеет вид

$$P_{E0}(r) = [(2\pi)^{-1/2} p^{-1/2}] e^{\frac{\pi Z}{2p}} \left| \Gamma\left(1 - \frac{iZ}{p}\right) \right| (2pr)e^{-ipr} \quad (8.482)$$

$$\times F\left(1 + \frac{iZ}{p}; 2; 2ipr\right). \quad (8.483)$$

Рассмотрим отдельно  $\Gamma$ -функцию

$$\left| \Gamma\left(1 - \frac{iZ}{p}\right) \right| = \left[ \Gamma\left(1 - \frac{iZ}{p}\right) \Gamma\left(1 + \frac{iZ}{p}\right) \right]^{1/2} \quad (8.484)$$

$$= \left[ \Gamma\left(1 - \frac{iZ}{p}\right) \Gamma\left(\frac{iZ}{p}\right) \frac{iZ}{p} \right]^{1/2} \quad (8.485)$$

Используя формулы

$$\Gamma(1+z) = z\Gamma(z), \quad (8.486)$$

$$\Gamma(1-z)\Gamma(z) = \frac{\pi}{\sin(\pi z)}, \quad (8.487)$$

получаем

$$\left| \Gamma\left(1 - \frac{iZ}{p}\right) \right| = \left[ \frac{iZ}{p} \frac{\pi}{\sin\left(\frac{iZ\pi}{p}\right)} \right]^{1/2} = \left[ \frac{iZ}{p} \frac{2\pi i}{\left(e^{-\frac{\pi Z}{p}} - e^{\frac{\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} \quad (8.488)$$

$$= e^{-\frac{\pi Z}{2p}} \left[ \frac{2\pi Z}{p} \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2}. \quad (8.489)$$

Теперь можем записать функцию  $P_{E0}$  в виде

$$P_{E0}(r) = [(2\pi)^{-1/2} p^{-1/2}] e^{\frac{\pi Z}{2p}} e^{-\frac{\pi Z}{2p}} \left[ \frac{2\pi Z}{p} \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} (2pr)e^{-ipr} \times F\left(1 + \frac{iZ}{p}; 2; 2ipr\right) \quad (8.490)$$

$$= \left[ \frac{4Z}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} r e^{-ipr} F\left(1 + \frac{iZ}{p}; 2; 2ipr\right). \quad (8.491)$$



$$\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle = \langle \phi_E | \frac{1}{r} | \phi_{1s} \rangle = \int_0^\infty d^3\mathbf{r} \phi_{E0}^+ \frac{1}{r} \phi_{10} = \int_0^\infty dr P_{E0}^* \frac{1}{r} P_{10} \quad (8.492)$$

$$= \left[ \frac{4Z}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} 2Z^{3/2} \int_0^\infty dr r e^{ipr} F\left(1 - \frac{iZ}{p}; 2; -2ipr\right) \frac{1}{r} r e^{-Zr} \quad (8.493)$$

$$= \left[ \frac{16Z^4}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} \int_0^\infty dr e^{-r(Z-ip)} r F\left(1 - \frac{iZ}{p}; 2; -2ipr\right) \quad (8.494)$$

$$= \left[ \frac{16Z^4}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right]^{1/2} J_{\alpha\gamma}^{\gamma-1}. \quad (8.495)$$

Вспользуемся формулами [1] (f.1), (f.3)

$$J_{\alpha\gamma}^\nu = \int_0^\infty dz e^{-\lambda z} z^\nu F(\alpha, \gamma, kz), \quad (8.496)$$

$$J_{\alpha\gamma}^{\gamma-1} = \Gamma(\gamma) \lambda^{\alpha-\gamma} (\lambda - k)^{-\alpha}. \quad (8.497)$$

В нашем случае

$$\lambda = Z - ip, \quad (8.498)$$

$$\nu = 1, \quad (8.499)$$

$$\alpha = 1 - \frac{iZ}{p}, \quad (8.500)$$

$$\gamma = 2, \quad (8.501)$$

$$k = -2ip, \quad (8.502)$$

$$\nu = \gamma - 1. \quad (8.503)$$

$$J_{\alpha\gamma}^{\gamma-1} = \int_0^{\infty} dr e^{-r(Z-ip)} r F\left(1 - \frac{iZ}{p}; 2; -2ipr\right) \quad (8.504)$$

$$= \Gamma(2)(Z-ip)^{-1-\frac{iZ}{p}}(Z+ip)^{-1+\frac{iZ}{p}} \quad (8.505)$$

$$= \frac{(Z-ip)^{-\frac{iZ}{p}}(Z+ip)^{\frac{iZ}{p}}}{(Z-ip)(Z+ip)} = \frac{(1-ip/Z)^{-\frac{iZ}{p}}(1+ip/Z)^{\frac{iZ}{p}}}{(Z-ip)(Z+ip)} \quad (8.506)$$

$$= \frac{\left|(1+ip/Z)^{\frac{iZ}{p}}\right|^2}{Z^2+p^2} \quad (8.507)$$

Воспользуемся формулой

$$\left|(1+i\alpha)^{i/\alpha}\right|^2 = \exp\left(-2\frac{\text{arctg}\alpha}{\alpha}\right), \quad (8.508)$$

$$\left|(1+i\alpha)^{i/\alpha}\right|^2 = e^{\frac{i}{\alpha}\ln(1+i\alpha)}e^{-\frac{i}{\alpha}\ln(1-i\alpha)} = \exp\left[\frac{i}{\alpha}\ln\left(\frac{1+i\alpha}{1-i\alpha}\right)\right] \quad (8.509)$$

$$= \exp\left[\frac{i}{\alpha}\ln\left(\frac{\rho e^{i\varphi}}{\rho e^{-i\varphi}}\right)\right] = \exp\left[\frac{i}{\alpha}\ln(e^{i2\varphi})\right] \quad (8.510)$$

$$= \exp\left[-2\frac{\varphi}{\alpha}\right], \quad (8.511)$$

$$\rho = |1 \pm i\alpha|, \quad (8.512)$$

$$\text{tg}\varphi = \frac{\alpha}{1}, \quad (8.513)$$

$$\varphi = \text{arctg}\alpha. \quad (8.514)$$

Тогда мы можем записать

$$\left|(1+ip/Z)^{\frac{iZ}{p}}\right|^2 = \exp\left(-2\frac{\text{arctg}(p/Z)}{p/Z}\right). \quad (8.515)$$

$$\langle\phi_E|\hat{V}|\phi_{1s}\rangle = \left[\frac{16Z^4}{\left(1-e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)}\right]^{1/2} J_{\alpha\gamma}^{\gamma-1} \quad (8.516)$$

$$= \left[\frac{16Z^4}{\left(1-e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)}\right]^{1/2} \frac{\left|(1+ip/Z)^{\frac{iZ}{p}}\right|^2}{Z^2+p^2}. \quad (8.517)$$

Получаем следующее выражение для вероятности (см. Ур. (8.474) )

$$dW_{1s \rightarrow E} = 2 \frac{4 |\langle \phi_E | \hat{V} | \phi_{1s} \rangle|^2}{(p^2 + Z^2)^2} dE \quad (8.518)$$

$$= \frac{8}{(p^2 + Z^2)^2} \left[ \frac{16Z^4}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \right] \frac{\left| (1 + ip/Z)^{\frac{iZ}{p}} \right|^4}{(Z^2 + p^2)^2} \quad (8.519)$$

$$= \frac{2^7 Z^4}{(Z^2 + p^2)^4} \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi Z}{p}}\right)} \left| (1 + ip/Z)^{\frac{iZ}{p}} \right|^4. \quad (8.520)$$

Введём функцию

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 - e^{-2\pi/\alpha}} \exp\left(-4 \frac{\text{arctg } \alpha}{\alpha}\right), \quad (8.521)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} f(\alpha) = \exp(-4) = e^{-4}, \quad (8.522)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} f(\alpha) = \frac{\alpha}{2\pi}. \quad (8.523)$$

Тогда мы можем записать

$$f\left(\frac{p}{Z}\right) = \frac{1}{1 - e^{-2\pi Z/p}} \left| (1 + ip/Z)^{\frac{iZ}{p}} \right|^4 \quad (8.524)$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-2\pi Z/p}} \exp\left(-4 \frac{\text{arctg}(p/Z)}{p/Z}\right). \quad (8.525)$$

Выражение для вероятности примет вид

$$dW_{1s \rightarrow E} = \frac{2^7 Z^4}{(Z^2 + p^2)^4} f\left(\frac{p}{Z}\right) dE = \frac{2^7}{Z^4 (1 + p^2/Z^2)^4} f\left(\frac{p}{Z}\right) dE. \quad (8.526)$$

Рассмотрим предельные случаи

$$\frac{dW_{1s \rightarrow E}}{dE} \rightarrow \frac{2^7}{Z^4} e^{-4}, \quad E \rightarrow 0, \quad (8.527)$$

$$\frac{dW_{1s \rightarrow E}}{dE} \approx \frac{2^7 Z^4}{p^8} \frac{p}{2\pi Z} = \frac{2^6 Z^3}{\pi p^7}, \quad E \rightarrow \infty, \quad p = \sqrt{2E}. \quad (8.528)$$

Результаты показывают, что вероятнее вылет электронов с малой энергией.

Полная вероятность ионизации  $K$ -оболочки получается интегрированием по всем энергиям вылетающего электрона. Численный расчёт даёт [1]

$$W = \frac{0.65}{Z^2}. \quad (8.529)$$

Видно, что чем больше  $Z$ , тем сложнее ионизировать  $1s$ -электрон.

Заметим, что радиус  $K$ -оболочки в атомных единицах равен (см. Ур. (6.629))

$$r_{1s} = \frac{1}{Z}. \quad (8.530)$$

Получаем, что полное сечение ионизации пропорционально площади круга радиуса  $r_{1s}$ .

# Глава 9

## Движение в магнитном поле

### 9.1 Спин в магнитном поле

В параграфе 7.5 мы получили уравнение Паули, которое описывает движение электрона с учётом его спина (см. Ур. (7.327))

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}_0 (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2 \right) \varphi = \epsilon \varphi. \quad (9.1)$$

Это уравнение получается из уравнения Дирака в нерелятивистском пределе, с точностью до поправок  $(\alpha Z)^4$  ги.

В качестве потенциала электромагнитного поля, который описывает постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}_0$ , мы выбрали (см. Ур. (7.308))

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} [\mathbf{H}_0 \times \mathbf{r}]. \quad (9.2)$$

Взаимодействие спина электрона с магнитным полем может быть представлено, как

$$-\frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}_0 2\hat{\mathbf{s}} = 2 \frac{|e|\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}_0 \hat{\mathbf{s}} = \boldsymbol{\mu}_S \mathbf{H}_0 = 2\mu_B \hat{\mathbf{s}} \mathbf{H}_0, \quad (9.3)$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = 2 \frac{|e|\hbar}{2m_e c} \hat{\mathbf{s}} = 2\mu_B \hat{\mathbf{s}}. \quad (9.4)$$

где  $\boldsymbol{\mu}_S$  – (собственный или спиновый) магнитный момент электрона. Также мы вводили магнетон Бора

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m_e c}. \quad (9.5)$$

Рассмотрим поведение спина во внешнем постоянном магнитном поле. Будем считать, что динамика спина не связана с перемещением частицы в пространстве, т. е. спин “отделен” от орбитального движения. Такой подход правомерен, если внешнее магнитное

поле является пространственно однородным. В этом случае величина и направление поля, действующего на частицу, в частности на её спин, не зависят от того, где частица находится.

В этом случае за движение электрона только за счёт магнитного поля описывается таким уравнением Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = 2\mu_B \hat{\mathbf{s}} \mathbf{H}_0 \psi. \quad (9.6)$$

Направим ось  $z$  по магнитному полю, тогда  $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{e}_z$ . Уравнение Шрёдингера примет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = 2\mu_B H_0 \hat{s}_z \psi. \quad (9.7)$$

Оператор проекции спина на ось  $z$  имеет вид

$$\hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.8)$$

Его собственные функции есть (см. Ур. (6.370))

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (9.9)$$

$$\hat{s}_z \chi_\mu = \mu \chi_\mu. \quad (9.10)$$

Решение Ур. (9.7) можно искать в виде

$$\psi_\mu(t) = a_\mu \chi_\mu e^{-i\omega t}, \quad \mu = \pm \frac{1}{2}, \quad (9.11)$$

где  $a_\mu$  – скалярная функция. Получаем уравнение

$$\omega \hbar \psi_\mu = 2\mu \mu_B H_0 \psi_\mu, \quad (9.12)$$

$$\omega = 2\mu \mu_B \frac{1}{\hbar} H_0. \quad (9.13)$$

Введем ларморовскую частоту

$$\omega_H = \frac{\mu_B}{\hbar} H_0 = \frac{|e|\hbar}{m_e c} H_0. \quad (9.14)$$

Решения Ур. (9.7) примут вид

$$\psi_{\frac{1}{2}}(t) = a_{\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} e^{-i\omega_H t}, \quad \psi_{-\frac{1}{2}}(t) = a_{-\frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} e^{i\omega_H t}. \quad (9.15)$$

Общее решение Ур. (9.7) имеет вид

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} e^{-i\omega_H t} \\ a_{-\frac{1}{2}} e^{i\omega_H t} \end{pmatrix}. \quad (9.16)$$

Пусть в момент времени  $t = 0$  спин направлен вдоль оси  $z$ , то есть, электрон находится в поляризованном состоянии с проекцией  $s_z = 1/2$ . Это значит, что при  $t = 0$

$$\psi_{\frac{1}{2}}(0) = \begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z \psi_{\frac{1}{2}}(0) = \frac{1}{2} \psi_{\frac{1}{2}}(0). \quad (9.17)$$

В этом случае  $a_{-\frac{1}{2}} = 0$ . Волновая функция имеет вид

$$\psi_{\frac{1}{2}}(t) = \psi_{\frac{1}{2}}(0) e^{-i\omega_H t}. \quad (9.18)$$

Как видно, в этом квантовом состоянии ориентация спина с течением времени не меняется – спин остается направленным вдоль оси  $z$ . Это не удивительно, ибо спинор  $\psi(0)$  есть волновая функция стационарного состояния:

$$\hat{H} \psi_{\frac{1}{2}}(0) = E \psi_{\frac{1}{2}}(0), \quad (9.19)$$

$$2\mu_B H_0 \hat{s}_z \psi_{\frac{1}{2}}(0) = \mu_B H_0 \psi_{\frac{1}{2}}(0), \quad (9.20)$$

$$E_{\frac{1}{2}} = \mu_B H_0 = \hbar\omega_H. \quad (9.21)$$

Если в момент времени  $t = 0$  спин направлен в противоположном направлении оси  $z$ , то есть, электрон находится в поляризованном состоянии с проекцией  $s_z = -1/2$ . Это значит, что при  $t = 0$

$$\psi_{-\frac{1}{2}}(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z \psi_{-\frac{1}{2}}(0) = -\frac{1}{2} \psi_{-\frac{1}{2}}(0). \quad (9.22)$$

Волновая функция будет иметь вид

$$\psi_{-\frac{1}{2}}(t) = \psi_{-\frac{1}{2}}(0) e^{i\omega_H t}. \quad (9.23)$$

Здесь также проекция спина имеет определённое значение.

$$\hat{H} \psi_{-\frac{1}{2}}(0) = E \psi_{-\frac{1}{2}}(0), \quad (9.24)$$

$$2\mu_B H_0 \hat{s}_z \psi_{-\frac{1}{2}}(0) = -\mu_B H_0 \psi_{-\frac{1}{2}}(0), \quad (9.25)$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = -\mu_B H_0 = -\hbar\omega_H. \quad (9.26)$$

Стоит отметить, что включение внешнего магнитного поля привело к расщеплению энергетического уровня  $E = 0$ , который в отсутствие поля был двукратно вырожден (энергия частицы не зависела от ориентации её спина). Внешнее поле нарушило изотропию пространства, понизив симметрию до аксиальной, и сняло вырождение уровня  $E = 0$ , расщепив его на подуровни с энергиями  $E = \pm \hbar\omega_H$ .

Рассмотрим теперь случай, когда в момент времени  $t = 0$  спин не имел определённой проекции на ось  $z$

$$\psi(0) = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (9.27)$$

Заметим, что эта функция описывает состояние с определённой проекцией спина на ось  $x$

$$\hat{s}_x \psi(0) = \frac{1}{2} \sigma_x \psi(0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} a \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \psi(0). \quad (9.28)$$

В этом случае общее решение сводится к

$$\psi(t) = a \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ e^{i\omega_H t} \end{pmatrix}. \quad (9.29)$$

В этом случае функция  $\psi(t)$  не является функцией стационарного состояния.

Пусть функция  $\psi$  нормирована на единицу

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = a^* (e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) a \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ e^{i\omega_H t} \end{pmatrix} = |a|^2 2 = 1, \quad (9.30)$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (9.31)$$

Заметим, что среднее значение проекции спина на ось  $z$  в рассматриваемом состоянии равно нулю при любых  $t$

$$\bar{s}_z = \langle \psi(t) | \hat{s}_z | \psi(t) \rangle = a^* (e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} a \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ e^{i\omega_H t} \end{pmatrix} \quad (9.32)$$

$$= \frac{1}{2} |a|^2 (e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ -e^{i\omega_H t} \end{pmatrix} = 0. \quad (9.33)$$

Среднее значение спина, таким образом, остается в пределах плоскости  $(x, y)$ .



Посмотрим как зависят от времени средние значения проекций спина на оси  $x$  и  $y$ .

$$\bar{s}_x = \langle \psi(t) | \hat{s}_x | \psi(t) \rangle = a^*(e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} a \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ e^{i\omega_H t} \end{pmatrix} \quad (9.34)$$

$$= \frac{1}{2} |a|^2 (e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \begin{pmatrix} e^{i\omega_H t} \\ e^{-i\omega_H t} \end{pmatrix} \quad (9.35)$$

$$= \frac{1}{4} (e^{2i\omega_H t} + e^{-2i\omega_H t}) = \frac{1}{2} \cos(2\omega_H t). \quad (9.36)$$

$$\bar{s}_y = \langle \psi(t) | \hat{s}_y | \psi(t) \rangle = a^*(e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} a \begin{pmatrix} e^{-i\omega_H t} \\ e^{i\omega_H t} \end{pmatrix} \quad (9.37)$$

$$= \frac{1}{2} |a|^2 (e^{i\omega_H t}, e^{-i\omega_H t}) \begin{pmatrix} -ie^{i\omega_H t} \\ ie^{-i\omega_H t} \end{pmatrix} \quad (9.38)$$

$$= \frac{1}{4} i (-e^{2i\omega_H t} + e^{-2i\omega_H t}) = \frac{1}{2} \sin(2\omega_H t). \quad (9.39)$$

Мы видим, что спин вращается – в среднем, конечно – вокруг оси  $z$ , то есть, вокруг направления магнитного поля. Подобное движение хорошо известно в классической механике и носит название прецессии. Прецессия, таким образом, существует и в микромире. Ей подвержены все микрочастицы, имеющие спин, в том числе и в тех состояниях, когда они движутся свободно. Важно, что частота прецессии спина электрона, как следует из полученных формул, вдвое превышает классическую частоту ларморовской прецессии  $\omega_H$ . Это связано с аномальной величиной гиромагнитного отношения для спина, которое в два раза больше своего орбитального аналога:  $g_e = 2$  ( $g_e \approx 2$ , см. Ур. (7.332)).

## 9.2 Движение в однородном магнитном поле

Рассмотрим движение электрона в однородном магнитном поле [1], § 112.

В параграфе 7.5 мы получили уравнение Паули, которое описывает движение электрона с учётом его спина (см. Ур. (7.327))

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V - \frac{e\hbar}{2m_e c} \mathbf{H}_0 (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2 \right) \varphi = \epsilon \varphi. \quad (9.40)$$

Это уравнение получается из уравнения Дирака в нерелятивистском пределе, с точностью до поправок  $(\alpha Z)^4$  гв.

В качестве потенциала электромагнитного поля, который описывает постоянное маг-

нитное поле  $\mathbf{H}_0$ , мы выбрали (см. Ур. (7.308))

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -H_0 y \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (9.41)$$

$$\mathbf{H} = [\nabla \times \mathbf{A}] = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \\ \frac{\partial}{\partial z} A_x - \frac{\partial}{\partial x} A_z \\ \frac{\partial}{\partial x} A_y - \frac{\partial}{\partial y} A_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{pmatrix}. \quad (9.42)$$

Рассмотрим уравнение Паули в виде ( $V = 0$ ) (7.324)

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2m_e c} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H}_0 \right) \psi = \epsilon \psi. \quad (9.43)$$

С учётом Ур. (9.41) получаем

$$\left( \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p}_x + \frac{e}{c} H_0 y \right)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_e} - \frac{e\hbar}{2m_e c} \sigma_z H_0 \right) \psi = \epsilon \psi. \quad (9.44)$$

Введём ларморовскую частоту

$$\omega_H = \frac{|e|H_0}{m_e c}. \quad (9.45)$$

Функцию  $\psi$  будем искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_z z)} f(y) \chi_\mu \quad (9.46)$$

$$\left( \frac{1}{2m_e} (p_x - \omega_H m_e y)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e} + \mu \hbar \omega_H \right) f = \epsilon f, \quad (9.47)$$

$$\left( \frac{\omega_H^2 m_e^2}{2m_e} \left( \frac{p_x}{\omega_H m_e} - y \right)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e} + \mu \hbar \omega_H \right) f = \epsilon f, \quad (9.48)$$

$$\left( \frac{m_e}{2} \omega_H^2 (y - y_0)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e} + \mu \hbar \omega_H \right) f = \epsilon f. \quad (9.49)$$

Введём оператор  $\hat{y}_0$

$$\hat{y}_0 = \frac{\hat{p}_x}{\omega_H m_e} = \frac{\hat{p}_x c}{|e| H_0}, \quad (9.50)$$

$$y_0 = \frac{p_x}{\omega_H m_e} = \frac{p_x c}{|e| H_0}. \quad (9.51)$$

Заметим, что оператор  $\hat{y}_0$  коммутирует с гамильтонианом в Ур. (9.44), (9.49) и, тем самым, величина  $y_0$  сохраняется (может иметь определённое значение в стационарных состояниях).

$$\left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{m_e}{2}\omega_H^2(y-y_0)^2\right)f = \left(\epsilon - \frac{p_z^2}{2m_e} - \mu\hbar\omega_H\right)f, \quad (9.52)$$

$$\left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m_e} + \frac{m_e}{2}\omega_H^2(y-y_0)^2\right)f = Ef, \quad (9.53)$$

$$E = \epsilon - \frac{p_z^2}{2m_e} - \mu\hbar\omega_H, \quad (9.54)$$

$$\epsilon = E + \frac{p_z^2}{2m_e} + \mu\hbar\omega_H. \quad (9.55)$$

Уравнение (9.53) формально совпадает с уравнением для собственных функций гармонического осциллятора (см. § 5.3, Ур. (5.75))

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (9.56)$$

Собственные значения осциллятора имеют вид Ур. (5.107)

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9.57)$$

Волновая функция  $n$ -ого состояния можно представить как (см. Ур. (5.147), (5.144), (5.80))

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\psi_n\left(\frac{x}{\alpha}\right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (9.58)$$

$$\langle\Psi_n|\Psi_{n'}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n^*(x)\Psi_{n'}(x) = \delta_{n,n'}. \quad (9.59)$$

$$\psi_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{n!2^n}}\psi_0(\xi)H_n(\xi), \quad (9.60)$$

где

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-\frac{1}{2}\xi^2} \quad (9.61)$$

и  $H_n$  – полиномы Эрмита

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (9.62)$$

Введём величину

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{\hbar}{m_e \omega_H}}. \quad (9.63)$$

Функцию  $f_n(y)$  можно представить как

$$f_n(y) = \frac{1}{\alpha_H^{1/2}} \psi_n \left( \frac{y - y_0}{\alpha_H} \right) \quad (9.64)$$

$$= \frac{1}{\alpha_H^{1/2} \pi^{1/4}} \exp \left( -\frac{(y - y_0)^2}{2\alpha_H^2} \right) \frac{(-1)^n}{\sqrt{n! 2^n}} H_n \left( \frac{y - y_0}{\alpha_H} \right). \quad (9.65)$$

$$\epsilon = E + \frac{p_z^2}{2m_e} + \hbar\omega_H \quad (9.66)$$

$$= \hbar\omega_H \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m_e} + \mu\hbar\omega_H. \quad (9.67)$$

Первый член в этом выражении даёт дискретные значения энергии, отвечающие движению в плоскости, перпендикулярной к полю (плоскости  $(x, y)$ ); их называют уровнями Ландау. Второй член непрерывно меняется от нуля до бесконечности, тем самым, весь спектр является непрерывным. Третий член даёт расщепление за счёт взаимодействия спина электрона с магнитным полем ( $\mu = \pm 1/2$  – проекция спина на направление  $\mathbf{H}_0$ ).

Мы обращали внимание на то, что введённая нами величина  $y_0$  (9.50) коммутирует с гамильтонианом и сохраняется.

Заметим также, что следующая величина тоже коммутирует с гамильтонианом Ур. (9.44) и, тем самым, сохраняется

$$\hat{x}_0 = \frac{c}{eH_0} \hat{p}_y + x. \quad (9.68)$$

Действительно,

$$\left[ \hat{p}_x + \frac{eH_0}{c} y, \frac{c}{eH_0} \hat{p}_y + x \right] = [\hat{p}_x, x] + [y, \hat{p}_y] = 0, \quad (9.69)$$

$$[\hat{H}, \frac{c}{eH_0} \hat{p}_y + x] = 0. \quad (9.70)$$

Рассмотрим классическое движение по окружность радиуса  $R$  в плоскости  $(x, y)$ . Центр окружности находится в точке  $(x_0, y_0)$ . Движение происходит с постоянной угловой скоростью  $\omega_H$ . Уравнения движения будут иметь вид

$$x = x_0 + R \cos(\omega_H t), \quad (9.71)$$

$$y = y_0 + R \sin(\omega_H t). \quad (9.72)$$

$$\dot{x} = -\omega_H R \sin(\omega_H t), \quad (9.73)$$

$$\dot{y} = \omega_H R \cos(\omega_H t). \quad (9.74)$$

$$x = x_0 + \frac{\dot{y}}{\omega_H} = x_0 + \frac{p_y}{\omega_H m_e} = x_0 - \frac{cp_y}{eH_0}, \quad (9.75)$$

$$y = y_0 - \frac{\dot{x}}{\omega_H} = y_0 - \frac{p_x}{\omega_H m_e} = y_0 + \frac{cp_x}{eH_0}. \quad (9.76)$$

Из Ур. (9.68) видно, что величина  $x_0$  сохраняется.

Таким образом, введённые нами величины  $x_0$  и  $y_0$  (см. Ур. (9.68), (9.50)) имеют физический смысл координат центра окружности, по которой движется электрон в проекции на плоскость  $(x, y)$ .

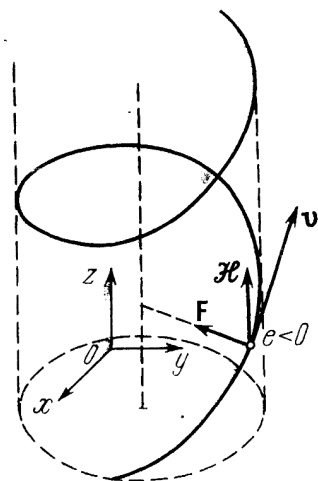


Рис. 9.1: Рисунок из [3], Рис. 1.22.

Однако, надо заметить, что операторы  $\hat{x}_0$  и  $\hat{y}_0$  не коммутируют  $[\hat{x}_0, \hat{y}_0] \neq 0$ , так что координаты  $x_0$  и  $y_0$  не могут одновременно иметь определённые значения.

Таким образом, с учётом зависимости  $y_0$  от  $p_x$ , функция  $\psi(\mathbf{r})$  (9.46) описывает финитное движение в плоскости  $(x, y)$  и инфинитное движение вдоль оси  $z$ .

Среднее значение величины  $\hat{y} - \hat{y}_0$  для осциллятора равно (см. Ур. (5.165))

$$\langle \psi | (\hat{y} - \hat{y}_0)^2 | \psi \rangle = \frac{\hbar}{m_e \omega_H} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (9.77)$$

эта величина определяет квадрат радиуса окружности в плоскости  $(x, y)$ , по которому в среднем происходит движение.

### 9.3 Фаза Берри

[M.V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A **392**, 45 (1984)]

<https://doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>

[V.K. Ignatovich, Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183**, 631 (2013)]

<https://doi.org/10.3367/UFNr.0183.201306e.0631>

Рассмотрим поведение спина во внешнем постоянном магнитном поле. Будем считать, что динамика спина не связана с перемещением частицы в пространстве, то есть, спин “отделен” от орбитального движения. Такой подход правомерен, если внешнее магнитное поле является пространственно однородным. В этом случае величина и направление поля, действующего на частицу, в частности на её спин, не зависят от того, где частица находится.

В этом случае за движение электрона только за счёт магнитного поля описывается таким уравнением Шрёдингера (см. Ур. (9.6))

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \mu_B \boldsymbol{\sigma} \mathbf{H}_0 \psi. \quad (9.78)$$

В этом параграфе мы будем задавать напряжённость магнитного поля с помощью векторов  $\mathbf{B}$ , которые отличаются множителем  $\mu_B/\hbar$

$$\mathbf{B}_0 = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{H}_0. \quad (9.79)$$

Тогда рассматриваемое уравнение Шрёдингера примет вид

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_0 \psi. \quad (9.80)$$

Функцию  $\psi(t)$  можно записать как

$$\psi(t) = e^{-i\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_0 t} \psi(0). \quad (9.81)$$

Направим ось  $z$  по полю  $\mathbf{B}_0$ :  $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$ . Если в нулевой момент времени состояние имело определённую проекцию спина на направление  $\mathbf{B}_0$ , то есть

$$\boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_0 \psi(0) = B_0 \sigma_z \psi(0) = B_0 \psi(0), \quad \psi(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (9.82)$$

то мы можем записать

$$\psi(t) = e^{-iB_0 t} \psi(0). \quad (9.83)$$

Видно, что поляризация (проекция спина на заданное направление ( $\mathbf{B}_0$ )) со временем не меняется, но волновая функция приобретает фазу

$$\varphi_d(t) = B_0 t. \quad (9.84)$$

Эту фазу будем называть динамической фазой.

Пусть теперь кроме постоянного поля  $\mathbf{B}_0$  имеется переменное поле

$$\mathbf{b}(t) = b \begin{pmatrix} \cos(2\omega t) \\ \sin(2\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (9.85)$$

Суммарное поле имеет вид

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{b}(t) = \begin{pmatrix} b \cos(2\omega t) \\ b \sin(2\omega t) \\ \mathbf{B}_0 \end{pmatrix} \quad (9.86)$$

$$B = (B_0^2 + b^2)^{1/2}. \quad (9.87)$$

Поле  $\mathbf{B}(t)$  можно представить вектором длиной  $B$ , конец которого описывает окружность с периодом

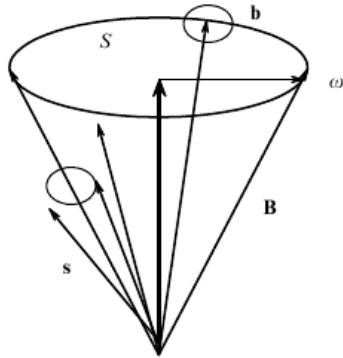
$$T = \frac{2\pi}{2\omega} = \frac{\pi}{\omega}. \quad (9.88)$$

При этом сам вектор  $\mathbf{B}(t)$  за период  $T$  описывает конус.

Будем считать, что  $\omega \ll B_0$ , то есть угловая скорость вращения вектора  $\mathbf{B}$  значительно меньше частоты  $B$  прецессии спина вокруг самого поля  $\mathbf{B}$ . Частота прецессии спина (ларморовская частота) равна

$$\omega_H = \frac{|e|H}{m_e c} = B. \quad (9.89)$$

При таком условии спин будет адиабатически следовать за изменяющимся во времени полем  $\mathbf{B}(t)$ . Возникает вопрос: после того как вектор  $\mathbf{B}(t)$  через период времени  $t = T$



**Рисунок.** Спин нейтрона  $\mathbf{s}$  прецессирует вокруг вектора магнитного поля  $\mathbf{B}$ , который медленно, с малой частотой  $\omega$ , вращается вокруг оси  $z$ . После возвращения через период  $T$  магнитного поля к своему первоначальному направлению фаза прецессии спина оказывается отличной от фазы прецессии  $\varphi_d = Bt$  вокруг неподвижного вектора поля  $\mathbf{B}$ . Имеется дополнительная фаза, называемая фазой Берри, величину, которая равна  $\varphi_B = \Omega/2$ , где  $\Omega$  — телесный угол, под которым видна площадь, описываемая концом вектора  $\mathbf{B}$ .

Рис. 9.2:

вернётся к первоначальному положению  $\mathbf{B}(0)$ , будет ли фаза спиновой волновой функции равна динамической фазе (см. Ур. (9.84))

$$\varphi_d = BT, \quad (9.90)$$

как в случае неподвижного вектора  $\mathbf{B}$ , или нет?

Ответ на этот вопрос есть: фаза будет отличаться от динамической фазы

$$\varphi(T) = \varphi_d(T) + \varphi_B, \quad (9.91)$$

где  $\varphi_B$  — фаза Берри, равная половине телесного угла ( $\Omega$ ), под которым из начала вектора  $\mathbf{B}$  видна площадь окружности  $S = \pi b^2$ , описываемая концом вектора  $\mathbf{B}$

$$\varphi_B = \frac{1}{2}\Omega. \quad (9.92)$$

При малых  $b$  это выражение приводится к виду

$$\varphi_B \approx \frac{\pi b^2}{2B^2}. \quad (9.93)$$

Докажем сделанные утверждения.

Для этого мы аналитически решим уравнение Шрёдингера вида

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}(t)\psi. \quad (9.94)$$



Покажем сначала справедливость следующего равенства

$$\boldsymbol{\sigma}\mathbf{b}(t) = b(\sigma_x \cos(2\omega t) + \sigma_y \sin(2\omega t)) \quad (9.95)$$

$$= be^{-i\omega\sigma_z t} \sigma_x e^{i\omega\sigma_z t}. \quad (9.96)$$

Нам понадобятся равенства (см. Ур. (6.339), (6.340))

$$\sigma_z \sigma_x \sigma_z = -i\sigma_z \sigma_y = -\sigma_x, \quad (9.97)$$

$$[\sigma_x, \sigma_z] = -2i\sigma_y \quad (9.98)$$

$$\sigma_z^{2n} = I, \quad (9.99)$$

$$\sigma_z^{2n+1} = \sigma_z. \quad (9.100)$$

$$e^{i\omega t \sigma_z} = I + i\omega t \sigma_z - \frac{\omega^2 t^2}{2!} \sigma_z^2 - i \frac{\omega^3 t^3}{3!} \sigma_z^3 \dots \quad (9.101)$$

$$= I + i\omega t \sigma_z - \frac{\omega^2 t^2}{2!} I - i \frac{\omega^3 t^3}{3!} \sigma_z \dots \quad (9.102)$$

$$= \cos(\omega t) I + i \sin(\omega t) \sigma_z, \quad (9.103)$$

$$e^{-i\omega t \sigma_z} = \cos(\omega t) I - i \sin(\omega t) \sigma_z. \quad (9.104)$$

$$e^{-i\omega\sigma_z t} \sigma_x e^{i\omega\sigma_z t} = \left( \cos(\omega t) I - i \sin(\omega t) \sigma_z \right) \sigma_x \left( \cos(\omega t) I + i \sin(\omega t) \sigma_z \right) \quad (9.105)$$

$$= \cos^2(\omega t) \sigma_x + i \cos(\omega t) \sin(\omega t) [\sigma_x, \sigma_z] + \sin^2(\omega t) \sigma_z \sigma_x \sigma_z \quad (9.106)$$

$$= \cos^2(\omega t) \sigma_x + \cos(\omega t) \sin(\omega t) 2\sigma_y - \sin^2(\omega t) \sigma_x \quad (9.107)$$

$$= \cos(2\omega t) \sigma_x + \sin(2\omega t) \sigma_y \quad (9.108)$$

Мы доказали равенство (9.96).

Функцию  $\psi(t)$  – решение уравнения Шрёдингера (9.94) будем искать в виде

$$\psi(t) = e^{-i\omega t \sigma_z} \chi(t). \quad (9.109)$$

Подставим её в Ур. (9.94)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{B}_0 + \mathbf{b}(t)) \psi(t), \quad (9.110)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} e^{-i\omega t \sigma_z} \chi(t) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{B}_0 + \mathbf{b}(t)) e^{-i\omega t \sigma_z} \chi(t) \quad (9.111)$$

$$\omega \sigma_z e^{-i\omega t \sigma_z} \chi(t) + e^{-i\omega t \sigma_z} i \frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{B}_0 + \mathbf{b}(t)) e^{-i\omega t \sigma_z} \chi(t). \quad (9.112)$$

Домножим это равенство слева на  $e^{i\omega t\sigma_z}$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = -\omega\sigma_z\chi(t) + e^{i\omega t\sigma_z}\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{B}_0 + \mathbf{b})e^{-i\omega t\sigma_z}\chi(t) \quad (9.113)$$

$$= \sigma_z(B_0 - \omega)\chi(t) + e^{i\omega t\sigma_z}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{b}e^{-i\omega t\sigma_z}\chi(t) \quad (9.114)$$

$$= \sigma_z(B_0 - \omega)\chi(t) + e^{i\omega t\sigma_z}be^{-i\omega\sigma_z t}\sigma_x e^{i\omega\sigma_z t}e^{-i\omega t\sigma_z}\chi(t) \quad (9.115)$$

$$= \sigma_z(B_0 - \omega)\chi(t) + b\sigma_x\chi(t) \quad (9.116)$$

$$= \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\beta}\chi(t). \quad (9.117)$$

Мы использовали Ур. (9.96) и, что

$$\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}_0 = \sigma_z B_0, \quad (9.118)$$

$$e^{i\omega t\sigma_z}\sigma_z e^{-i\omega t\sigma_z} = \sigma_z. \quad (9.119)$$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ B_0 - \omega \end{pmatrix}. \quad (9.120)$$

Уравнение

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\beta}\chi(t) \quad (9.121)$$

имеет решение

$$\chi(t) = e^{-i\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\beta}t}\chi(0). \quad (9.122)$$

Тогда функция  $\psi(t)$  запишется как (см. Ур. (9.109))

$$\psi(t) = e^{-i\omega t\sigma_z}\chi(t) = e^{-i\omega t\sigma_z}e^{-i\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\beta}t}\chi(0). \quad (9.123)$$

Функция  $\psi(0) = \chi(0)$  описывает частицу в нулевой момент времени. В частности, мы можем задать проекцию спина на любую ось.

Пусть функция  $\psi(0)$  нормирована на единицу

$$\langle\psi(0)|\psi(0)\rangle = \langle\chi(0)|\chi(0)\rangle = 1. \quad (9.124)$$

Пусть в нулевой момент времени спин имел определённую проекцию ( $\mu = 1/2$ ) на направление  $\boldsymbol{\beta}$

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ B_0 - \omega \end{pmatrix}, \quad (9.125)$$

$$\beta = |\boldsymbol{\beta}| = [b^2 + (B_0 - \omega)^2]^{1/2}. \quad (9.126)$$

То, что функция  $\chi(0)$  описывает частицу с проекцией спина  $\mu = 1/2$  на направление  $\beta$ , означает

$$\sigma\beta\chi(0) = \beta\chi(0). \quad (9.127)$$

Амплитуда вероятности того, что проекция спина в момент времени  $t$  будет такая же как в нулевой момент времени

$$A(t) = \langle\psi(0)|\psi(t)\rangle = \langle\chi(0)|e^{-i\omega t\sigma_z}e^{-i\sigma\beta t}|\chi(0)\rangle \quad (9.128)$$

$$= \langle\chi(0)|e^{-i\omega t\sigma_z}e^{-i\beta t}|\chi(0)\rangle = e^{-i\beta t}\langle\chi(0)|e^{-i\omega t\sigma_z}|\chi(0)\rangle \quad (9.129)$$

$$= e^{-i\beta t}\left(\langle\chi(0)|\cos(\omega t)|\chi(0)\rangle - i\sin(\omega t)\langle\chi(0)|\sigma_z|\chi(0)\rangle\right) \quad (9.130)$$

$$= e^{-i\beta t}\left(\cos(\omega t) - i\sin(\omega t)\langle\chi(0)|\sigma_z|\chi(0)\rangle\right). \quad (9.131)$$

Мы использовали Ур. (9.104).

Рассмотрим значение амплитуды в момент времени  $t = T = \pi/\omega$  (см. Ур. (9.88)), при этом будет  $\omega T = \pi$

$$A(T) = e^{-i\beta T}(-1) = e^{-i\beta T}e^{-i\omega T} \quad (9.132)$$

$$= e^{-i(\beta+\omega)T}. \quad (9.133)$$

Получаем, что при завершении цикла вращения проекция спина на ось  $\beta$  остаётся такой же и у волновой функции меняется только фаза

$$\varphi(T) = (\beta + \omega)T, \quad (9.134)$$

Динамическая фаза равна (см. Ур. (9.90))

$$\varphi_d(T) = BT. \quad (9.135)$$

Фаза Берри определяется как

$$\varphi_B = \varphi(T) - \varphi_d(T) = (\omega + \beta - B)T. \quad (9.136)$$

Рассмотрим случай, когда поле  $\mathbf{b}(t)$  медленно осциллирует и  $\mathbf{b}(t)$  мало

$$\omega \ll B_0, \quad (9.137)$$

$$b \ll B_0. \quad (9.138)$$

Тогда фазу Берри можем записать как

$$\varphi_B = \left(\omega + \frac{\beta^2 - B^2}{\beta + B}\right)T \quad (9.139)$$

$$\approx \left(\omega + \frac{-2\omega B_0}{2B}\right)T \quad (9.140)$$

$$= \left(1 - \frac{B_0}{B}\right)\omega T. \quad (9.141)$$

$$\beta^2 - B^2 = b^2 + (B_0 - \omega)^2 - B_0^2 - b^2 = -2\omega B_0 + \omega^2 \approx -2\omega B_0 \quad (9.142)$$

$$\beta + B = (b^2 + (B_0 - \omega)^2)^{1/2} + B \approx (b^2 + B_0^2)^{1/2} + B = 2B, \quad (9.143)$$

$$B = (B_0^2 + b^2)^{1/2} \quad (9.144)$$

$$\varphi_B = \left(1 - \frac{B_0}{B}\right) \omega T = \frac{1}{2} \left[2\pi \left(1 - \frac{B_0}{B}\right)\right] \quad (9.145)$$

$$= \pi \frac{B - B_0}{B} = \pi \frac{B^2 - B_0^2}{B(B + B_0)} \quad (9.146)$$

$$= \pi \frac{b^2}{B^2(1 + \frac{B_0}{B})} = \pi \frac{b^2}{B^2(1 + \cos \theta)}, \quad (9.147)$$

где  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{B}_0$  и  $\mathbf{B}$  (см. Рис. 9.2).

При малых углах  $\theta$  (малых  $b$ ) мы получаем

$$\varphi_B \approx \pi \frac{b^2}{2B^2}. \quad (9.148)$$

Мы доказали Ур. (9.93).

Если бы вектор  $\mathbf{B}$  не менялся со временем, то за время  $T$  волновая функция получила бы фазу  $\varphi_d(T) = BT$  (динамическая фаза). Однако, так как вектор  $\mathbf{B}$  меняется со временем (с периодом  $T$ ), то волновая функция за время  $T$  (в этот момент времени вектор  $\mathbf{B}$  будет находиться в своём изначальном положении  $\mathbf{B}(T) = \mathbf{B}(0)$ ) получит фазу  $\varphi(T) = \varphi_d(T) + \varphi_B(T)$ . Дополнительная фаза  $\varphi_B(T)$ , которую получает волновая функция из-за движения вектора  $\mathbf{B}$  называется фазой Берри.

## 9.4 Плотность потока вероятности и векторный потенциал

В параграфе § 3.10 мы ввели понятие плотности потока вероятности для уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.149)$$

с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \quad (9.150)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t). \quad (9.151)$$

В классической механике плотность потока это произведение скорости на плотность

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{p}}{m}\rho(\mathbf{r}, t) \quad (9.152)$$

$$= \frac{\mathbf{p}}{m}\psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.153)$$

$$= \frac{1}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t)\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}, t) + (\mathbf{p}\psi(\mathbf{r}, t))^*\psi(\mathbf{r}, t) \right). \quad (9.154)$$

В квантовой механике для гамильтониана (9.150) плотность потока, отвечающая волновой функции  $\psi$ , определяется следующим образом

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t)\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t) + (\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t))^*\psi(\mathbf{r}, t) \right) \quad (9.155)$$

$$= -\frac{i\hbar}{2m} \left( \psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t) \right). \quad (9.156)$$

Оператор импульса ( $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ ) действует только на подчёркнутую функцию.

Также мы вводили плотность вероятности ( $\rho$ )

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t). \quad (9.157)$$

Мы показали, что для плотности потока вероятности и плотности вероятности имеет место уравнение неразрывности (см. Ур. (3.351))

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (9.158)$$

Рассмотрим уравнение Шрёдингера

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (9.159)$$

с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}, t). \quad (9.160)$$

Рассмотрим уравнение Шрёдингера и комплексное сопряжённое уравнение Шрёдингера

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{1}{2m} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (9.161)$$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{1}{2m} \left( -\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (9.162)$$

Умножим Ур. (9.161) на  $\psi^*$  и Ур. (9.162) на  $\psi$

$$i\hbar\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi = \psi^*\left(\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2\right) + \underline{V}\right)\psi, \quad (9.163)$$

$$-i\hbar\psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^* = \psi\left(\frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{c^2}\mathbf{A}^2\right) + \underline{V}\right)\psi^*. \quad (9.164)$$

Вычитая полученные уравнения, мы получаем (подчёркнутые члены сокращаются)

$$i\hbar\left(\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi + \psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\right) = \frac{1}{2m}\left(\psi^*\hat{\mathbf{p}}^2\psi - \psi\hat{\mathbf{p}}^2\psi^* - \psi^*\hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A}\psi - \psi\hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A}\psi^*\right) \quad (9.165)$$

$$- \psi^*\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi - \psi\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi^*) \quad (9.166)$$

$$= \frac{1}{2m}\left(\psi^*\hat{\mathbf{p}}^2\psi - \psi\hat{\mathbf{p}}^2\psi^* - \psi^*\left(\hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi - \psi^*\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi\right) \quad (9.167)$$

$$- \psi\left(\hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi^* - \psi\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi^* \quad (9.168)$$

$$- \psi^*\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi - \psi\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi^*) \quad (9.169)$$

$$= \frac{1}{2m}\left(\psi^*\hat{\mathbf{p}}^2\psi - \psi\hat{\mathbf{p}}^2\psi^* - 2\psi^*\left(\hat{\mathbf{p}}\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right) \quad (9.170)$$

$$- 2\psi^*\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi - 2\psi\frac{e}{c}\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}\psi^*) \quad (9.171)$$

$$= \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi - \psi\hat{\mathbf{p}}\psi^*) - 2\frac{e}{c}\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}\psi^*\psi\right) \quad (9.172)$$

$$= \hat{\mathbf{p}}\left(\frac{1}{2m}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi + (\hat{\mathbf{p}}\psi)^*\psi) - \frac{e}{mc}\mathbf{A}\psi^*\psi\right). \quad (9.173)$$

$$\left(\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi + \psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\right) = \frac{\partial}{\partial t}\psi^*\psi. \quad (9.174)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\psi = -\nabla\left(\frac{1}{2m}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi + (\hat{\mathbf{p}}\psi)^*\psi) - \frac{e}{mc}\mathbf{A}\psi^*\psi\right). \quad (9.175)$$

Получаем, что плотность вероятности и плотность тока вероятности имеют вид

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*\psi, \quad (9.176)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi + (\hat{\mathbf{p}}\psi)^*\psi) - \frac{e}{mc}\mathbf{A}\psi^*\psi \quad (9.177)$$

$$= \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e}{mc}\mathbf{A}\psi^*\psi. \quad (9.178)$$

Для них выполнено уравнение неразрывности (см. Ур. (3.351), (9.158))

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \operatorname{div}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (9.179)$$

Плотность тока, создаваемого частицей с зарядом  $e$  имеет вид

$$\mathbf{j}_e(\mathbf{r}, t) = e\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{2m}(\psi^*\hat{\mathbf{p}}\psi + (\hat{\mathbf{p}}\psi)^*\psi) - \frac{e^2}{mc}\mathbf{A}\psi^*\psi. \quad (9.180)$$

Найденные выражения для  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{j}_e$  содержат два вклада. Первый из них отвечает току, связанному с изменением волновой функции в пространстве. Второе слагаемое содержит векторный потенциал, и его вклад в плотность электрического тока не зависит от знака заряда носителя. Его называют диамагнитным, он отличен от нуля при  $\mathbf{A} \neq 0$  для любого квантового состояния.

Как известно, векторный потенциал определён неоднозначно – к нему можно добавить градиент произвольной функции, и при этом выражение для силы Лоренца не изменится. Такое преобразование в электродинамике называют градиентным или калибровочным. При решении физических задач выбор калибровки, то есть, конкретного выражения для  $\mathbf{A}$  обычно диктуется соображениями удобства. Понятно, что любая измеримая в эксперименте физическая величина не должна зависеть от выбора калибровки – она должна быть калибровочно инвариантной. Сам же вектор-потенциал  $\mathbf{A}$  калибровочно инвариантным не является, в его определении имеется произвол. Полученные выше формулы для плотности тока и плотности потока вероятности, которые, как и любые другие наблюдаемые, должны быть калибровочно инвариантными величинами, содержат, однако, вклады, пропорциональные  $\mathbf{A}$ , то есть зависящие от выбора калибровки. Это обстоятельство выглядит весьма странно и нуждается в детальном анализе.

С целью разобраться в ситуации посмотрим, что произойдёт с вектором плотности потока вероятности, если подвергнуть волновую функцию преобразованию

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r}) e^{i\chi(\mathbf{r})}. \quad (9.181)$$

Это преобразование тоже называют калибровочным, а почему, мы поймём чуть позже. Будем считать калибровочное преобразование локальным, то есть, примем, что вещественная фаза  $\chi(\mathbf{r})$  является, как и  $\psi(\mathbf{r})$ , функцией координат. Выясним, как изменится первый вклад в плотность потока вероятности при этом преобразовании. Итак,

$$\frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \rightarrow \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*e^{-i\chi}\nabla\psi e^{i\chi} - \psi e^{i\chi}\nabla\psi^* e^{-i\chi}) \quad (9.182)$$

$$= \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi + \psi^*\psi i\nabla\chi - \psi\nabla\psi^* + \psi\psi^* i\nabla\chi) \quad (9.183)$$

$$= \frac{-i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{\hbar}{m}\psi\psi^*\nabla\chi. \quad (9.184)$$

Соответственно, плотность тока при преобразовании (9.181) меняется как

$$\mathbf{j} \rightarrow \mathbf{j} + \frac{\hbar}{m} \psi \psi^* \nabla \chi. \quad (9.185)$$

Как видно, калибровочное преобразование волновой функции привело к появлению у первого слагаемого в формулах Ур. (9.177), (9.178) добавки, пропорциональной  $\psi^* \psi$ . Но изменение калибровки не должно менять выражений для наблюдаемых. Чтобы формула для  $\mathbf{j}$  осталась неизменной, следует сделать калибровочное преобразование и векторного потенциала:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \frac{\hbar c}{e} \nabla \chi. \quad (9.186)$$

$$-\frac{e}{mc} \psi^* \psi \mathbf{A} \rightarrow -\frac{e}{mc} \psi^* \psi \mathbf{A} - \frac{e}{mc} \psi^* \psi \frac{\hbar c}{e} \nabla \chi \quad (9.187)$$

$$= -\frac{e}{mc} \psi^* \psi \mathbf{A} - \frac{\hbar}{m} \psi^* \psi \nabla \chi. \quad (9.188)$$

При таких преобразованиях последние члены в Ур. (9.184) и (9.186) сокращаются. Выражение для плотности тока  $\mathbf{j}$  остаётся неизменным при одновременных преобразованиях (9.181) и (9.186).

Это калибровочное преобразование вполне правомерно, ибо добавляет к векторному потенциалу градиент скалярной функции. Таким образом, в квантовой механике калибровочное преобразование затрагивает одновременно фазу волновой функции и векторный потенциал.

На основании сказанного выше, а также принимая во внимание структуру уравнения Паули, можно сделать вывод, что квантовая частица подвержена воздействию не только напряжённостей силовых полей  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$ , но и должна реагировать на наличие векторного потенциала. Он не входит в выражение для силы Лоренца, однако может влиять на фазу волновой функции частицы. В середине XX века (В. Эренберг и Р. Э. Сидай, 1949; Я. Ааронов и Д. Бом, 1959) были предложены схемы экспериментов, в которых можно было бы наблюдать такое влияние.

W. Ehrenburg and R. E. Siday, "The Refractive Index in Electron Optics and the Principles of Dynamics", Proc. Phys. Soc. B 62 8 (1949).

<https://doi.org/10.1088/0370-1301/62/1/303>

Y. Aharonov and D. Bohm, "Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory", Phys. Rev. 115, 485 (1959).

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.485>



## 9.5 Эффект Ааронова-Бома

Y. Aharonov and D. Bohm, “*Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory*”, Phys. Rev. **115**, 485 (1959).

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.485>

Рассмотрим электрон, находящийся в пространстве, где есть напряжённость электрического поля  $\mathbf{E}$  и напряжённость магнитного поля  $\mathbf{H}$  (в вакууме). Тогда на частицу с зарядом  $e$  (пусть это электрон  $e < 0$ ) действуют сила

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} + e[\mathbf{v} \times \mathbf{H}], \quad (9.189)$$

где  $\mathbf{v}$  – скорость электрона.

Очевидно, что электрон будет вести себя по-разному в пространстве, где есть ненулевые напряжённости электрического и магнитного полей и в пространстве где они нулевые. В первом случае на него будет действовать ненулевая сила Ур. (9.189), в другом случае на него не будет действовать никакая сила.

Из классической электродинамики мы знаем, что напряжённости электрического и магнитного полей можно выразить через потенциал электромагнитного поля

$$A^\mu = (A_0, \mathbf{A}) = (\varphi, \mathbf{A}), \quad (9.190)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}, \quad (9.191)$$

$$\mathbf{H} = [\nabla \times \mathbf{A}]. \quad (9.192)$$

Напряжённости электрического и магнитного полей являются измеряемыми величинами. Потенциал электромагнитного поля определён с точностью до калибровочного преобразования

$$A^\mu \rightarrow A^\mu + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \chi(x), \quad x^\mu = (ct, \mathbf{r}), \quad \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left( \frac{\partial}{\partial ct}, -\nabla \right). \quad (9.193)$$

Уравнения Максвелла для напряжённостей полей и для потенциала электромагнитного поля имеют вид

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi\rho, \quad (9.194)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (9.195)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 4\pi\mathbf{j}, \quad (9.196)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = 0 \quad (9.197)$$

и

$$\square A^\mu - \partial^\mu (\partial_\nu A^\nu) = 4\pi j^\mu, \quad (9.198)$$

соответственно.

Потенциал электромагнитного поля  $A^\mu$  можно выбрать так, что он будет ненулевой (например, ненулевая константа), а напряжённости электрического и магнитного полей равны нулю в какой-то области пространства. При этом в другой области пространства, недоступной для частицы, напряжённости будут ненулевыми.

Рассмотрим две области пространства:

$$A^\mu = 0, \quad \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{H} = 0 \quad (9.199)$$

и

$$A^\mu \neq 0, \quad \mathbf{E} = 0, \quad \mathbf{H} = 0. \quad (9.200)$$

Электрон, описываемый в рамках классической теории, будет вести себя одинаково в этих областях пространства. Классический электрон не будет чувствовать изменение потенциала, если напряжённости полей не меняются.

Электрон, описываемый в рамках квантовой механики, будет вести себя по-разному в этих областях пространства. То есть квантовый электрон чувствует изменение потенциала, даже если напряжённости полей не меняются.

Это есть эффект Ааронова-Бома.

Эффект Ааронова-Бома имеет важные последствия.

1. Потенциал электромагнитного поля ( $A^\mu$ ) физичен, а не просто удобная математическая абстракция для описания напряжённостей электрического и магнитного полей.
2. Принцип наименьшего действия, из которого получается уравнения Максвелла для потенциала электромагнитного поля ( $A^\mu$ ), является фундаментальным.
3. Если мы строим теорию исходя из потенциала электромагнитного поля (то есть частица чувствует потенциалы), наша теория является локальной.

Однако, если мы строим теорию исходя из напряжённостей полей (то есть частица чувствует напряжённости), то наша теория оказывается нелокальной. Частица находится в области пространства, где напряжённости нулевые, но чувствует (нелокально) присутствие напряжённостей в другой, недоступной ей, области пространства.

Suppose we have a charged particle inside a “Faraday cage” connected to an external generator which causes the potential on the cage to alternate in time. This will add to the

Hamiltonian of the particle a term  $V(x, t)$  which is, for the region inside the cage, a function of time only. In the nonrelativistic limit (and we shall assume this almost everywhere in the following discussions) we have, for the region inside the cage,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t), \quad (9.201)$$

where  $\hat{H}_0$  is the Hamiltonian when the generator is not functioning, and  $V(t) = e\varphi(t)$ . If  $\psi_0(x, t)$  is a solution of the Hamiltonian  $\hat{H}_0$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0(x, t) = \hat{H}_0 \psi_0(x, t), \quad (9.202)$$

then the solution for  $\hat{H}$  will be

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S}, \quad S(t) = \int_{t_0}^t dt' V(t'). \quad (9.203)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S} = \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 \right) e^{-\frac{i}{\hbar} S} + \left( \psi_0 \frac{\partial}{\partial t} S \right) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \quad (9.204)$$

$$= \left( \hat{H}_0 \psi_0 \right) e^{-\frac{i}{\hbar} S} + (\psi_0 V) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \quad (9.205)$$

$$= \left( \hat{H}_0 + V \right) \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S} = \left( \hat{H}_0 + V \right) \psi(x, t). \quad (9.206)$$

The new solution differs from the old one just by a phase factor and this corresponds, of course, to no change in any physical result.

Now consider a more complex experiment in which a single coherent electron beam is split into two parts and each part is then allowed to enter a long cylindrical metal tube, as shown in Fig. 9.3.

After the beams pass through the tubes, they are combined to interfere coherently at  $F$ . By means of time-determining electrical “shutters” the beam is chopped into wave packets that are long compared with the wavelength  $\lambda$  but short compared with the length of the tubes. The potential in each tube is determined by a time delay mechanism in such a way that the potential is zero in region *I* (until each packet is well inside its tube). The potential then grows as a function of time, but differently in each tube. Finally, it falls back to zero, before the electron comes near the other edge of the tube. Thus the potential is nonzero only while the electrons are well inside the tube (region *II*). When the electron is in region *III*, there is again no potential. The purpose of this arrangement is to ensure that the electron is in a time-varying potential without ever being in a field (because the field does not penetrate far

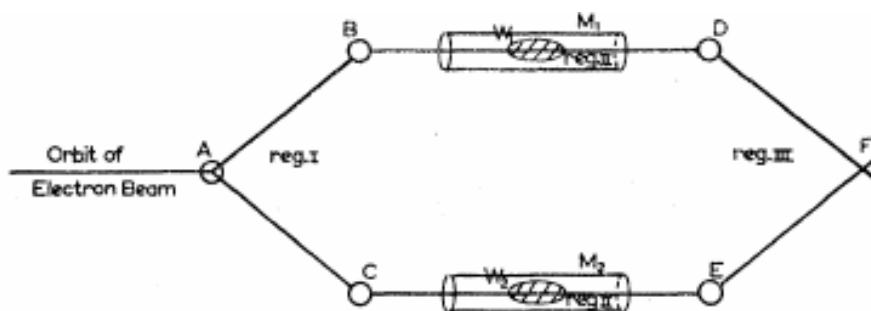


FIG. 1. Schematic experiment to demonstrate interference with time-dependent scalar potential.  $A, B, C, D, E$ : suitable devices to separate and divert beams.  $W_1, W_2$ : wave packets.  $M_1, M_2$ : cylindrical metal tubes.  $F$ : interference region.

Рис. 9.3:

from the edges of the tubes, and is nonzero only at times when the electron is far from these edges).

Now let

$$\psi(x, t) = \psi_1^{(0)}(x, t) + \psi_2^{(0)}(x, t) \quad (9.207)$$

be the wave function when the potential is absent ( $\psi_1^{(0)}$  and  $\psi_2^{(0)}$  representing the parts that pass through tubes 1 and 2, respectively). But since  $V$  is a function only of  $t$  wherever  $\psi$  is appreciable, the problem for each tube is essentially the same as that of the Faraday cage. The solution is then

$$\psi = \psi_1^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} S_1} + \psi_2^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} S_2} \quad (9.208)$$

where

$$S_1 = e \int_{t_0}^t dt \varphi_1, \quad S_2 = e \int_{t_0}^t dt \varphi_2. \quad (9.209)$$

It is evident that the interference of the two parts at  $F$  will depend on the phase difference  $(S_1 - S_2)/\hbar$ . Thus, there is a physical effect of the potentials even though no force is ever actually exerted on the electron. The effect is evidently essentially quantum-mechanical in nature because it comes in the phenomenon of interference. We are therefore not surprised that it does not appear in classical mechanics.

From relativistic considerations, it is easily seen that the covariance of the above conclusion demands that there should be similar results involving the vector potential,  $\mathbf{A}$ .

The phase difference,  $(S_1 - S_2)/\hbar$ , can also be expressed as the integral

$$\frac{e}{\hbar} \oint dt\varphi \quad (9.210)$$

around a closed circuit in space-time, where  $\varphi$  is evaluated at the place of the center of the wave packet. The relativistic generalization of the above integral is

$$\frac{e}{\hbar} \oint \left( dt\varphi - \frac{1}{c} d\mathbf{x}\mathbf{A} \right), \quad (9.211)$$

where the path of integration now goes over any closed circuit in space-time. This is the action (with opposite sign) for the charge  $e$  in the electromagnetic field given by  $A^\mu = (\varphi, \mathbf{A})$ .

As another special case, let us now consider a path in space only ( $t = \text{constant}$ ). The above argument suggests that the associated phase shift of the electron wave function ought to be (at this place this is an evidence, we will prove it below)

$$\frac{1}{\hbar} \Delta S = -\frac{e}{c\hbar} \oint d\mathbf{x}\mathbf{A}, \quad (9.212)$$

where

$$\oint d\mathbf{x}\mathbf{A} = \int ds [\nabla \times \mathbf{A}] = \int ds \mathbf{H} = \Phi \quad (9.213)$$

(the total magnetic flux inside the circuit). Stokes' theorem was used.

This corresponds to another experimental situation. By means of a current flowing through a very closely wound cylindrical solenoid of radius  $R$ , center at the origin and axis in the  $z$  direction, we create a magnetic field,  $\mathbf{H}$ , which is essentially confined within the solenoid. However, the vector potential,  $\mathbf{A}$ , evidently, cannot be zero everywhere outside the solenoid, because the total magnetic flux through every circuit containing the origin is equal to a constant

$$\Phi_0 = \int ds \mathbf{H} = \oint d\mathbf{x}\mathbf{A}. \quad (9.214)$$

To demonstrate the effects of the total flux, we begin, as before, with a coherent beam of electrons. (But now there is no need to make wave packets.) The beam is split into two parts, each going on opposite sides of the solenoid, but avoiding it. (The solenoid can be shielded from the electron beam by a thin plate which casts a shadow.) As in the former example, the beams are brought together at  $F$  (Fig. 9.4).

The Hamiltonian for this case is

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (9.215)$$

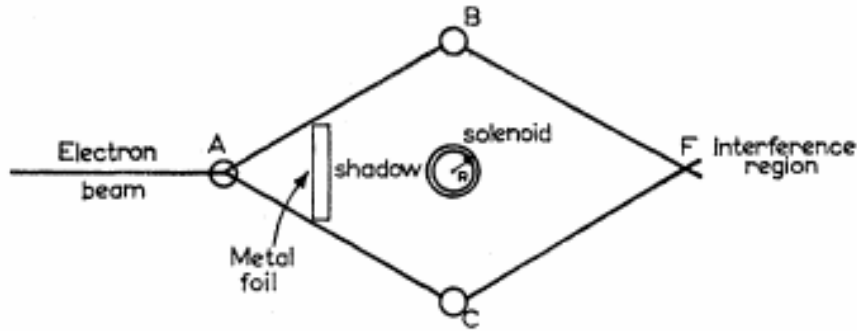


FIG. 2. Schematic experiment to demonstrate interference with time-independent vector potential.

Рис. 9.4:

If  $\psi_0(x, t)$  is a solution of the Hamiltonian  $\hat{H}_0$  (with  $\mathbf{A} = 0$ )

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0(x, t) = \hat{H}_0 \psi_0(x, t), \quad (9.216)$$

then the solution for  $\hat{H}$  will be

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S}, \quad S(\mathbf{x}) = -\frac{e}{c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} dx' \mathbf{A}(\mathbf{x}'). \quad (9.217)$$

This is an integral over a contour from  $\mathbf{x}_0$  to  $\mathbf{x}$ .

Consider first the following equalities

$$\left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 = -i\hbar \nabla e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 - \frac{e}{c} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 \quad (9.218)$$

$$= -e^{-\frac{i}{\hbar} S} (\nabla S) \psi_0 - e^{-\frac{i}{\hbar} S} i\hbar \nabla \psi_0 - \frac{e}{c} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 \quad (9.219)$$

$$= -e^{-\frac{i}{\hbar} S} \left( -\frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \psi_0 - e^{-\frac{i}{\hbar} S} i\hbar \nabla \psi_0 - \frac{e}{c} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 \quad (9.220)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} S} \hat{\mathbf{p}} \psi_0, \quad (9.221)$$

$$\left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 = e^{-\frac{i}{\hbar} S} \hat{\mathbf{p}}^2 \psi_0. \quad (9.222)$$

Then we can write

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S} = e^{-\frac{i}{\hbar} S} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 \quad (9.223)$$

$$\hat{H} \psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 e^{-\frac{i}{\hbar} S} \psi_0 \quad (9.224)$$

$$= \frac{1}{2m_e} \left( \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} S} \hat{\mathbf{p}} \psi_0 \quad (9.225)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} S} \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}^2 \psi_0 \quad (9.226)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} S} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t). \quad (9.227)$$

In singly connected regions, where

$$\mathbf{H} = [\nabla \times \mathbf{A}] = 0, \quad (9.228)$$

we can always obtain a solution for the above Hamiltonian by taking

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S}, \quad (9.229)$$

where  $\psi_0$  is the solution when  $\mathbf{A} = 0$  and where

$$\frac{1}{\hbar} \nabla S = -\frac{e}{c\hbar} \mathbf{A}. \quad (9.230)$$

But, in the experiment discussed above, in which we have a multiply connected region (the region outside the solenoid),  $\psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar} S}$  is a non-single-valued function and therefore, in general, not a permissible solution of Schrödinger's equation. Nevertheless, in our problem it is still possible to use such solutions because the wave function splits into two parts  $\psi = \psi_1 + \psi_2$ , where  $\psi_1$  represents the beam on one side of the solenoid and  $\psi_2$  the beam on the opposite side. Each of these beams stays in a simply connected region. We therefore can write

$$\psi_1 = \psi_1^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} S_1}, \quad \psi_2 = \psi_2^{(0)} e^{-\frac{i}{\hbar} S_2}, \quad (9.231)$$

where  $S_1$  and  $S_2$  are equal to  $\frac{e}{c} \int d\mathbf{x} \mathbf{A}$  along the path of the first and second beams, respectively.

The interference between the two beams will evidently depend on the phase difference,

$$\frac{1}{\hbar} (S_1 - S_2) = \frac{e}{\hbar c} \oint d\mathbf{x} \mathbf{A} = \frac{e}{\hbar c} \Phi_0. \quad (9.232)$$

This effect will exist, even though there are no magnetic forces acting in the places where the electron beam passes.

In order to avoid fully any possible question of contact of the electron with the magnetic field we note that our result would not be changed if we surrounded the solenoid by a potential barrier that reflects the electrons perfectly.

It is easy to devise hypothetical experiments in which the vector potential may influence not only the interference pattern but also the momentum. To see this, consider a periodic array of solenoids, each of which is shielded from direct contact with the beam by a small plate. This will be essentially a grating. Consider first the diffraction pattern without the magnetic field, which will have a discrete set of directions of strong constructive interference. The effect of the vector potential will be to produce a shift of the relative phase of the wave function in different elements of the gratings. A corresponding shift will take place in the directions, and therefore the momentum of the diffracted beam.



# Глава 10

## Теория рассеяния

### 10.1 Рассеяние микрочастиц

В этой главе мы будем рассматривать стационарные состояния.

#### 10.1.1 Сечение рассеяния

Волновая функция стационарных состояний имеет следующий вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\epsilon t/\hbar}. \quad (10.1)$$

Функции стационарных состояний должны удовлетворять стационарному уравнению Шрёдингера

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.2)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (10.3)$$

Оператор импульса

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (10.4)$$

Градиент в декартовых и сферических координатах

$$\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}, \quad (10.5)$$

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (10.6)$$

где введены сферические орты

$$\mathbf{e}_r = \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (10.7)$$

$$\mathbf{e}_\theta = \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{e}_r, \quad (10.8)$$

$$\mathbf{e}_\varphi = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{e}_r = \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\theta. \quad (10.9)$$

Оператор Лапласа (лапласиан) в декартовых и сферических координатах

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (10.10)$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2}, \quad (10.11)$$

где использован безразмерный оператор орбитального момента (момента импульса)

$$\hbar \hat{\mathbf{l}} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \quad (10.12)$$

$$\hat{\mathbf{l}}^2 = - \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (10.13)$$

Шаровые функции

$$\hat{\mathbf{l}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (10.14)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.15)$$

Мы ограничимся рассмотрением рассеяния на короткодействующих потенциалах, убывающих быстрее  $1/r^3$ . В этом случае при  $r \rightarrow \infty$  частица может рассматриваться как свободная, то есть асимптотика её волновой функции описывает свободную частицу.

Рассмотрим случай свободной частицы

$$V(r) = 0. \quad (10.16)$$

Волновая функция, описывающая свободную частицу, удовлетворяет следующему стационарному уравнению Шрёдингера

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (10.18)$$

Мы хорошо знаем собственные функции оператора импульса

$$\hat{\mathbf{p}}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \quad (10.19)$$

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (10.20)$$

Выразим волновые функции свободной частицы через собственные функции оператора импульса

$$\psi(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \quad (10.21)$$

$$p = |\mathbf{p}| = \sqrt{2m_e\varepsilon}, \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m_e}. \quad (10.22)$$

Значение энергии ( $\varepsilon$ ) определяет только модуль вектора импульса ( $\mathbf{p}$ ), следовательно спектр бесконечно вырожденный.

Нормировка собственных функций. Положим нормировочную константу равной единице

$$C = 1, \quad (10.23)$$

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}, \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m_e}, \quad (10.24)$$

тогда функции нормируются следующим условием

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{p}'} \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}) \quad (10.25)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar} = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{r}(\mathbf{p}'-\mathbf{p})/\hbar} \quad (10.26)$$

$$= (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \quad (10.27)$$

Рассмотрим уравнение Шрёдингера для свободной частицы с точки зрения движения в центральном поле. Будем искать решение с определённым орбитальным моментом ( $l$ ) и его проекцией ( $m$ ) в виде

$$\psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) = C R_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (10.28)$$

где  $C$  – нормировочная константа. Уравнение Шрёдингера может быть записано в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (10.29)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{l}}^2}{r^2} \right) \psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) \quad (10.30)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l(r) = \varepsilon R_l(r) \quad (10.31)$$

Поделим Ур. (10.31) на  $\varepsilon$ , введём переменную

$$x = r\sqrt{\frac{2m_e\varepsilon}{\hbar^2}}, \quad r = x\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e\varepsilon}}, \quad (10.32)$$

$$x = kr, \quad k = \sqrt{\frac{2m_e\varepsilon}{\hbar^2}} \quad (10.33)$$

и домножим слева на  $x^2$ . Тогда мы получим следующее уравнение

$$\left(x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2x \frac{\partial}{\partial x} + [x^2 - l(l+1)]\right) R_l\left(\frac{\hbar}{\sqrt{2m_e\varepsilon}}x\right) = 0, \quad (10.34)$$

которое может быть сведено к уравнению для сферических функций Бесселя. Сферические функции Бесселя удовлетворяют следующему уравнению

$$\left(x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2x \frac{\partial}{\partial x} + [x^2 - l(l+1)]\right) j_l(x) = 0. \quad (10.35)$$

Получаем, что функция  $R_l(r)$  может быть выражена через сферические функции Бесселя

$$R_l(r) = R_l\left(x\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e\varepsilon}}\right) = j_l(x) = j_l\left(r\sqrt{\frac{2m_e\varepsilon}{\hbar^2}}\right) = j_l(kr). \quad (10.36)$$

Сферические функции Бесселя представляют собой регулярное в нуле решение. Асимптотики функций Бесселя

$$j_l(x) \approx \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \quad x \rightarrow 0 \quad (10.37)$$

$$j_l(x) \approx \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\pi l}{2}\right), \quad x \rightarrow \infty. \quad (10.38)$$

Нормировка функций Бесселя

$$\int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) j_l(k'r) = \frac{\pi}{2k^2} \delta(k - k'). \quad (10.39)$$

Волновые функции свободной частицы с определённой энергией ( $\varepsilon$ ), орбитальным моментом ( $l$ ) и его проекцией ( $m$ ) имеют вид

$$\psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) = C R_{\varepsilon l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = C j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (10.40)$$

$$k = \sqrt{\frac{2m_e\varepsilon}{\hbar^2}} = \frac{p}{\hbar}, \quad \varepsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e}. \quad (10.41)$$

Уровни энергии вырождены по орбитальному моменту ( $l$ ) и его проекции ( $m$ ).

Нормировка функций  $\psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r})$

$$\langle \psi_{\varepsilon lm} | \psi_{\varepsilon' l' m'} \rangle = \int_0^\infty dr r^2 \int d\theta \sin \theta \int d\varphi \psi_{\varepsilon lm}^*(\mathbf{r}) \psi_{\varepsilon' l' m'}(\mathbf{r}) \quad (10.42)$$

$$= |C|^2 \int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) j_{l'}(k'r) \int d\theta \sin \theta d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad (10.43)$$

$$= |C|^2 \frac{\pi}{2k^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (10.44)$$

Используя свойства дельта-функции, перейдём к дельта-функции от энергии

$$\delta(k - k') = \delta(k(\varepsilon) - k(\varepsilon')) = \frac{1}{\left| \frac{dk(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (10.45)$$

$$= \sqrt{\frac{2\varepsilon \hbar^2}{m_e}} \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (10.46)$$

Тогда нормировка функций  $\psi_{\varepsilon' l' m'}$  будет выглядеть как

$$\langle \psi_{\varepsilon lm} | \psi_{\varepsilon' l' m'} \rangle = |C|^2 \frac{\pi}{2k^2} \sqrt{\frac{2\varepsilon \hbar^2}{m_e}} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (10.47)$$

$$= |C|^2 \left[ \frac{\pi^2 \hbar^6}{8m_e^3 \varepsilon} \right]^{1/2} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (10.48)$$

Положим нормировочную константу  $C$  равной

$$C = \left[ \frac{8m_e^3 \varepsilon}{\pi^2 \hbar^6} \right]^{1/4}. \quad (10.49)$$

Рассмотрим два набора волновых функций для свободной частицы: состояния с определённым значением импульса

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{r}\mathbf{p}/\hbar}, \quad (10.50)$$

$$\langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi_{\mathbf{p}'} \rangle = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (10.51)$$

и состояния с определённым значением орбитального момента и его проекции

$$\psi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{8m_e^3 \varepsilon}{\pi^2 \hbar^6} \right]^{1/4} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad k = \frac{\sqrt{2m_e \varepsilon}}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}, \quad (10.52)$$

$$\langle \psi_{\varepsilon lm} | \psi_{\varepsilon' l' m'} \rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (10.53)$$

Оба эти набора собственных функций являются полными наборами.

Асимптотика функций Бесселя имеет вид

$$j_l(kr) \approx \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right), \quad r \rightarrow \infty, \quad (10.54)$$

следовательно  $\psi_{\varepsilon lm} \sim \frac{1}{r}$  при  $r \rightarrow \infty$ . С другой стороны  $|\psi_{\mathbf{p}}| = 1$ . Здесь нет противоречия. Понять их поведение можно, изучая разложение экспоненты по функциям Бесселя

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta), \quad (10.55)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} i^l 4\pi j_l(kr) Y_{lm}^*(\boldsymbol{\nu}) Y_{lm}(\mathbf{n}), \quad (10.56)$$

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}, \quad \boldsymbol{\nu} = \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}, \quad \cos\theta = \boldsymbol{\nu}\mathbf{n}. \quad (10.57)$$

Рассмотрим движение в короткодействующем потенциале  $V(r)$ .

Стационарное уравнение Шрёдингера

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r)\right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.58)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r)\right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (10.59)$$

Будем считать, что потенциал  $V(r)$  стремится к нулю при  $r \rightarrow \infty$  достаточно быстро так, что мы можем представить асимптотику собственной функции уравнения Шрёдингера в виде

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (10.60)$$

где

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad - \quad \text{падающая (incident) волна}, \quad (10.61)$$

$$f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \quad - \quad \text{рассеянная (scattered) волна}. \quad (10.62)$$

Левая часть Ур. (10.60) описывает свободную частицу. Функция  $f(\theta, \varphi)$  называется амплитудой рассеяния.

Поток для функции  $\psi$

$$\mathbf{j}[\psi] = \frac{1}{2m_e} ((\hat{\mathbf{p}}\psi)^* \psi + \psi^* \hat{\mathbf{p}}\psi) \quad (10.63)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m_e} ((\nabla\psi)^* \psi - \psi^* \nabla\psi). \quad (10.64)$$

В классической механике поток – это произведение плотности вероятности ( $\rho$ ) на скорость ( $\mathbf{v}$ )

$$\mathbf{j} = \mathbf{v} \rho. \quad (10.65)$$

Учитывая, что  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m_e$  и  $\rho = |\psi|^2$ , легко убедиться, что определение потока Ур. (10.63) переходит в классическое определение потока. Размерность потока  $m^{-2}s^{-1}$ , а его физический смысл – количество частиц, проходящих через единицу площади (перпендикулярной вектору  $\mathbf{j}$ ) в единицу времени. Соответственно, поток  $\mathbf{j}$ , умноженный на площадь  $S$  (перпендикулярную вектору  $\mathbf{j}$ ), даёт число частиц проходящих через площадь  $S$  в единицу времени.

Рассмотрим поток для падающей волны  $\psi^{\text{inc}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$

$$\mathbf{j}[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}] = \frac{1}{2m_e} ((\hat{\mathbf{p}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}})^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = \frac{\mathbf{k}\hbar}{m_e} = \frac{\mathbf{p}}{m_e}. \quad (10.66)$$

Поток является константой.

Рассмотрим поток для рассеянной волны  $\psi^{\text{scat}} = f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}$ .

Градиент в сферических координатах

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (10.67)$$

Рассмотрим отдельно градиент рассеянной волны

$$\nabla f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \left( f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) \quad (10.68)$$

$$= \mathbf{e}_r \left( ikf \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) + \mathbf{e}_r \left( -f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r^2} \right) \quad (10.69)$$

$$+ \mathbf{e}_\theta \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} f \right) + \mathbf{e}_\varphi \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} f \right) \quad (10.70)$$

$$= \mathbf{e}_r \left( ikf \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) + \mathcal{O} \left( \frac{1}{r^2} \right). \quad (10.71)$$

Теперь вычислим поток рассеянной волны

$$\mathbf{j}[\psi^{\text{scat}}] = \frac{i\hbar}{2m_e} ((\nabla\psi)^*\psi - \psi^*\nabla\psi) \quad (10.72)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m_e} \left( \mathbf{e}_r \left( -ikf^* \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} - f^* \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \mathbf{e}_r \left( ikf \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \right) \right) + \mathcal{O} \left( \frac{1}{r^3} \right) \quad (10.73)$$

$$= \left| \frac{f}{r} \right|^2 \frac{k\hbar \mathbf{e}_r}{m_e} + \mathcal{O} \left( \frac{1}{r^3} \right) \quad (10.74)$$

$$= \left| \frac{f}{r} \right|^2 \frac{p\mathbf{e}_r}{m_e} + \mathcal{O} \left( \frac{1}{r^3} \right). \quad (10.75)$$

Заметим, что поток для функции  $\psi = \psi^{\text{inc}} + \psi^{\text{scat}}$  (см. Ур. (10.60)) равен

$$\mathbf{j}[\psi] = \mathbf{j}[\psi^{\text{inc}}] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right). \quad (10.76)$$

Мы рассматриваем состояние с асимптотикой

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (10.77)$$

Элементарный телесный угол, площадь и объём имеют вид

$$d\Omega = d\theta \sin\theta d\varphi, \quad (10.78)$$

$$dS = r^2 d\theta \sin\theta d\varphi = r^2 d\Omega, \quad (10.79)$$

$$dV = dr dS = dr r^2 d\theta \sin\theta d\varphi. \quad (10.80)$$

Дифференциальное сечение рассеяния: число частиц в единицу времени, рассеянных в телесный угол  $d\Omega$ , делённое на поток падающих частиц,

$$d\sigma = \frac{|\mathbf{j}[\psi^{\text{scat}}]| dS}{|\mathbf{j}[\psi^{\text{inc}}]|}, \quad r \rightarrow \infty \quad (10.81)$$

$$= \frac{\left| \mathbf{j} \left[ f \frac{e^{ikr}}{r} \right] \right| dS}{|\mathbf{j}[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}]|}, \quad r \rightarrow \infty \quad (10.82)$$

$$= \frac{\left| \frac{f}{r} \right|^2 \frac{\hbar \mathbf{k} \mathbf{e}_r}{m_e} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^3}\right) \Big| r^2 d\Omega}{\left| \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} \right|}, \quad r \rightarrow \infty \quad (10.83)$$

$$= \frac{\left| f \right|^2 \frac{\hbar \mathbf{k} \mathbf{e}_r}{m_e} \Big| d\Omega}{\left| \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} \right|} = |f|^2 d\Omega. \quad (10.84)$$

С учётом Ур. (10.76) можно также определять дифференциальное сечение как

$$d\sigma = \frac{|\mathbf{j}[\psi^{\text{scat}}]| dS}{|\mathbf{j}[\psi]|}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (10.85)$$

Из определений Ур. (10.81), (10.85) видно, что сечение не зависит от нормировки функции  $\psi$ .

Полное сечение рассеяния

$$\sigma = \int d\sigma = \int d\Omega |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (10.86)$$



Замечание:

$S_0$  – площадь, перпендикулярная вектору  $\mathbf{k}$ , постоянна.

$\mathbf{j}[\psi^{\text{inc}}] = \mathbf{j}[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}] = \frac{\mathbf{k}\hbar}{m_e}$  – поток падающей волны постоянен.

$S_0 \cdot \mathbf{j}[\psi^{\text{inc}}]$  – число падающих частиц, проходящих через площадь  $S_0$  в единицу времени, постоянно.

$S = 4\pi r^2$  – площадь сферы радиуса  $r$ , пропорциональна  $r^2$ .

$\mathbf{j}[\psi^{\text{scat}}] = \mathbf{j}[f \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}] = \left| \frac{f}{r} \right|^2 \frac{\hbar \mathbf{k} e_r}{m_e} + O(\frac{1}{r^3})$  – поток рассеянной волны пропорционален  $\frac{1}{r^2}$ .

$S \cdot |\mathbf{j}[\psi^{\text{scat}}]|$  – число рассеянных частиц, проходящих через сферу радиуса  $r$  (при  $r \rightarrow \infty$ ) в единицу времени, постоянно.

Подведём итог этого параграфа. Мы рассматриваем рассеяние короткодействующим потенциалом. В таком потенциале асимптотика волновой функции имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (10.87)$$

Функция  $f(\theta, \varphi)$  называется амплитудой рассеяния. Дифференциальное сечение определяется через амплитуду рассеяния как

$$d\sigma = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (10.88)$$

Размерность сечения – площадь.

Физический смысл дифференциального сечения рассеяния – количество частиц рассеянных в телесный угол  $d\Omega$  в единицу времени, делённое на поток падающих частиц.

## 10.2 Функция Грина и интегральная форма уравнения Шрёдингера.

Волновая функция, описывающая частицу, развивается во времени, согласно уравнению Шрёдингера

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (10.89)$$

Стационарные состояния

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-i\epsilon t/\hbar}. \quad (10.90)$$

Функции стационарных состояний должны удовлетворять стационарному уравнению Шрёдингера

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.91)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (10.92)$$

Мы рассматриваем непрерывный спектр короткодействующих потенциалов ( $V \cdot r^3 \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ). Энергия таких состояний может быть представлена в виде

$$\varepsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e}, \quad p = k \hbar. \quad (10.93)$$

Величина  $p$  имеет смысл модуля импульса частицы при  $r \rightarrow \infty$ .

Перепишем уравнение Ур. (10.92) в виде

$$(\Delta + k^2) \psi(\mathbf{r}) = \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (10.94)$$

Функция Грина (Green's function) для свободной частицы удовлетворяет уравнению

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (10.95)$$

Функция Грина с нужной нам асимптотикой имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (10.96)$$

Действительно, рассмотрим случай  $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$

$$(\Delta + k^2) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0, \quad \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'. \quad (10.97)$$

Решение этого уравнения можно найти в виде

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (10.98)$$

Ввиду коммутации градиента и сдвига, функция  $f$  должна удовлетворять уравнению

$$(\Delta + k^2) f(r) = 0, \quad r \neq 0. \quad (10.99)$$

С учётом того, что функция  $f$  не зависит от угловых переменных, она должна удовлетворять уравнению

$$(\Delta + k^2) f(r) = \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + k^2 \right) f(r) = 0, \quad r \neq 0. \quad (10.100)$$

Нетрудно убедиться, что решением этого уравнения являются функции

$$f^{(\pm)}(r) = C \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \quad (10.101)$$

С учётом уравнения Пуассона

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}) \quad (10.102)$$

константа  $C$  должна равняться

$$C = -\frac{1}{4\pi}. \quad (10.103)$$

Получаем следующее выражение для функции Грина с нужной нам асимптотикой

$$G^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (10.104)$$

Введём волновую функцию свободной частицы  $\psi_0(\mathbf{r})$ , которая имеет энергию  $\varepsilon$  и удовлетворяет уравнениям Ур. (10.91), (10.92) с  $V(\mathbf{r}) = 0$  и, соответственно,

$$(\Delta + k^2)\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \quad (10.105)$$

Решение уравнения Шрёдингера Ур. (10.94) должно удовлетворять следующему уравнению

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'). \quad (10.106)$$

Это есть интегральная форма уравнения Шрёдингера Ур. (10.91), (10.92), (10.94). Убедимся в этом, подставив функцию  $\psi(\mathbf{r})$  в виде (10.106) в Ур. (10.94)

$$(\Delta + k^2)\psi(\mathbf{r}) = (\Delta + k^2)\psi_0(\mathbf{r}) + (\Delta + k^2) \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (10.107)$$

$$= \int d^3\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (10.108)$$

$$= \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (10.109)$$

Возьмём в качестве  $\psi_0$  падающую волну

$$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{ik_0 r}. \quad (10.110)$$

Интегральное ур. Шрёдингера (10.106) примет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} + \int d^3\mathbf{r}' (-1) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}'). \quad (10.111)$$

Для простоты изложения предположим, что потенциал  $V(r) = 0$  при  $r > R$ . В этом случае подынтегральное выражение отлично от нуля только при  $|\mathbf{r}'| < R$  и, соответственно, при больших  $r$  мы можем разложить подынтегральное выражение по степеням  $\frac{r'}{r}$ . Заметим (без доказательства), что это утверждение справедливо для потенциалов  $r^3V(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Последний член равенства (10.111) ведёт себя как  $\frac{1}{r}$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Амплитуда рассеяния была определена из анализа асимптотики функции  $\psi(\mathbf{r})$  Ур. (10.60)

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (10.112)$$

Рассмотрим вид уравнения (10.111) при  $r \rightarrow \infty$ .

Начнём с рассмотрения  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  при фиксированном  $r'$  и  $r \rightarrow \infty$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 = r^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}' + r'^2 = r^2 \left\{ 1 - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2} \right\} = r^2 \left\{ 1 - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} \right\} + O(r^0) \quad (10.113)$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \left[ r^2 \left\{ 1 - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + \frac{r'^2}{r^2} \right\} \right]^{1/2} = r \left\{ 1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r^2} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \right\} \quad (10.114)$$

$$= r - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}'}{r} + O\left(\frac{1}{r}\right). \quad (10.115)$$

Здесь было использовано разложение в ряд Тейлора

$$[1 - x]^{1/2} = 1 - \frac{1}{2}x + O(x^2). \quad (10.116)$$

Введём вектор

$$\mathbf{k} = k \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad k = |\mathbf{k}_0|, \quad \varepsilon = \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e}. \quad (10.117)$$

Используя Ур. (10.115), мы можем написать следующие оценки

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = kr - \mathbf{k}\mathbf{r}' + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right) \quad (10.118)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right) \quad (10.119)$$

$$\exp[ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|] = \exp\left[ikr - i\mathbf{k}\mathbf{r}' + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)\right] \quad (10.120)$$

$$= \exp[ikr] \cdot \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}'] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right) \quad (10.121)$$

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right). \quad (10.122)$$

Подставляя оценку (10.122) в Ур. (10.111)

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} + \int d^3\mathbf{r}' (-1) \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'), \quad (10.123)$$

получаем следующее выражение

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} + \int d^3\mathbf{r}' (-1) \frac{e^{ikr}}{4\pi r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} \frac{2m_e}{\hbar^2} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right) \quad (10.124)$$

$$= e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} - \frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right). \quad (10.125)$$

Сравнивая полученное выражение с асимптотикой (10.60) или (10.112), находим амплитуду рассеяния

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'), \quad (10.126)$$

где зависимость от углов  $\theta, \varphi$  содержится в векторе

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}(\theta, \varphi) = k \frac{\mathbf{r}(\theta, \varphi)}{r}. \quad (10.127)$$

Угол  $\theta$  отсчитывается от направления вектора  $\mathbf{k}_0$ .

Дифференциальное сечение рассеяния связано следующим образом с амплитудой (см. Ур. (10.88))

$$d\sigma = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (10.128)$$

## 10.3 Формула Борна

Отбросим в Ур. (10.125) члены  $O\left(\frac{1}{r^2}\right)$  и будем решать полученное интегральное уравнение

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} - \frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}'). \quad (10.129)$$

методом последовательных приближений. Это есть метод Борна (Max Born).

Нулевое приближение

$$\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}}. \quad (10.130)$$

Первое борновское приближение

$$\psi^{(1)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} - \frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi^{(0)}(\mathbf{r}') \quad (10.131)$$

$$= e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} - \frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}_0-\mathbf{k})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}'). \quad (10.132)$$

Выражение для  $n$ -ого приближения имеет вид

$$\psi^{(n)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} - \frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi^{(n-1)}(\mathbf{r}'). \quad (10.133)$$

Условия применимости борновского приближения: необходимо, чтобы последний член в Ур. (10.132) был мал. Это может быть выполнено при малых рассеивающих потенциалах  $V$  или при быстрых рассеиваемых частицах

$$kd \gg 1, \quad (10.134)$$

где  $d$  – радиус действия потенциала  $V$  (в этом случае подынтегральная функция будет сильно осциллировать и, следовательно, интеграл будет мал).

Мы ограничимся первым борновским приближением. В рамках этого приближения амплитуда имеет следующий вид

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}_0-\mathbf{k})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \quad (10.135)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}), \quad (10.136)$$

где мы ввели прямое и обратное преобразование Фурье как

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}), \quad (10.137)$$

$$V(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{V}(\mathbf{k}), \quad (10.138)$$

соответственно.

Вектор  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$  определяет переданный импульс ( $\Delta\mathbf{p} = -\mathbf{K}\hbar$ ). Используя этот вектор амплитуда запишется в виде

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \quad (10.139)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{K}), \quad (10.140)$$

Рассмотрим первое борновское приближение для центрального поля  $V(\mathbf{r}) = V(r)$

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'} V(r') \quad (10.141)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int_0^\infty dr' r'^2 \int_0^\pi d\theta' \sin\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi' e^{iKr' \cos\theta'} V(r'). \quad (10.142)$$

Здесь угол  $\theta'$  отсчитывается от направления вектора  $\mathbf{K}$ . Интегрирование по углу  $\varphi'$  даёт  $2\pi$ . Интегрирование по углу  $\theta'$  заменяется на интегрирование по  $\cos\theta'$

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \int_{-1}^1 d\cos\theta' e^{iKr' \cos\theta'} V(r') \quad (10.143)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \left. \frac{e^{iKr' \cos\theta'}}{iKr'} \right|_{\cos\theta'=-1}^{\cos\theta'=1} V(r') \quad (10.144)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \frac{e^{iKr'} - e^{-iKr'}}{iKr'} V(r') \quad (10.145)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 2 \frac{\sin(Kr')}{Kr'} V(r') \quad (10.146)$$

$$= \frac{2m_e}{\hbar^2 K} \int_0^\infty dr' r' \sin(Kr') V(r'). \quad (10.147)$$

Рассмотрим модуль вектора  $\mathbf{K}$

$$K = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = (|\mathbf{k}_0|^2 + |\mathbf{k}|^2 - 2\mathbf{k}_0\mathbf{k})^{1/2} \quad (10.148)$$

$$= (2k^2 - 2k \cos\theta)^{1/2} = k\sqrt{2}(1 - \cos\theta)^{1/2} = k\sqrt{2} \left(2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right)^{1/2} \quad (10.149)$$

$$= 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (10.150)$$

Угол  $\theta$  – это угол между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_0$  (см. Ур. (10.127)).

Заметим, что в случае центрального поля амплитуда не зависит от угла  $\varphi$ . Рассеяние обладает аксиальной симметрией.

## 10.4 Рассеяние заряженных частиц на экранированном кулоновском потенциале (потенциале Юкавы)

Рассмотрим рассеяния на экранированном кулоновском потенциале – потенциале Юкавы

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r} e^{-\lambda r}, \quad \lambda \rightarrow 0. \quad (10.151)$$

В первом борновском приближении сечение выражается через Фурье-образ потенциала (Ур. (10.135))

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \quad (10.152)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{K}), \quad (10.153)$$

где модуль вектора  $K$  (переданного импульса) имеет вид

$$K = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (10.154)$$

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = \frac{2m_e}{\hbar^2 K} \int_0^\infty dr' r' \sin(Kr') V(r') \quad (10.155)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2 K} \int_0^\infty dr' r' \sin(Kr') \frac{e^{-\lambda r'}}{r'} \quad (10.156)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2 K} \int_0^\infty dr' \frac{1}{2i} (e^{iKr'} - e^{-iKr'}) e^{-\lambda r'} \quad (10.157)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2 K} \frac{1}{2i} \left( -\frac{1}{iK - \lambda} + \frac{1}{-iK - \lambda} \right) \quad (10.158)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2 K} \frac{1}{2i} \left( \frac{2iK}{K^2 + \lambda^2} \right) \quad (10.159)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2} \left( \frac{1}{K^2 + \lambda^2} \right) \quad (10.160)$$

$$= -\frac{2m_e \alpha}{\hbar^2 4k^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} + \lambda^2} \right) = -\frac{m_e \alpha}{2p^2} \left( \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} + \lambda^2} \right). \quad (10.161)$$



$$p = \hbar k \quad (10.162)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f^{(1)}(\theta, \varphi)|^2 = \left( \frac{m_e \alpha}{2p^2} \right)^2 \left| \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2} + \lambda^2} \right|^2 \quad (10.163)$$

При  $\lambda \rightarrow 0$  эта формула переходит в формулу Резерфорда.

Амплитуда рассеяния в потенциале  $V(r) = -\frac{\alpha}{r}$  (амплитуда приведена в атомных единицах  $m_e = \hbar = |e| = 1$ ) имеет вид

$$f(\theta, \varphi) = \frac{\alpha}{2p^2 \sin^2(\frac{\theta}{2})} \frac{\Gamma(1 - i\alpha/p)}{\Gamma(1 + i\alpha/p)} \exp\left(\frac{i\alpha}{p} \ln \sin^2 \frac{\theta}{2}\right). \quad (10.164)$$

Эта формула отличается от Ур. (10.161) при  $\lambda \rightarrow 0$  фазовым множителем.

## 10.5 Рассеяние заряженных частиц атомами

Рассмотрим рассеяние заряженных частиц атомами. Будем рассматривать этот процесс в первом борновском приближении.

Рассмотрим уравнение Пуассона

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \quad (10.165)$$

Потенциал точечного заряда величины  $|e|Z$ , то есть, потенциал, отвечающий плотности заряда ( $e < 0$ )

$$\rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = |e|Z\delta(\mathbf{r}), \quad \int d\mathbf{r} \rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = |e|Z, \quad (10.166)$$

должен удовлетворять уравнению

$$\Delta \frac{|e|Z}{r} = -4\pi|e|Z\delta(\mathbf{r}) = -4\pi\rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}). \quad (10.167)$$

Это равенство позволяет нам написать связь плотности распределения заряда и создаваемым ею потенциалом

$$\Delta\Phi^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}). \quad (10.168)$$

Потенциальная энергия электрона в потенциале  $\Phi^{\text{nuc}}(\mathbf{r})$  имеет вид

$$V^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = -|e|\Phi^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2 Z}{r}. \quad (10.169)$$

Сделаем преобразование Фурье для потенциальной энергии, то есть сделаем преобразование Фурье для равенства

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\Delta\Phi(\mathbf{r}) \quad (10.170)$$

$$\tilde{\rho} = \int d^3\mathbf{r}e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int d^3\mathbf{r}e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\Delta\Phi(\mathbf{r}) \quad (10.171)$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int d^3\mathbf{r}(\Delta e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}})\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int d^3\mathbf{r}(-q^2)e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}\Phi(\mathbf{r}) \quad (10.172)$$

$$= \frac{q^2}{4\pi}\tilde{\Phi}(\mathbf{q}). \quad (10.173)$$

Находим связь Фурье образа потенциальной энергии и плотности заряда

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = -|e|\tilde{\Phi}(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi|e|}{q^2}\tilde{\rho}(\mathbf{q}). \quad (10.174)$$

Будем рассматривать атом как ядро с зарядом  $|e|Z$  и  $Z$  штук электронов с зарядами  $e$  ( $e < 0$ ). Плотность распределения электронов обозначим как  $\rho^{\text{el}}(\mathbf{r})$ , она определяется диагональным элементом одночастичной матрицы плотности

$$\rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -|e|n^{\text{el}}(\mathbf{r}), \quad \int d^3\mathbf{r}n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = Z. \quad (10.175)$$

$$n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad N = Z, \quad (10.176)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = 1, \quad (10.177)$$

где  $\Psi$  – волновая функция атомных электронов.

Будем считать, плотность распределения электронов сферически симметрична

$$n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = n^{\text{el}}(r). \quad (10.178)$$

Рассмотрим плотность распределения заряда атоме

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{el}}(\mathbf{r}) \quad (10.179)$$

$$= |e|Z\delta(\mathbf{r}) - |e|n^{\text{el}}(\mathbf{r}) \quad (10.180)$$

$$\tilde{\rho}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (10.181)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} (|e|Z\delta(\mathbf{r}) - |e|n^{\text{el}}(\mathbf{r})) \quad (10.182)$$

$$= |e|Z - |e| \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = |e|Z - |e|F(\mathbf{q}) \quad (10.183)$$

Здесь мы ввели **атомный формфактор**

$$F(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} n^{\text{el}}(\mathbf{r}). \quad (10.184)$$

Так как плотность распределения электронов сферически симметрична Ур. (10.178), то атомный формфактор тоже сферически симметричен

$$F(\mathbf{q}) = F(q). \quad (10.185)$$

Используя связь плотности распределения заряда и отвечающего ей потенциала Ур. (10.174)

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi|e|}{q^2} \tilde{\rho}(\mathbf{q}), \quad (10.186)$$

можем записать

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} (Z - F(q)). \quad (10.187)$$

В первом борновском приближении сечение рассеяния выражается через Фурье-образ потенциала (Ур. (10.135))

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \quad (10.188)$$

$$= -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) = -\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2} \tilde{V}(\mathbf{K}), \quad (10.189)$$

где модуль вектора  $K$  (переданного импульса) имеет вид (Ур. (10.150))

$$K = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (10.190)$$

Сечение рассеяние выражается через амплитуду как

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f^{(1)}(\theta, \varphi)|^2 \quad (10.191)$$

$$= \left(\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{K^2}\right)^2 |Z - F(K)|^2 \quad (10.192)$$

$$= \left(\frac{2m_e e^2}{\hbar^2 4k^2}\right)^2 \frac{|Z - F(2k \sin \frac{\theta}{2})|^2}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (10.193)$$

Если положить  $F = 0$ , что отвечает случаю отсутствия электронов, то мы получим формулу Резерфорда (амплитуда будет неправильная см. Ур. (10.164)).

Рассмотрим рассеяние на малые углы  $\theta$ . Им отвечают малые значения  $K$  или  $q$ . Тогда атомный формфактор можно разложить в ряд Тейлора

$$F(q) = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} n^{\text{el}}(r) \quad (10.194)$$

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{q}\mathbf{r} - \frac{(\mathbf{q}\mathbf{r})^2}{2!} + \dots \quad (10.195)$$

$$F(q) = \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} n^{\text{el}}(r) \quad (10.196)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} n^{\text{el}}(r) + \int d^3\mathbf{r} (i\mathbf{q}\mathbf{r}) n^{\text{el}}(r) + \int d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{q}\mathbf{r})^2}{2} n^{\text{el}}(r) + O(q^3) \quad (10.197)$$

$$= Z + q^2 C_2 + q^4 C_4 + O(q^6). \quad (10.198)$$

Член разложения, линейный по  $\mathbf{q}$ , равен нулю

$$\int d^3\mathbf{r} (i\mathbf{q}\mathbf{r}) n^{\text{el}}(r) = 0 \quad (10.199)$$

$$\int d\Omega (i\mathbf{q}\mathbf{r}) = 0. \quad (10.200)$$

Рассмотрим квадратичный член по  $q$

$$\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} (i\mathbf{q}\mathbf{r})^2 n^{\text{el}}(r) = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (-q^2 r^2) \cos^2\theta n^{\text{el}}(r) \quad (10.201)$$

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2\theta = \frac{1}{2} \frac{2}{3} 2\pi = \frac{2\pi}{3}, \quad (10.202)$$

$$\int d^3\mathbf{r} r^2 n^{\text{el}}(r) = 4\pi \int_0^\infty dr r^4 n^{\text{el}}(r) \sim a_0^2 Z \quad - \text{см. ниже}, \quad (10.203)$$

$$\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} (i\mathbf{q}\mathbf{r})^2 n^{\text{el}}(r) \sim a_0^2 Z q^2, \quad (10.204)$$

где  $a_0$  – борковский радиус (здесь это просто размерный множитель)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}. \quad (10.205)$$

Оценка Ур. (10.203) следует из следующих рассуждений. Рассмотрим нормировку матрицы плотности Ур. (10.175)

$$\int d^3\mathbf{r} n^{\text{el}}(\mathbf{r}) = Z. \quad (10.206)$$

Радиусы атомов относительно слабо зависят от  $Z$ , см. Рис. 10.1. Для большинства атомов

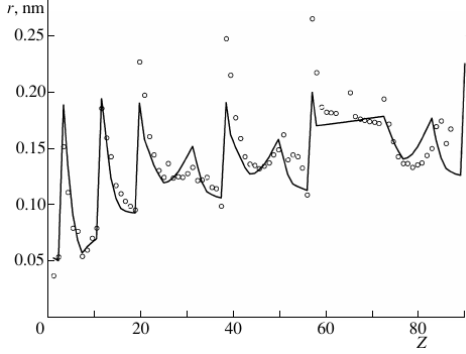


Рис. 10.1: Теоретические данные для радиуса атомов. График взят из [А. М. Dolgonosov, Russian Journal of Physical Chemistry A, **82**, No. 12, 2079 (2008)].

их радиусы лежат в интервале  $0.1 - 0.2 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Следовательно для оценки рассматриваемого интеграла (10.203) матрицу плотности можно считать однородной, пропорциональной  $Z$ .

Итак, мы разложили атомный формфактор в ряд по чётным степеням  $q$

$$F(q) = Z + q^2 C_2 + q^4 C_4 + O(q^6). \quad (10.207)$$

При рассеянии на малые углы  $\theta$  (малых  $q$ ) мы можем ограничиться квадратичным членом

$$|Z - F(q)| \approx |C_2|q^2 \sim a_0^2 Z q^2. \quad (10.208)$$

Дифференциальное сечение рассеяния имеет вид (см. Ур. (10.192),  $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ )

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{K^2}\right)^2 |Z - F(K)|^2 \quad (10.209)$$

$$\approx \left(\frac{2m_e}{4\pi\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{K^2}\right)^2 |C_2 K^2|^2 \quad (10.210)$$

$$= \left(\frac{2m_e e^2}{\hbar^2}\right)^2 |C_2|^2 \sim \left(\frac{2m_e e^2}{\hbar^2}\right)^2 a_0^4 Z^2 \sim a_0^2 Z^2. \quad (10.211)$$

Мы получили, что при рассеянии на малые углы дифференциальное сечение рассеяния не зависит от углов и пропорционально  $a_0^2 Z^2$ .

## 10.6 Метод парциальных волн

Рассмотрим рассеяние на центральном поле  $V(\mathbf{r}) = V(r)$ .

Выше мы рассматривали первое борновское приближение Ур. (10.131), которое применимо для описания рассеяния быстрых частиц (см. Ур. (10.134)). Рассмотрим теперь метод парциальных волн; ряд этого приближения быстро сходится для рассеяния медленных частиц (см. Ур. (10.264)).

Будем искать собственную функцию уравнения Шрёдингера с асимптотикой Ур. (10.60)

$$\psi(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (10.212)$$

в виде разложения по парциальным волнам

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} P_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.213)$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.214)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (10.215)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}). \quad (10.216)$$

Функция  $P_l(r)$  должна удовлетворять уравнению (см. Ур. (6.517), (6.522), (6.528))

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) \right) P_l(r) = \varepsilon P_l(r). \quad (10.217)$$

Преобразуем это уравнение к виду

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_e \varepsilon}{\hbar^2} - \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \right) P_l(r) = 0, \quad (10.218)$$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \right) P_l(r) = 0, \quad (10.219)$$

где мы ввели (см. (10.41))

$$k = \sqrt{\frac{2m_e \varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (10.220)$$

Рассмотрим асимптотику функции  $P_l(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ . По прежнему считая, что потенциал  $V$  короткодействующий ( $r^3V \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ ), мы можем записать (см. Ур (6.549))

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2\right)P_l(r) = 0, \quad r \rightarrow \infty, \quad (10.221)$$

$$P_l(r) = c_+e^{ikr} - c_-e^{-ikr} = \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right). \quad (10.222)$$

Мы выделили член  $\frac{\pi l}{2}$  из-за асимптотики функций Бесселя (см. Ур. (10.54))

$$j_l(kr) \sim \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right), \quad r \rightarrow \infty. \quad (10.223)$$

Получается, что вклад короткодействующего потенциала  $V$  в асимптотику функции  $P_l(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  заключается только в появлении дополнительной фазы  $\delta_l$  (по сравнению со случаем  $V = 0$ , где  $P_l(r) = \text{const} \cdot r j_l(kr)$ , Ур. (10.52)). Величина  $\delta_l$  называется **фазой рассеяния**, отвечающей  $l$ -ой парциальной волне. В общем случае фазы рассеяния являются функциями от волнового вектора  $\delta_l = \delta_l(k)$ .

Сечение рассеяния должно определяться фазами  $\delta_l = \delta_l(k)$ .

Таким образом, при  $r \rightarrow \infty$  функция  $P_l(r)$  имеет следующую асимптотику

$$P_l(r) \sim \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) = \frac{1}{2i} \left( e^{ikr} e^{-i\frac{\pi l}{2}} e^{i\delta_l} - e^{-ikr} e^{i\frac{\pi l}{2}} e^{-i\delta_l} \right) \quad (10.224)$$

$$= \frac{e^{ikr}}{2i} (-i^l) e^{i\delta_l} - \frac{e^{-ikr}}{2i} i^l e^{-i\delta_l}. \quad (10.225)$$

Соответственно, функция  $\psi(\mathbf{r})$  имеет асимптотику (см. (10.213))

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \frac{e^{ikr}}{2ir} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} (-i^l) e^{i\delta_l} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (10.226)$$

$$- \frac{e^{-ikr}}{2ir} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} (i^l) e^{-i\delta_l} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.227)$$

Мы хотим найти такие коэффициенты  $C_{lm}$ , чтобы волновая функция  $\psi(r)$  имела асимптотику Ур. (10.212).

Рассмотрим следующее равенство (см. Ур. (10.55)-(10.57))

$$e^{ikr} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{k}\mathbf{r}}{kr}. \quad (10.228)$$

и представим асимптотику ( $r \rightarrow \infty$ ) функций Бесселя в виде

$$j_l(kr) \sim \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) = \frac{1}{2ikr} (e^{ikr} (-i^l) - e^{-ikr} i^l). \quad (10.229)$$

С использованием этих равенств, асимптотика функции  $\psi(r)$  Ур. (10.212) может быть записана как

$$\psi(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{kr}} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r} \quad (10.230)$$

$$= \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \right\} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r} \quad (10.231)$$

$$\sim \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{1}{2i\mathbf{kr}} e^{i\mathbf{kr}} (-i)^l P_l(\cos \theta) \right\} \quad (10.232)$$

$$- \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{1}{2i\mathbf{kr}} e^{-i\mathbf{kr}} (i)^l P_l(\cos \theta) \right\} \quad (10.233)$$

$$+ f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r} \quad (10.234)$$

$$= \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{2ir} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right\} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r} \quad (10.235)$$

$$- \frac{e^{-i\mathbf{kr}}}{2ir} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (-1)^l P_l(\cos \theta) \right\} \quad (10.236)$$

Сравнивая асимптотики Ур. (10.226), (10.227) и Ур. (10.235), (10.236), мы получаем, что выражение Ур. (10.226) должно равняться Ур. (10.235). Соответственно, выражение Ур. (10.227) должно равняться Ур. (10.236).

Равенство выражений Ур. (10.227), (10.236) определяет коэффициенты  $C_{lm}$  для функции  $\psi(\mathbf{r})$ . Заметим, что выражение (10.236) не зависит от угла  $\varphi$ , следовательно

$$C_{lm} \propto \delta_{m0}. \quad (10.237)$$

Асимптотика Ур. (10.226), (10.227) примет вид

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{2ir} \sum_{l=0}^{\infty} C_{l0} (-i)^l e^{i\delta_l} Y_{l0}(\theta, \varphi) \quad (10.238)$$

$$- \frac{e^{-i\mathbf{kr}}}{2ir} \sum_{l=0}^{\infty} C_{l0} (i)^l e^{-i\delta_l} Y_{l0}(\theta, \varphi). \quad (10.239)$$

Сравнивая (10.236) и (10.239) находим коэффициенты

$$C_{l0} (i)^l e^{-i\delta_l} Y_{l0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{k} (2l+1) (-1)^l P_l(\cos \theta), \quad (10.240)$$

$$C_{l0} Y_{l0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{k} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta). \quad (10.241)$$



Из равенства (10.235) и (10.238) мы получаем

$$\frac{e^{ikr}}{2ir} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right\} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} = \frac{e^{ikr}}{2ir} \sum_{l=0}^{\infty} C_{l0} (-i)^l e^{i\delta_l} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (10.242)$$

Соответственно, мы имеем

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{2i} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} C_{l0} Y_{lm}(\theta, \varphi) (-i)^l e^{i\delta_l} \right\} - \frac{1}{2i} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right\} \quad (10.243)$$

$$= \frac{1}{2i} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{k} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) (-i)^l e^{i\delta_l} \right\} \quad (10.244)$$

$$- \frac{1}{2i} \left\{ \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right\} \quad (10.245)$$

$$= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta) \quad (10.246)$$

$$= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin(\delta_l) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta). \quad (10.247)$$

Амплитуда рассеяния  $f(\theta, \varphi)$  полностью определяется фазами  $\delta_l = \delta_l(k)$ .

Дифференциальное сечение рассеяния имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \varphi)|^2. \quad (10.248)$$

Рассмотрим полное сечение рассеяния

$$\sigma = \int d\Omega |f(\theta, \varphi)|^2 \quad (10.249)$$

$$= \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left| \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin(\delta_l) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \right|^2 \quad (10.250)$$

$$= \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{k^2} \quad (10.251)$$

$$\times \sum_{l,l'=0}^{\infty} (2l'+1) \sin(\delta_{l'}) e^{-i\delta_{l'}} P_{l'}(\cos \theta) (2l+1) \sin(\delta_l) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta). \quad (10.252)$$

Интегрирование по  $\varphi$  даёт множитель  $2\pi$ . С учётом ортогональности полиномов Лежандра

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x)P_l(x) = \delta_{ll'} \frac{2}{2l+1} \quad (10.253)$$

мы получаем

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l). \quad (10.254)$$

Рассмотрим амплитуду рассеяния на угол  $\theta = 0$

$$f(0,0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin(\delta_l) e^{i\delta_l}. \quad (10.255)$$

Мы учли, что

$$P_l(0) = 1. \quad (10.256)$$

Надо отметить, что мы только формально рассматриваем рассеяние на нулевой угол, так как мы не можем отличить волну, рассеянную на нулевой угол, от падающей (нерассеянной) волны.

Рассмотрим теперь мнимую часть амплитуды  $f(0,0)$

$$\text{Im}\{f(0,0)\} = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l). \quad (10.257)$$

Это равенство позволяет нам установить связь между полным сечением и амплитудой рассеяния на нулевой угол

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}\{f(0,0)\}. \quad (10.258)$$

Это равенство есть **оптическая теорема**.

## 10.7 Эффект Рамзауера

Рассмотрим зависимость сечения рассеяния электронов на атомах благородных газов  $^{18}\text{Ar}$ ,  $^{36}\text{Kr}$  и  $^{54}\text{Xe}$  как функцию энергии налетающих электронов, см. Рис. 10.2. На рисунке видно, что сечения имеют узкий глубокий минимум при малых энергиях рассеиваемых

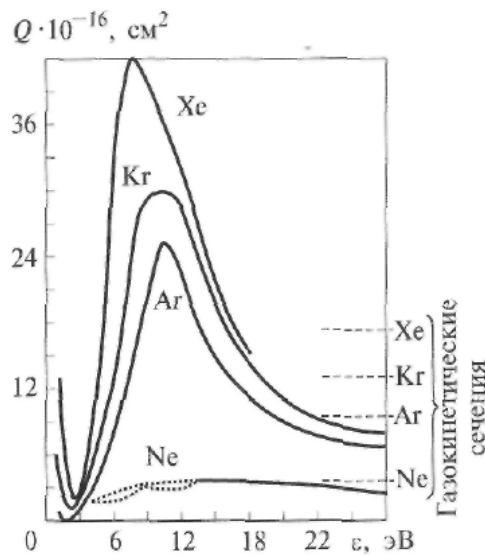


Рис. 2.9. Зависимость эффективного сечения  $Q_e$  для различных газов от энергии электронов по Рамзауэру (штриховые линии – газокинетические сечения)

Рис. 10.2:

электронов (0.7 – 3 eV). То есть, в соответствующем узком интервале энергий электроны перестают рассеиваться на атомах; атомы благородных газов становятся для них прозрачным. Наличие этого минимума в сечении рассеяния называется эффектом Рамзауэра (Carl Ramsauer). Это явление является квантовым эффектом и не объясняется в рамках классической механики: что это за магические энергии, при которых налетающие электроны как бы перестают взаимодействовать с атомами?

В рамках квантовой механики эффект Рамзауэра объясняется одновременным выполнением двух условий

1. Рассеивающий потенциал является короткодействующим и энергия налетающих электронов мала. Тогда величина сечения определяется вкладом одной парциальной волны  $l = 0$ .
2. Энергия электрона такая, что волновая функция электрона приобретает фазу  $\delta_0 = n\pi$  ( $n = 0, 1, 2$ ), тем самым  $\sin \delta_0 = 0$ , и вклад парциальной волны  $l = 0$  зануляется.

Указанный минимум сечения проявляется наиболее чётко при рассеянии электронов на благородных газах, потенциал которых хорошо аппроксимируется сферической прямоугольной потенциальной ямой.

Рассмотрим движение рассеиваемой частицы с точки зрения классической механики.

Перейдём в сферические координаты и введём эффективную потенциальную энергию

$$V^{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r). \quad (10.259)$$

По сути, в Ур. (10.217) мы рассматриваем движение именно с такой эффективной потенциальной энергией.

Будем считать, что потенциал  $V$  короткодействующий. Пусть потенциал заметно отличен от нуля только на расстояниях  $r < d$ . Тогда  $V^{\text{eff}} \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . Полную энергию частицы можно определить как её кинетическую энергию при  $r \rightarrow \infty$

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (10.260)$$

Рассмотрим закон сохранения энергии

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{m_e \dot{r}^2}{2} + V^{\text{eff}}, \quad (10.261)$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \geq \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r). \quad (10.262)$$

При  $r \approx d$  рассеивающий потенциал пренебрежимо мал  $V(r) \approx 0$ , тогда мы можем записать

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \geq \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e d^2}. \quad (10.263)$$

Мы получаем, что частица может приблизиться к центру на расстояние  $r \leq d$  только при выполнении условия

$$l(l+1) \leq k^2 d^2. \quad (10.264)$$

Это условие для классической частицы. Для квантовой частицы оно будет реализовываться тем, что вероятность найти частицу в классически запрещённой области будет экспоненциально мала.

Таким образом, мы можем сделать вывод: при короткодействующем потенциале ( $R$  мало) и медленных рассеиваемых частицах ( $k$  мало) вклад в сечение будут давать только малые парциальные волны ( $l$  мало). В частности, при рассеивании очень медленных частиц достаточно учитывать только одну парциальную волну ( $l = 0$ ) (см. Ур. (10.254))

$$\sigma \approx \frac{4\pi}{k^2} \sin^2(\delta_0). \quad (10.265)$$

Рассмотрим рассеяние на сферически симметричной яме

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases}. \quad (10.266)$$

Ограничимся вкладом парциальной волны  $l = 0$

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{r} P_0(r) Y_{00}. \quad (10.267)$$

Функция  $P_0(r)$  должна удовлетворять уравнению (см. Ур. (10.219))

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \right) P_0(r) = 0, \quad (10.268)$$

где мы ввели (см. (10.41))

$$k = \sqrt{\frac{2m_e \varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (10.269)$$

Рассмотрим Ур. (10.268) отдельно для областей  $r \leq d$  и  $r > d$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + K^2 \right) P_0^I(r) = 0, \quad r \leq d, \quad (10.270)$$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 \right) P_0^{II}(r) = 0, \quad r > d, \quad (10.271)$$

где мы ввели

$$K^2 = k^2 + \frac{2m_e}{\hbar^2} V_0. \quad (10.272)$$

С учётом граничного условия ( $P_0 \propto r$  при  $r \rightarrow 0$ , см. Ур. (6.542))

$$P_0(0) = 0 \quad (10.273)$$

мы находим функцию  $P_0(r)$  в виде

$$P_0^I(r) = C_1 \sin Kr, \quad r \leq d, \quad (10.274)$$

$$P_0^{II}(r) = C_2 \sin(kr + \delta_0), \quad r > d. \quad (10.275)$$

Функция  $P_0(r)$  и её первая производная должны быть непрерывны, в частности, в точке  $r = d$

$$\frac{\frac{d}{dr} P_0^I}{P_0^I} = \frac{\frac{d}{dr} P_0^{II}}{P_0^{II}}, \quad (10.276)$$

$$k \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) = K \operatorname{ctg} Kd. \quad (10.277)$$

Введём обозначение

$$D^{-1} = K \operatorname{ctg}(Kd), \quad (10.278)$$

$$D = \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{K}. \quad (10.279)$$

Тогда Ур. (10.277) запишется как

$$kD \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) = 1, \quad (10.280)$$

$$kD \frac{\cos(kd + \delta_0)}{\sin(kd + \delta_0)} = kD \frac{\cos(kd) \cos(\delta_0) - \sin(kd) \sin(\delta_0)}{\sin(kd) \cos(\delta_0) + \cos(kd) \sin(\delta_0)} = 1 \quad (10.281)$$

Поделим числитель и знаменатель последнего равенства на  $\cos(kd) \cos(\delta_0)$

$$kD \frac{1 - \operatorname{tg}(kd) \operatorname{tg}(\delta_0)}{\operatorname{tg}(kd) + \operatorname{tg}(\delta_0)} = 1. \quad (10.282)$$

$$kD[1 - \operatorname{tg}(kd) \operatorname{tg}(\delta_0)] = \operatorname{tg}(kd) + \operatorname{tg}(\delta_0). \quad (10.283)$$

Получаем выражение для  $\operatorname{tg}(\delta_0)$

$$\operatorname{tg}(\delta_0) = \frac{kD - \operatorname{tg}(kd)}{1 + kD \operatorname{tg}(kd)}. \quad (10.284)$$

При малых  $k$  ( $kd \ll 1$ ) мы можем написать

$$\operatorname{tg}(kd) \approx kd + O((kd)^3). \quad (10.285)$$

При малых  $k$ , таких что  $kd \ll 1$  и  $kD \ll 1$ , мы можем написать

$$\operatorname{tg}(\delta_0) \approx \frac{kD - kd}{1 + kDkd} = k(D - d) + O(k^2), \quad (10.286)$$

Используя Ур. (10.279) мы получаем

$$\operatorname{tg}(\delta_0) \approx k(D - d) = k \left( \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{K} - d \right) = kd \left( \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd} - 1 \right). \quad (10.287)$$

В случае малых  $\operatorname{tg}(\delta_0)$  (малых  $k$ ) мы имеем

$$|\operatorname{tg}(\delta_0)| \approx |\sin(\delta_0)|. \quad (10.288)$$

Тогда полное сечение рассеяния мы можем представить как

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2(\delta_0) \approx \frac{4\pi}{k^2} (kd)^2 \left( \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd} - 1 \right)^2 \quad (10.289)$$

$$= 4\pi d^2 \left( \frac{\operatorname{tg}(Kd)}{Kd} - 1 \right)^2. \quad (10.290)$$

Из Ур. (10.287) и (10.290) следует, что при выполнении условия

$$\operatorname{tg}(Kd) = Kd \quad (10.291)$$

у функции  $P_0(r)$  набегают фаза кратная  $\pi$ :  $\delta_0 = n\pi$  ( $n = 0, 1, 2$ ) и  $\sin \delta_0$  становится равным нулю. При малых  $k$  вклад в сечение даёт только парциальная волна  $l = 0$ . Соответственно, при определённых малых  $k$ , когда выполняется условие (10.291), сечение рассеяния как функция  $k$  (или энергии  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ ) имеет минимум, приближаясь к нулю ( $\sigma \approx 0$ ), см. Рис. 10.2. Это явление называют эффектом Рамзауера.

Эффект Рамзауера был обнаружен в 1921 году при рассеянии электронов на атомах  $_{18}\text{Ar}$ ,  $_{36}\text{Kr}$  и  $_{54}\text{Xe}$ . Потенциал этих атомов очень быстро убывает и хорошо аппроксимируется сферической прямоугольной ямой.

При более высоких энергиях рассеиваемых электронов функция  $P_0(r)$  может ещё несколько раз получить фазу кратную  $\pi$ , но с ростом энергии электронов начинают давать заметный вклад парциальные волны  $l \geq 1$ . Поэтому при следующих энергиях, при которых тоже зануляется вклад парциальной волны  $l = 0$ , минимумы сечения рассеяния обычно уже не наблюдаются.

# Глава 11

## Квантовая задача многих тел

### 11.1 Система тождественных частиц. Принцип Паули.

Тождественными частицами мы называем частицы с одинаковыми фундаментальными свойствами, то есть свойствами, изменив которые мы получим другую частицу: масса покоя, заряд, спин, состав частицы (для составных частиц). Эти свойства не меняются при переходе от одной системы отсчёта к другой.

Примеры тождественных частиц: электроны, фотоны, протоны, нейтроны, альфа-частицы. Также тождественными частицами являются конкретные атомы или молекулы, например, атом водорода, молекула воды.

**Принцип неразличимости тождественных частиц:** тождественные частицы неразличимы.

Тождественные частицы, то есть частицы, отличающиеся, только энергией, импульсом или проекциями моментов являются неразличимыми. Например, мы не можем пронумеровать тождественные частицы и далее различать их по этим номерам – всегда есть ненулевая вероятность, что какие-то частицы поменяются местами (или номерами).

В качестве примера рассмотрим процесс упругого рассеяния электрона на одноэлектронном ионе. Здесь можно выделить два канала: 1) налетающий электрон просто изменит свою траекторию, а связанный электрон не примет активного участия в процессе рассеяния; 2) налетающий электрон и связанный электрон поменяются местами – произойдёт перезарядка (налетающий электрон будет захвачен ионом, а связанный электрон перейдёт в непрерывный спектр). Принцип неразличимости тождественных частиц говорит, что мы не можем сказать какой канал был реализован: произошла перезарядка или нет.

Рассмотрим систему двух тождественных частиц, описываемую волновой функцией  $\Psi(q_1, q_2)$ , где переменная  $q = \mathbf{r}, \sigma$  включает себя координату ( $\mathbf{r}$ ) и спиновую переменную



( $\sigma$ ) Введём оператор перестановок (см. Ур. (2.64), (2.173))

$$\hat{P}_{12}\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1). \quad (11.1)$$

Математически **принцип неразличимость частиц** утверждает, что функции  $\Psi(q_1, q_2)$  и  $\Phi(q_1, q_2) = \hat{P}_{12}\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_2, q_1)$  должны описывать одно и то же состояние системы (или состояния, описываемые функциями  $\Psi(q_1, q_2)$  и  $\Phi(q_1, q_2)$ , принципиально неразличимы). Следовательно, эти функции могут отличаться только фазовым множителем

$$\hat{P}_{12}\Psi(q_1, q_2) = e^{ia_{12}}\Psi(q_1, q_2). \quad (11.2)$$

Причём величина  $a_{12}$  должна быть константой, то есть она не может зависеть ни от координат  $\mathbf{r}$  или ни от спиновых переменных  $\sigma$ . Действительно, если бы величина  $a_{12}$  зависела от координат, то в общем случае средние значения оператора импульса для функций  $\Psi(q_1, q_2)$  и  $e^{ia_{12}(\mathbf{r})}\Psi(q_1, q_2)$  были бы разные. Чтобы убедиться, что величина  $a_{12}$  не может зависеть от спиновых переменных, мы можем рассмотреть оператор проекции спина на ось  $z$ .

Заметим, что, дважды подействовав оператором перестановок, мы должны получить изначальную функцию

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\Psi(q_1, q_2) = e^{2ia_{12}}\Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_1, q_2), \quad \forall\Psi. \quad (11.3)$$

Это будет иметь место только при выполнении условия

$$e^{ia_{12}} = \pm 1. \quad (11.4)$$

Таким образом, волновая функция  $\Psi(q_1, q_2)$  должна обладать определённой чётностью по перестановкам переменных  $q_1$  и  $q_2$ : функция  $\Psi(q_1, q_2)$  должна быть или чётной или нечётной. Это есть следствие принципа неразличимости тождественных частиц: функции  $\Psi(q_1, q_2)$  и  $\Psi(q_2, q_1)$  должны описывать одно и то же состояние системы.

Обобщим полученный результат на случай  $N$  тождественных частиц. Заметим, что для операторов перестановок имеют место следующие равенства

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ik} = \hat{P}_{jk}\hat{P}_{ji} = \hat{P}_{ki}\hat{P}_{kj}, \quad \forall i, j, k. \quad (11.5)$$

Убедимся в справедливости этих равенств

$$\begin{array}{ccc} i & j & k \\ \text{ini} & a & b & c \\ \hat{P}_{ik} & c & b & a \\ \hat{P}_{ij} & b & c & a \end{array}, \quad \begin{array}{ccc} i & j & k \\ \text{ini} & a & b & c \\ \hat{P}_{ji} & b & a & c \\ \hat{P}_{jk} & b & c & a \end{array}, \quad \begin{array}{ccc} i & j & k \\ \text{ini} & a & b & c \\ \hat{P}_{kj} & a & c & b \\ \hat{P}_{ki} & b & c & a \end{array}. \quad (11.6)$$

Подействуем операторами Ур. (11.5) на  $N$ -электронную функцию

$$\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ik}\Psi(q_1, \dots, q_N) = \hat{P}_{jk}\hat{P}_{ji}\Psi(q_1, \dots, q_N) = \hat{P}_{ki}\hat{P}_{kj}\Psi(q_1, \dots, q_N) \quad (11.7)$$

$$e^{ia_{ij}}e^{ia_{ik}}\Psi(q_1, \dots, q_N) = e^{ia_{jk}}e^{ia_{ji}}\Psi(q_1, \dots, q_N) = e^{ia_{ki}}e^{ia_{kj}}\Psi(q_1, \dots, q_N). \quad (11.8)$$

Раз  $\hat{P}_{ij} = \hat{P}_{ji}$  ( $\forall i, j$ ), то должны также равняться константы  $a_{ij} = a_{ji}$ . Получаем, что

$$e^{ia_{ij}} = e^{ia_{jk}} = e^{ia_{ki}}, \quad \forall i, j, k = 1, \dots, N. \quad (11.9)$$

Таким образом, мы получаем, что волновая функция  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$  должна обладать определённой симметрией по перестановкам любых индексов: она должна быть полностью симметричной функцией

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N), \quad \forall i, j \quad (11.10)$$

или полностью антисимметричной функцией

$$\hat{P}_{ij}\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = -\Psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N), \quad \forall i, j. \quad (11.11)$$

**Принцип Паули** (строгая формулировка): волновая функция, описывающая систему тождественных частиц, должна обладать определённой симметрией по перестановкам. Для тождественных частиц с целым спином волновая функция должна быть полностью симметричной по перестановкам. Для тождественных частиц с полуцелым спином волновая функция должна быть полностью антисимметричной по перестановкам.

Частицы с целым спином называют **бозонами**, их волновая функция симметрична по перестановкам. Частицы с полуцелым спином называют **фермионами**, их волновая функция антисимметрична по перестановкам.

Частицы с целым спином (бозоны): фотон ( $s = 1$ ); бозон Хиггса, альфа-частица (ядро атома гелия  ${}^4\text{He}$  – два протона и два нейтрона) ( $s = 0$ ).

Частицы с полуцелым спином (фермионы): электрон, протон, нейтрон ( $s = 1/2$ ).

## 11.2 Одночастичное приближение

Рассмотрим одночастичное приближение для описания системы двух электронов в поле ядра. В этом приближении двухэлектронный гамильтониан имеет следующий вид

$$\hat{H} = \hat{h}(q_1) + \hat{h}(q_2), \quad (11.12)$$

$$\hat{h}(q) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \hat{V}(\mathbf{r}), \quad (11.13)$$

где  $\hat{V}(\mathbf{r})$  – эффективный одночастичный потенциал, описывающий взаимодействие с внешним полем (полем ядра) и приближённо учитывающий межэлектронное взаимодействие. Пусть мы знаем спектр и собственные функции одночастичного гамильтониана  $\hat{h}(q)$

$$\hat{h}(q)\phi_n(q) = \varepsilon_n\phi_n(q), \quad (11.14)$$

$$\langle\phi_{n_1}|\phi_{n'_1}\rangle = \delta_{n_1,n'_1}. \quad (11.15)$$

Здесь сложный символ  $n = (n, l, m)$  описывает главное квантовое число и другие возможные квантовые числа. Собственные функции  $\{\phi_n\}$  образуют полную систему функций в пространстве функций переменной  $q$ .

Собственные функции рассматриваемого двухэлектронного гамильтониана можно представить в виде

$$\hat{H}\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = E_{n_1,n_2}\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2), \quad \forall n_1, n_2, \quad (11.16)$$

$$\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = \phi_{n_1}(q_1)\phi_{n_2}(q_2), \quad (11.17)$$

$$E_{n_1,n_2} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2}, \quad (11.18)$$

$$\langle\Phi_{n_1,n_2}|\Phi_{n'_1,n'_2}\rangle = \delta_{n_1,n'_1}\delta_{n_2,n'_2}. \quad (11.19)$$

Функции  $\{\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2)\}$  образуют полную систему функций в пространстве функций переменных  $(q_1, q_2)$ .

Однако, мы ещё не учли принцип Паули – волновая функция электронов должна быть антисимметричной по перестановкам. Антисимметризованные функции  $\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2)$  имеют вид

$$\Psi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) - \Phi_{n_1,n_2}(q_2, q_1)) \quad (11.20)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{n_1}(q_1)\phi_{n_2}(q_2) - \phi_{n_1}(q_2)\phi_{n_2}(q_1)), \quad (11.21)$$

$$\Psi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = -\Psi_{n_1,n_2}(q_2, q_1), \quad (11.22)$$

$$\langle\Psi_{n_1,n_2}|\Psi_{n_1,n_2}\rangle = -\langle\Psi_{n_1,n_2}|\Psi_{n_2,n_1}\rangle = 1, \quad (11.23)$$

$$\hat{H}\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = E_{n_1,n_2}\Phi_{n_1,n_2}(q_1, q_2), \quad (11.24)$$

$$E_{n_1,n_2} = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2}. \quad (11.25)$$

Множитель  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  введён для нормировки. Функцию Ур. (11.20) удобно записать в виде детерминанта следующей матрицы

$$\Psi_{n_1,n_2}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{n_1}(q_1) & \phi_{n_2}(q_1) \\ \phi_{n_1}(q_2) & \phi_{n_2}(q_2) \end{pmatrix}. \quad (11.26)$$

Этот детерминант называется детерминантом Слэтера (John Slater). Для детерминанта Слэтера часто используют следующее обозначение

$$\det\{\phi_{n_1}(q_1), \phi_{n_2}(q_2)\} \equiv \det \begin{pmatrix} \phi_{n_1}(q_1) & \phi_{n_2}(q_1) \\ \phi_{n_1}(q_2) & \phi_{n_2}(q_2) \end{pmatrix}. \quad (11.27)$$

Детерминант Слэтера удобно записывать с использованием единичного антисимметричного тензора

$$\epsilon_{1,2} = -\epsilon_{2,1} = 1, \quad (11.28)$$

$$\epsilon_{1,1} = \epsilon_{2,2} = 0. \quad (11.29)$$

$$\det\{\phi_{n_1}(q_1), \phi_{n_2}(q_2)\} = \sum_{i_1, i_2=1}^2 \epsilon_{i_1, i_2} \phi_{n_{i_1}}(q_1) \phi_{n_{i_2}}(q_2). \quad (11.30)$$

Функции Ур. (11.20), (11.26) описывают систему двух электронов в одночастичном приближении.

Заметим, что

$$\Psi_{n_1, n_2}(q_1, q_2) = -\Psi_{n_2, n_1}(q_1, q_2). \quad (11.31)$$

Следовательно, мы имеем

$$\Psi_{n, n}(q_1, q_2) = 0. \quad (11.32)$$

Заметим также, что, если функции  $\phi_{n_1}(q)$  и  $\phi_{n_2}(q)$  не являются линейно независимыми, то есть  $\phi_{n_1}(q) = \text{const} \cdot \phi_{n_2}(q)$ , то соответствующий им детерминант Слэтера равен нулю.

Функции  $\{\Psi_{n_1, n_2}(q_1, q_2)\}$  образуют полный набор в пространстве антисимметричных (по перестановкам) функций переменных  $(q_1, q_2)$ . Соответственно, произвольная антисимметричная функция может быть разложена по детерминантам Слэтера

$$\Psi(q_1, q_2) = \sum_{n_1 < n_2} C_{n_1, n_2} \Psi_{n_1, n_2}(q_1, q_2), \quad (11.33)$$

$$C_{n_1, n_2} = \langle \Psi_{n_1, n_2} | \Psi \rangle. \quad (11.34)$$

В общем случае волновую функцию двух электронов можно представить как линейную комбинацию детерминантов Слэтера.

Рассмотрим одночастичное приближение для описания системы  $N$  электронов в поле ядра. В этом приближении гамильтониан системы  $N$ -электронов имеет следующий вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(q_i), \quad (11.35)$$

$$\hat{h}(q) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \hat{V}(\mathbf{r}), \quad (11.36)$$

где  $\hat{V}(\mathbf{r})$  – эффективный одночастичный потенциал, описывающий взаимодействие с внешним полем (полем ядра) и приближённо учитывающий межэлектронное взаимодействие. Пусть мы знаем спектр и собственные функции одночастичного гамильтониана  $\hat{h}(q)$

$$\hat{h}(q)\phi_n(q) = \varepsilon_n\phi_n(q). \quad (11.37)$$

Здесь сложный символ  $n = (n, l, m)$  описывает главное квантовое число и другие возможные квантовые числа. Собственные функции  $\{\phi_n\}$  образуют полную систему функций в пространстве функций переменной  $q$ .

Собственные функции рассматриваемого  $N$ -электронного гамильтониана можно представить в виде

$$\hat{H}\Phi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N) = E\Phi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N), \quad (11.38)$$

$$\Phi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N) = \phi_{n_1}(q_1)\phi_{n_2}(q_2) \dots \phi_{n_N}(q_N), \quad (11.39)$$

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N}. \quad (11.40)$$

Функции  $\Phi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N)$  образуют полную систему функций в пространстве функций переменных  $(q_1, \dots, q_N)$ .

Соответствующие антисимметризованные функции, описывающие  $N$ -электронов имеют вид

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_{n_1}(q_1), \phi_{n_2}(q_2), \dots, \phi_{n_N}(q_N)\} \quad (11.41)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{n_1}(q_1) & \phi_{n_2}(q_1) & \dots & \phi_{n_N}(q_1) \\ \phi_{n_1}(q_2) & \phi_{n_2}(q_2) & \dots & \phi_{n_N}(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{n_1}(q_N) & \phi_{n_2}(q_N) & \dots & \phi_{n_N}(q_N) \end{pmatrix} \quad (11.42)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \phi_{n_{i_1}}(q_1)\phi_{n_{i_2}}(q_2) \dots \phi_{n_{i_N}}(q_N), \quad (11.43)$$

$$\langle \Psi_{n_1, \dots, n_N} | \Psi_{n_1, \dots, n_N} \rangle = 1, \quad (11.44)$$

$$\hat{H}\Psi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N) = E\Psi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N), \quad (11.45)$$

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N}. \quad (11.46)$$

где мы ввели  $\epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N}$  – единичный антисимметричный тензор ранга  $N$ .

Заметим, что если какие-то две функции в детерминанте Слэтера, например  $\phi_{n_i}(q)$  и  $\phi_{n'_i}(q)$ , не являются линейно независимыми, то есть  $\phi_{n_i}(q) = \text{const} \cdot \phi_{n'_i}(q)$ , то детерминант Слэтера равен нулю. Более того, чтобы детерминант Слэтера отличался от нуля необходимо, чтобы все  $N$  функций  $\phi_{n_i}(q)$  ( $i = 1, \dots, N$ ) были линейно независимы.

Функции Ур. (11.41)–(11.43) описывают систему  $N$  электронов в одночастичном приближении. В рамках этого приближения можно говорить, что мы имеем систему электронов, находящихся в одноэлектронных состояниях  $n_1, n_2, \dots, n_N$ .

Приведём **принцип Паули** в оригинальной формулировке:

W. Pauli, "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren", Zeitschrift für Physik, **31**, 765 (1925).

<https://doi.org/10.1007/BF02980631>

В одночастичном приближении, электроны не могут находиться в двух одинаковых одночастичных состояниях.

Это утверждение верно для любых тождественных частиц с полуцелым спином.

Функции  $\{\Psi_{n_1, n_2}(q_1, \dots, q_N)\}$  образуют полный набор в пространстве антисимметричных (по перестановкам) функций переменных  $(q_1, \dots, q_N)$ . Соответственно, произвольная антисимметричная функция может быть разложена по детерминантам Слэтера

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{n_1 < n_2 < \dots < n_N} C_{n_1, \dots, n_N} \Psi_{n_1, \dots, n_N}(q_1, \dots, q_N), \quad (11.47)$$

$$C_{n_1, \dots, n_N} = \langle \Psi_{n_1, \dots, n_N} | \Psi \rangle. \quad (11.48)$$

Соответственно, в общем случае волновую функцию двух электронов можно представить как линейную комбинацию детерминантов Слэтера.

Вернёмся к одночастичному приближению, к функциям вида Ур. (11.41)–(11.43). Следуя работе [W. Pauli, ZfP **31**, 765 (1925)] рассмотрим как заполняются электронные оболочки в атомах.

Приведём **основные состояния** электронных оболочек атомов в одноэлектронном приближении.

Нерелятивистский подход ( $nl_{m_l, m_s}$ ), см. Ур. (6.601), (6.603),

Атом	: Возможные значения $m_l, m_s$	: Электронная конфигурация
${}^1_1\text{H}$	: $1s_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s$
${}^2_2\text{He}$	: $1s_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 1s_{m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}}$	: $1s^2$
${}^3_3\text{Li}$	: $1s^2, 2s_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s$
${}^4_4\text{Be}$	: $1s^2, 2s_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 2s_{m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2$
${}^5_5\text{B}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p$
${}^6_6\text{C}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^2$
${}^7_7\text{N}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^3$
${}^8_8\text{O}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=-\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^4$
${}^9_9\text{F}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=-\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^5$
${}^{10}_{10}\text{Ne}$	: $1s^2, 2s^2, 2p_{m_l=-1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=1, m_s=-\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=0, m_s=-\frac{1}{2}}, 2p_{m_l=-1, m_s=-\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^6$
${}^{11}_{11}\text{Na}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s_{m_l=0, m_s=\frac{1}{2}}$	: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s$
...	,	

(11.49)

где  $m_l, m_s$  – проекции орбитального и спинового моментов на ось  $z$ , соответственно. В этой таблице значения проекций  $m_l, m_s$  во многом приведены произвольными образом. Здесь **электронная конфигурация** определяется последним столбцом таблицы. Соответственно, большинство уровней энергии, отвечающие указанным конфигурациям, являются вырожденными по возможным проекциям  $m_l, m_s$ . В более строгом подходе необходимо строить многоэлектронные конфигурации с определённым орбитальным моментом  $L$  и спином  $S$  всей конфигурации (и их проекциями).

Здесь использована  $nl$ -схема заполнения состояний. В первую очередь заполняются состояния с минимальным главным квантовым числом  $n$ , а при одинаковых значениях  $n$  в первую очередь заполняются состояния с наименьшими значениями орбитального момента  $l$ . Эта схема работает для первых трёх периодов ( $Z \leq 18$ ) периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Для элементов  $Z \geq 19$  используют  $(n+l, n)$ -схему заполнения состояний. В первую очередь заполняются состояния с минимальным  $n+l$ , а при одинаковых значениях  $n+l$  в первую очередь заполняются состояния с наименьшими значениями  $n$ . Отметим, что  $(n+l, n)$ -схема не всегда правильно работает.

Электроны с одинаковыми  $n, l$  и различными  $m_l, m_s$  образуют  $nl$ -оболочку. Оболочка  $nl^N$ , где  $N$  – число электронов в оболочке, называется **замкнутой** или **заполненной**, если в ней присутствуют электроны со всеми возможными проекциями  $m_l$  и  $m_s$ , то есть, если  $N = 2(2l+1)$ . Например,  $1s^2, 2s^2$  и  $2p^6$  оболочки являются замкнутыми. У атомов

благородных газов ( ${}^2\text{He}$ ,  ${}^{10}\text{Ne}$ ,  ${}^{18}\text{Ar}$ ,  ${}^{36}\text{Kr}$ ,  ${}^{54}\text{Xe}$ ,  ${}^{86}\text{Rn}$ ) в основном состоянии все оболочки замкнутые (соответственно,  $L = 0$ ,  $S = 0$ ).

Релятивистский подход ( $nl_{j,m}$ ), см. Ур. (7.649), (7.651),

$$\begin{array}{l}
 {}^1\text{H} \quad : \quad 1s_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}}, \\
 {}^2\text{He} \quad : \quad 1s_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}}, 1s_{\frac{1}{2},m=-\frac{1}{2}} \\
 \hline
 {}^3\text{Li} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, 2s_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}} \\
 {}^4\text{Be} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, 2s_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}}, 2s_{\frac{1}{2},m=-\frac{1}{2}}, \\
 {}^5\text{B} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}} \\
 {}^6\text{C} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{1}{2},m=-\frac{1}{2}} \\
 {}^7\text{N} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{3}{2}} \\
 {}^8\text{O} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{3}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{1}{2}} \\
 {}^9\text{F} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{3}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=-\frac{1}{2}} \\
 {}^{10}\text{Ne} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{1}{2}})^2, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{3}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=-\frac{1}{2}}, 2p_{\frac{3}{2},m=-\frac{3}{2}} \\
 \hline
 {}^{11}\text{Na} \quad : \quad (1s_{\frac{1}{2}})^2, (2s_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{1}{2}})^2, (2p_{\frac{3}{2}})^4, 3s_{\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}} \\
 \dots \quad .
 \end{array} \tag{11.50}$$

где  $m$  – проекция полного углового момента на ось  $z$ .



# Глава 12

## Матрица плотности

### 12.1 Матрица плотности

Мы используем матрицу плотности в следующих случаях

1. Изучаемая система находится в статистическом состоянии
2. Изучаемая система является частью другой системы, то есть изучаемая система не замкнута

Пусть нам задан гамильтониан системы и мы знаем его спектр и собственные функции

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (12.1)$$

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (12.2)$$

Введём вероятность того, что подсистема находится в  $i$ -ом квантовом состоянии ( $\psi_i$ ):  $w_i$ . Будем считать, что нам задан набор вероятностей  $\{w_i\}$ , нормируемых следующим образом

$$\sum_i w_i = 1. \quad (12.3)$$

Суммирование может идти как по всем возможным состояниям  $\psi_i$ , так и по их ограниченному числу.

Состояние называется **чистым**, если нам задана волновая функция (то есть функция, удовлетворяющая соответствующему уравнению Шрёдингера), описывающая это состояние. Выше мы имели дело только с чистыми состояниями системы.

Состояние называется **смешанным**, если нам заданы только вероятности того, что система может находиться в определённых  $i$ -ых состояниях  $\{\psi_i\}$ . Волновая функция смешанного состояния в общем случае не задана.

Рассмотрим случай чистого состояния, когда волновая функция состояния задана как суперпозиция  $i$ -ых состояний

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (12.4)$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (12.5)$$

Здесь нам заданы коэффициенты  $\{c_i\}$ . Физический смысл коэффициентов  $c_i$ :

$$|c_i|^2 = w_i, \quad (12.6)$$

где  $w_i$  – вероятность того, что при измерении система будет обнаружена в  $i$ -ом состоянии.

В случае смешанного состояния (квантостатистического) нам известны волновые функции  $i$ -тых состояний  $\{\psi_i\}$  и квадраты модулей коэффициентов  $|c_i|^2$ . Физический смысл  $|c_i|^2$  – вероятность того, что система находится в  $i$ -ом состоянии. Здесь мы не можем построить волновую функцию.

Определим среднее значение физической величины  $F$ , отвечающей оператору  $\hat{F}$ , в данном смешанном (статистическом) состоянии как

$$\bar{F} = \sum_i w_i \bar{F}_i, \quad (12.7)$$

$$\bar{F}_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle. \quad (12.8)$$

$\bar{F}_i$  – среднее значение величины  $F$  в  $i$ -ом состоянии.

Заметим, что это определение среднего значения величины  $F$  отличается от принятого определения для чистого состояния, то есть для состояния, имеющего волновую функцию. Действительно, рассмотрим среднее значения для функции, заданной Ур. (12.4),

$$\bar{F} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle \quad (12.9)$$

$$= \sum_i |c_i|^2 \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle + \sum_{i < j} \left( c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle + c_j^* c_i \langle \psi_j | \hat{F} | \psi_i \rangle \right) \quad (12.10)$$

$$= \sum_i w_i \bar{F}_i + 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{i < j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_j \rangle \right\}. \quad (12.11)$$

Видно, что определения Ур. (12.7) и Ур. (12.9) отличаются последним членом в Ур. (12.11). Заметим, что если положить  $\hat{F} = \hat{H}$ , то последний член в Ур. (12.11) будет равен нулю и средние значения Ур. (12.7), и Ур. (12.9) будут совпадать.

Рассмотрим эрмитовский оператор  $\hat{A}^+ = \hat{A}$ , пусть мы знаем его спектр и собственные функции

$$\hat{A} \phi_n(x) = a_n \phi_n(x) \quad (12.12)$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}. \quad (12.13)$$

Собственные функции оператора  $\hat{A}$  образуют полный набор.

Функцию  $\psi_i$ , описывающую  $i$ -ое состояние системы, разложим по функциям  $\phi_n$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n d_n^{(i)} \phi_n(x) \quad (12.14)$$

$$d_n^{(i)} = \langle \phi_n | \psi_i \rangle \quad (12.15)$$

$$\delta_{ii'} = \langle \psi_i | \psi_{i'} \rangle = \sum_{nm} d_n^{(i)*} d_m^{(i')} \langle \phi_n | \phi_m \rangle \quad (12.16)$$

$$= \sum_n d_n^{(i)*} d_n^{(i')}. \quad (12.17)$$

Среднее значение величины  $F$  в  $i$ -ом состоянии ( $\psi_i$ ) представим в виде разложения Ур. (12.14)

$$\bar{F}_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle \quad (12.18)$$

$$= \left\langle \sum_n d_n^{(i)} \phi_n \left| \hat{F} \right| \sum_m d_m^{(i)} \phi_m \right\rangle \quad (12.19)$$

$$= \sum_{nm} d_n^{(i)*} d_m^{(i)} \langle \phi_n | \hat{F} | \phi_m \rangle = \sum_{nm} d_n^{(i)*} d_m^{(i)} F_{nm}, \quad (12.20)$$

где мы ввели

$$F_{nm} = \langle \phi_n | \hat{F} | \phi_m \rangle. \quad (12.21)$$

Среднее значение величины  $F$  в смешанном статистическом состоянии можно представить в виде

$$\bar{F} = \sum_i w_i \bar{F}_i = \sum_i w_i \sum_{nm} d_n^{(i)*} d_m^{(i)} F_{nm}. \quad (12.22)$$

Введём матрицу плотности для данного статистического состояния

$$\rho_{mn} = \sum_i w_i d_n^{(i)*} d_m^{(i)}, \quad (12.23)$$

тогда выражение для среднего значения величины  $F$  примет вид

$$\bar{F} = \sum_i w_i \bar{F}_i = \sum_{nm} \rho_{mn} F_{nm} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{F}). \quad (12.24)$$

Матрицы  $\hat{\rho}$  и  $\hat{F}$  [ $(\hat{\rho})_{mn} = \rho_{mn}$  и  $(\hat{F})_{nm} = F_{nm}$ ] зависят от оператора  $\hat{A}$ , от его собственных функций  $\phi_n$ , а  $\bar{F} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{F})$  не зависит от оператора  $\hat{A}$ .

Рассмотрим отдельно случай, когда оператор  $\hat{A}$  есть оператор координаты  $\hat{x}$  (см. Ур. (2.55), (2.310) )

$$\hat{x}\phi_{x_0}(x) = x\phi_{x_0}(x) = x_0\phi_{x_0}(x), \quad (12.25)$$

$$\phi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0), \quad (12.26)$$

$$\langle \phi_{x_0} | \phi_{x_1} \rangle = \delta(x_0 - x_1). \quad (12.27)$$

В этом случае матрица плотности записывается, как

$$d_x^{(i)} = \langle \phi_x | \psi_i \rangle = \psi_i(x), \quad (12.28)$$

$$\rho(x'; x) = \rho_{xx'} = \sum_i w_i d_{x'}^{(i)+} d_x^{(i)} = \sum_i w_i \psi_i^+(x') \psi_i(x). \quad (12.29)$$

Здесь матрицей плотности обычно называют функцию  $\rho(x'; x)$ .

$$\bar{F} = \sum_i w_i \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle \quad (12.30)$$

$$= \sum_i w_i \int dx \psi_i^+(x) \hat{F}(x) \psi(x) \quad (12.31)$$

$$= \int dx \left[ \hat{F}(x) \sum_i w_i \psi_i^+(x') \psi(x) \right]_{x'=x} \quad (12.32)$$

$$= \int dx \left[ \hat{F}(x) \rho(x'; x) \right]_{x'=x} \equiv \text{Tr}_x \left( \hat{F}(x) \rho(x'; x) \right). \quad (12.33)$$

В Ур. (12.33) оператор  $\hat{F}(x)$  сначала действует на переменные  $x$ , затем переменная  $x'$  кладётся равной  $x$  ( $x' = x$ ), затем производится интегрирование (взятие следа) по переменной  $x$ .

## 12.2 Свойства матрицы плотности. Статистический оператор

В предыдущем параграфе мы ввели матрицу плотности (см. Ур. (12.23), (12.29))

$$\rho_{mn} = \sum_i w_i d_n^{(i)*} d_m^{(i)}, \quad (12.34)$$

$$\rho(x'; x) = \rho_{xx'} = \sum_i w_i \psi_i^+(x') \psi_i(x). \quad (12.35)$$

Матрица плотности есть эрмитовская матрица

$$\rho_{mn}^* = \sum_i w_i d_m^{(i)} d_n^{(i)*} = \rho_{nm}, \quad (12.36)$$

$$\rho(x'; x)^* = \sum_i w_i (\psi_i(x'), \psi_i(x))^* = \sum_i w_i (\psi_i(x), \psi_i(x')) \quad (12.37)$$

$$= \sum_i w_i \psi_i^+(x) \psi_i(x') = \rho(x; x'). \quad (12.38)$$

Здесь использовано скалярное произведение по спинорным индексам

$$(\psi, \varphi) = \psi^+ \varphi. \quad (12.39)$$

Рассмотрим физический смысл диагональных элементов матрицы плотности

$$\rho_{nn} = \sum_i w_i d_n^{(i)*} d_n^{(i)} = \sum_i w_i |d_n^{(i)}|^2. \quad (12.40)$$

Введём оператор проектирования на состояние  $\phi_n$

$$\hat{P}_n = |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \quad (12.41)$$

$$\hat{P}_n |f\rangle = \langle\phi_n|f\rangle \cdot |\phi_n\rangle \quad (12.42)$$

$$\hat{P}_n^+ = \hat{P}_n, \quad \hat{P}_n^2 = \hat{P}_n. \quad (12.43)$$

Ур. (12.43) показывают, что оператор  $\hat{P}_n$  является проектором (см. Ур. (2.162)).

Рассмотрим средние значения оператора  $\hat{P}_n$  в исследуемом нами смешанном состоянии (см. Ур. (12.15))

$$\overline{P}_n = \sum_i w_i (\overline{P}_n)_i \quad (12.44)$$

$$(\overline{P}_n)_i = \langle\psi_i|\hat{P}_n|\psi_i\rangle = \langle\psi_i|\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi_i\rangle = |d_n^{(i)}|^2. \quad (12.45)$$

Получаем, что среднее значение проектора  $\hat{P}_n$ , на смешанном состоянии имеет вид

$$\overline{P}_n = \sum_i w_i |d_n^{(i)}|^2 = \rho_{nn}. \quad (12.46)$$

Физический смысл  $\rho_{nn}$  – вероятность того, что при измерении система будет обнаружена в состоянии  $\phi_n$ .

Физический смысл  $\rho(x, x)$  – плотность вероятности найти частицу в точке  $x$ .

Рассмотрим нормировку матрицы плотности (см. Ур. (12.3), (12.16))

$$\sum_n \rho_{nn} = \sum_n \sum_i w_i |d_n^{(i)}|^2 = \sum_i w_i \left( \sum_n |d_n^{(i)}|^2 \right) = 1, \quad (12.47)$$

$$\sum_n \rho_{nn} = \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1. \quad (12.48)$$

В случае, когда  $\hat{A} = \hat{x}$ , нормировка выглядит, как

$$\int dx \rho(x; x) = \int dx \sum_i w_i |\psi^{(i)}(x)|^2 \quad (12.49)$$

$$= \sum_i w_i \int dx |\psi^{(i)}(x)|^2 = \sum_i w_i = 1. \quad (12.50)$$

Рассмотрим, как в терминах матрицы плотности можно описать чистое состояние. Пусть чистое состояние описывается волновой функцией  $\psi_{i_0}$

$$\psi = \psi_{i_0}, \quad (12.51)$$

возьмём следующий набор вероятностей

$$w_{i_0} = 1 \quad (12.52)$$

$$w_{i \neq i_0} = 0 \quad (12.53)$$

$$w_i = \delta_{i, i_0}. \quad (12.54)$$

Тогда матрица плотности примет вид

$$\rho_{mn}^{\text{pure}} = \sum_i w_i d_n^{(i)*} d_m^{(i)} = d_n^{(i_0)*} d_m^{(i_0)}. \quad (12.55)$$

Рассмотрим состояние, описываемое  $\psi_{i_0}$ , в  $A$ -представлении

$$\psi_{i_0}(\mathbf{r}) = \sum_n d_n^{(i_0)} \phi_n(\mathbf{r}) \iff \mathbf{d}^{(i_0)} : (\mathbf{d}^{(i_0)})_n = d_n^{(i_0)}, \quad (12.56)$$

где мы ввели бесконечномерный вектор

$$\mathbf{d}^{(i_0)} = (d_1^{(i_0)}, d_2^{(i_0)}, d_3^{(i_0)}, \dots). \quad (12.57)$$

Получаем, что волновая функция  $\psi_{i_0}$  и вектор  $\mathbf{d}^{(i_0)}$  определяются друг через друга.

Мы видим, что в случае чистого состояния  $\psi_{i_0}$  матрицу плотности можно записать как прямое произведение функций  $\psi_{i_0}$  в  $A$ -представлении

$$\rho_{mn}^{\text{pure}} = (\mathbf{d}^{(i_0)} \otimes \mathbf{d}^{(i_0)+})_{mn} = d_m^{(i_0)} d_n^{(i_0)*} = d_n^{(i_0)*} d_m^{(i_0)}. \quad (12.58)$$

В случае, когда  $\hat{A} = \hat{x}$ , матрица плотности, описывающая чистое состояние с волновой функцией  $\psi_{i_0}$ , имеет вид

$$\rho^{\text{pure}}(x'; x) = \psi_{i_0}^+(x') \psi_{i_0}(x). \quad (12.59)$$

В случае чистого состояния матрица плотности является проектором

$$((\rho^{\text{pure}})^2)_{mn} = \sum_k \rho_{mk}^{\text{pure}} \rho_{kn}^{\text{pure}} = \sum_k d_k^{(i_0)*} d_m^{(i_0)} d_n^{(i_0)*} d_k^{(i_0)} \quad (12.60)$$

$$= d_n^{(i_0)*} d_m^{(i_0)} \sum_k d_k^{(i_0)*} d_k^{(i_0)} \quad (12.61)$$

$$= d_n^{(i_0)*} d_m^{(i_0)} = \rho_{mn}^{\text{pure}}. \quad (12.62)$$

Убедимся, что в случае смешанного состояния матрица плотности не является проектором (см. Ур. (12.16))

$$(\rho^2)_{mn} = \sum_k \rho_{mk} \rho_{kn} = \sum_k \left( \sum_i w_i d_k^{(i)*} d_m^{(i)} \right) \left( \sum_{i'} w_{i'} d_n^{(i')*} d_k^{(i')} \right) \quad (12.63)$$

$$= \sum_{i, i'} w_i w_{i'} d_n^{(i')*} d_m^{(i)} \sum_k d_k^{(i)*} d_k^{(i')} = \sum_{i, i'} w_i w_{i'} d_n^{(i')*} d_m^{(i)} \delta_{i, i'} \quad (12.64)$$

$$= \sum_i w_i^2 d_n^{(i)*} d_m^{(i)}, \quad (12.65)$$

$$\rho_{mn} = \sum_i w_i d_n^{(i)*} d_m^{(i)}. \quad (12.66)$$

Чтобы имело место равенство  $(\rho^2)_{mn} = \rho_{mn}$ , необходимо выполнение

$$w_i^2 = w_i, \quad \forall i, \quad (12.67)$$

$$w_i = 0 \quad \text{или} \quad w_i = 1. \quad (12.68)$$

Из нормировки вероятностей

$$\sum_i w_i = 1 \quad (12.69)$$

следует, что только одна вероятность из  $\{w_i\}$  отлична от нуля, пусть это будет  $w_{i_0} = 1$ . Получаем, что равенство  $(\rho^2)_{mn} = \rho_{mn}$  будет иметь место только для чистого состояния, соответственно, для смешанного состояния это равенство не имеет места.

Матрица плотности  $\rho_{mn}$  определяет статистический оператор  $\hat{\rho}$

$$\langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle = \rho_{mn}, \quad (12.70)$$

$$\hat{E} = \sum_n |\phi_m\rangle \langle \phi_m|, \quad (12.71)$$

$$\hat{\rho} |f\rangle = \hat{E} \hat{\rho} \hat{E} |f\rangle \quad (12.72)$$

$$= \left( \sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| \right) \hat{\rho} \left( \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \right) |f\rangle \quad (12.73)$$

$$= \sum_{mn} |\phi_m\rangle \rho_{mn} \langle \phi_n | f \rangle. \quad (12.74)$$

В случае, когда  $\hat{A} = \hat{x}$ , матрица плотности, описывающая чистое состояние с волновой функцией  $\psi_{i_0}$ , имеет вид ( $\phi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$ )

$$\langle \phi_x | \hat{\rho} | \phi_{x'} \rangle = \rho(x'; x), \quad (12.75)$$

$$\hat{E} = \int dx |\phi_x\rangle \langle \phi_x|, \quad (12.76)$$

$$\hat{\rho} |f\rangle = \hat{E} \hat{\rho} \hat{E} |f\rangle \quad (12.77)$$

$$= \int dx'' \int dx' |\phi_{x''}\rangle \langle \phi_{x''} | \hat{\rho} | \phi_{x'} \rangle \langle \phi_{x'} | f \rangle \quad (12.78)$$

$$= \int dx'' \int dx' |\phi_{x''}\rangle \rho(x'; x'') f(x'). \quad (12.79)$$

Для  $x$ -представления мы имеем

$$\hat{\rho} f(x) = \langle \phi_x | \hat{\rho} | f \rangle = \int dx'' \int dx' \langle \phi_x | \phi_{x''} \rangle \rho(x'; x'') f(x') \quad (12.80)$$

$$= \int dx'' \int dx' \delta(x - x'') \rho(x'; x'') f(x') \quad (12.81)$$

$$= \int dx' \rho(x'; x) f(x'). \quad (12.82)$$

Из Ур. (12.62) следует, что в случае чистого состояния статистический оператор является проектором

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}, \quad \hat{\rho}^+ = \hat{\rho}. \quad (12.83)$$

Это верно только для чистого состояния, которое мы описываем соответствующей матрицей плотности или статистическим оператором.



## 12.3 Примеры чистых и смешанных состояний частицы со спином $s = 1/2$

Рассмотрим оператор спина (см. параграф 6.7)

$$\hat{s} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}, \quad \hat{s}^2 = \frac{3}{4}I, \quad (12.84)$$

где  $I$  – единичная матрица,

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (12.85)$$

Волновая функция состояний с определённой проекцией спина на ось  $z$  имеет следующую спинорную зависимость

$$\hat{s}_z \chi_\mu = \mu \chi_\mu, \quad (12.86)$$

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12.87)$$

Рассмотрим чистое состояние, описываемое следующей функцией

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{-\frac{1}{2}}. \quad (12.88)$$

Заметим, что

$$\hat{s}_x \chi = \frac{1}{2} \chi, \quad (12.89)$$

то есть эта функция описывает состояние, имеющее определённую проекцию спина на ось  $x$ .

Построим соответствующую матрицу плотности (см. Ур. (12.55), (12.58))

$$\rho = \chi \otimes \chi^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (12.90)$$

$$\rho_{nm} = (\chi)_n (\chi)_m^*. \quad (12.91)$$

Ещё раз убеждаемся, что в случае чистого состояния матрица плотности – проектор

$$\rho^2 = \rho. \quad (12.92)$$

$$\bar{s}_x = \text{Tr}(\hat{s}_x \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.93)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] = \frac{1}{2} \quad (12.94)$$

$$\bar{s}_y = \text{Tr}(\hat{s}_y \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.95)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} -\frac{i}{2} & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & \frac{i}{2} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (12.96)$$

$$\bar{s}_z = \text{Tr}(\hat{s}_z \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.97)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (12.98)$$

Спин направлен по оси  $x$ .

Рассмотрим смешанное состояние

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (12.99)$$

$\rho_{11} \equiv \rho_{+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}}$  – вероятность того, что проекция спина на ось  $z$  равна  $+\frac{1}{2}$ .  
 $\rho_{22} \equiv \rho_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$  – вероятность того, что проекция спина на ось  $z$  равна  $-\frac{1}{2}$ .

$$\rho^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \neq \rho \quad (12.100)$$

$$\bar{s}_x = \text{Tr}(\hat{s}_x \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.101)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (12.102)$$

$$\bar{s}_y = \text{Tr}(\hat{s}_y \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.103)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (12.104)$$

$$\bar{s}_z = \text{Tr}(\hat{s}_z \hat{\rho}) = \text{Tr} \left[ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] \quad (12.105)$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (12.106)$$

Ориентация спина хаотична.

## 12.4 Квантовое уравнение Лиувилля

Матрица плотности описывает квантостатистические состояния системы, поэтому должна, как и волновая функция, удовлетворять фундаментальному уравнению.

Рассмотрим разложение волновых функций  $i$ -ых состояний (см. (12.1)) по собственным функциям эрмитовского оператора  $\hat{A}$  (см. (12.12))

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k^{(i)}(t) \phi_k(\mathbf{r}). \quad (12.107)$$

Волновые функции  $\psi_i$  должны удовлетворять уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi_i(\mathbf{r}, t). \quad (12.108)$$

Представим в этом уравнении функции  $\psi_i$  в виде разложения (12.107)

$$i\hbar \sum_k \frac{\partial a_k^{(i)}(t)}{\partial t} \phi_k(\mathbf{r}) = \sum_k a_k^{(i)}(t) \hat{H} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (12.109)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_n^+(\mathbf{r}) i\hbar \sum_k \frac{\partial a_k^{(i)}(t)}{\partial t} \phi_k(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \phi_n^+(\mathbf{r}) \sum_k a_k^{(i)}(t) \hat{H} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (12.110)$$

$$i\hbar \sum_k \frac{\partial a_k^{(i)}(t)}{\partial t} \delta_{nk} = \sum_k a_k^{(i)}(t) \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_k(\mathbf{r}) \quad (12.111)$$

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)}(t)}{\partial t} = \sum_k a_k^{(i)}(t) H_{nk}. \quad (12.112)$$

Мы ввели матрицу

$$H_{nk} = \int d\mathbf{r} \phi_n^+(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_k(\mathbf{r}). \quad (12.113)$$

Аналогичным образом можно получить уравнение

$$-i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)*}(t)}{\partial t} = \sum_k a_k^{(i)*}(t) H_{nk}^* = \sum_k a_k^{(i)*}(t) H_{kn}. \quad (12.114)$$

Ур. (12.112) можно рассматривать как уравнение Шрёдингера в  $\hat{A}$  представлении.

При выводе уравнения для матрицы плотности ограничимся случаем, когда  $w_i = \text{const}$ , не зависят от времени

$$\rho_{mn}(t) = \sum_i w_i a_n^{(i)*}(t) a_m^{(i)}(t), \quad (12.115)$$

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_i w_i i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_n^{(i)*}(t) a_m^{(i)}(t) \quad (12.116)$$

$$= \sum_i w_i \left( i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)*}(t)}{\partial t} a_m^{(i)}(t) + a_n^{(i)*}(t) i\hbar \frac{\partial a_m^{(i)}(t)}{\partial t} \right) \quad (12.117)$$

$$= \sum_i w_i \left( - \sum_k a_k^{(i)*}(t) H_{kn} a_m^{(i)}(t) + a_n^{(i)*}(t) \sum_k H_{mk} a_k^{(i)}(t) \right) \quad (12.118)$$

$$= \sum_k (-\rho_{mk} H_{kn} + H_{mk} \rho_{kn}) \quad (12.119)$$

$$= [\hat{H}, \hat{\rho}]_{mn}. \quad (12.120)$$

Мы получаем квантовое **уравнение Лиувилля** для матрицы плотности

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]_{mn} \quad (12.121)$$

и для соответствующего статистического оператора

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (12.122)$$

## 12.5 Матрица плотности подсистемы

Рассмотрим случай, когда изучаемая нами система является подсистемой большой системы. Пусть переменные  $\mathbf{x}$

$$\mathbf{x} = x_1, x_2, x_3, \dots \quad (12.123)$$

отвечают нашей подсистеме, а переменные  $\mathbf{X}$

$$\mathbf{X} = X_1, X_2, X_3, \dots \quad (12.124)$$

отвечают остальной части большой системы. Таким образом, большая система описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$  или матрицей плотностью  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{X}; \mathbf{x}', \mathbf{X}')$ .

Пусть наша подсистема взаимодействует с остальной частью большой системы и, тем самым, не может иметь волновую функцию. Рассмотрим, как её можно описать с помощью матрицы плотности.

Пусть нас интересуют средние значения величины  $F$ , отвечающей оператору  $\hat{F}(\mathbf{x})$ , который действует только на переменные нашей подсистемы

$$\bar{F} = \langle \psi | \hat{F}(\mathbf{x}) | \psi \rangle = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{X} \psi^+(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \hat{F}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (12.125)$$

Введём матрицу плотности для нашей подсистемы, как

$$\rho(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) = \int d\mathbf{X} \psi^+(\mathbf{x}', \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}), \quad (12.126)$$

тогда среднее значение величины  $F$  можно записать, как

$$\bar{F} = \langle \psi | \hat{F}(\mathbf{x}) | \psi \rangle = \int d\mathbf{x} \left[ \hat{F}(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \right]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}}. \quad (12.127)$$

Если большая система описывается матрицей плотности  $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{X}; \mathbf{x}', \mathbf{X}')$ , то среднее значение величины  $F$  можно представить, как

$$\bar{F} = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{X} \left[ \hat{F}(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}', \mathbf{X}'; \mathbf{x}, \mathbf{X}) \right]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}, \mathbf{X}'=\mathbf{X}}. \quad (12.128)$$

Введём матрицу плотности для нашей подсистемы, как

$$\rho(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) = \int d\mathbf{X} \rho(\mathbf{x}', \mathbf{X}; \mathbf{x}, \mathbf{X}), \quad (12.129)$$

тогда среднее значение величины  $F$  опять будет даваться Ур. (12.127)

$$\bar{F} = \int d\mathbf{x} \left[ \hat{F}(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}'; \mathbf{x}) \right]_{\mathbf{x}'=\mathbf{x}}. \quad (12.130)$$

Пусть мы имеем эрмитовский оператор, действующий только на переменные нашей подсистемы ( $\mathbf{x}$ ),

$$\hat{A}(\mathbf{x})\phi_n(\mathbf{x}) = a_n\phi_n(\mathbf{x}), \quad (12.131)$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \int d\mathbf{x} \phi_n^+(\mathbf{x})\phi_m(\mathbf{x}) = \delta_{nm}. \quad (12.132)$$

Пусть состояние нашей подсистемы характеризуется квантовым числом  $n$  (значением физической величины  $a_n$ ), тогда этому состоянию будет отвечать функция  $\phi_n(\mathbf{x})$ . Эта функция не является волновой функцией, так как она не удовлетворяет уравнению Шрёдингера (так как наша подсистема не замкнута, у неё нет гамильтониана).

Пусть мы также имеем эрмитовский оператор, действующий только на переменные оставшейся части системы ( $\mathbf{X}$ ),

$$\hat{B}(\mathbf{X})\tilde{\phi}_N(\mathbf{X}) = b_N\tilde{\phi}_N(\mathbf{X}), \quad (12.133)$$

$$\langle \tilde{\phi}_N | \tilde{\phi}_M \rangle = \int d\mathbf{X} \tilde{\phi}_N^+(\mathbf{X})\tilde{\phi}_M(\mathbf{X}) = \delta_{NM}. \quad (12.134)$$

Пусть состояние оставшейся части большой системы характеризуется квантовым числом  $N$  (значением физической величины  $B_N$ ), тогда этому состоянию будет отвечать функция  $\tilde{\phi}_N(\mathbf{X})$ .

В качестве полного набора функций переменных ( $\mathbf{x}, \mathbf{X}$ ) возьмём следующие функции

$$\Phi_{nN}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \phi_n(\mathbf{x})\tilde{\phi}_N(\mathbf{X}) \quad (12.135)$$

$$\langle \Phi_{nN} | \Phi_{mM} \rangle = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{X} \Phi_{nN}^+(\mathbf{x}, \mathbf{X})\Phi_{mM}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \delta_{nm}\delta_{NM}. \quad (12.136)$$

Набор функций  $\{\Phi_{nN}(\mathbf{x}, \mathbf{X})\}$  эквивалентен набору функций  $\{\phi_n(x)\}$  в Ур. (12.12).

Рассмотрим оператор  $\hat{F}(\mathbf{x})$ , который действует только на переменные малой подсистемы

$$F_{nN,mM} = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{X} \phi_n^+(\mathbf{x}) \tilde{\phi}_N^+(\mathbf{X}) \hat{F}(\mathbf{x}) \phi_m(\mathbf{x}) \tilde{\phi}_M(\mathbf{X}) \quad (12.137)$$

$$= \int d\mathbf{x} \phi_n^+(\mathbf{x}) \hat{F}(\mathbf{x}) \phi_m(\mathbf{x}) \int d\mathbf{X} \tilde{\phi}_N^+(\mathbf{X}) \tilde{\phi}_M(\mathbf{X}) \quad (12.138)$$

$$= \int d\mathbf{x} \phi_n^+(\mathbf{x}) \hat{F}(\mathbf{x}) \phi_m(\mathbf{x}) \delta_{NM} \quad (12.139)$$

$$= F_{nm} \delta_{NM}, \quad (12.140)$$

где  $F_{nm}$  – матричный элемент оператора  $\hat{F}(\mathbf{x})$ , вычисленный на функциях малой подсистемы

$$F_{nm} = \int d\mathbf{x} \phi_n^+(\mathbf{x}) \hat{F}(\mathbf{x}) \phi_m(\mathbf{x}). \quad (12.141)$$

Пусть нам задана матрица плотности большой системы  $\rho_{mM,nN}^{\text{sys}}$  (она задана в представлении операторов  $\hat{A}(\mathbf{x})$  и  $\hat{B}(\mathbf{X})$ ), тогда среднее значение величины  $F$  (ей отвечает оператор  $\hat{F}(\mathbf{x})$ ) можно записать, как (см. Ур. (12.24))

$$\bar{F} = \text{Tr}_{mM}(\hat{\rho}^{\text{sys}} \hat{F}) = \sum_{mM} \sum_{nN} \rho_{mM,nN}^{\text{sys}} F_{nN,mM} \quad (12.142)$$

$$= \sum_{mM} \sum_{nN} \rho_{mM,nN}^{\text{sys}} F_{nm} \delta_{NM} \quad (12.143)$$

$$= \sum_{mn} F_{nm} \sum_N \rho_{mN,nN}^{\text{sys}}. \quad (12.144)$$

Матрицей нашей подсистемы является свёртка матрицы плотности большой системы по индексам оставшейся подсистемы

$$\rho_{mn} = \sum_N \rho_{mN,nN}^{\text{sys}}. \quad (12.145)$$

Соответственно, статистическим оператором нашей подсистемы является свёртка статистического оператора большой системы по индексам оставшейся подсистемы

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_N(\hat{\rho}^{\text{sys}}). \quad (12.146)$$

Среднее значение величины  $F$  (оператора нашей подсистемы  $\hat{F}(\mathbf{x})$ ) выражается через статистический оператор нашей подсистемы, как

$$\bar{F} = \text{Tr}_n(\hat{\rho} \hat{F}). \quad (12.147)$$

# Глава 13

## Введение в теорию молекул

### 13.1 Адиабатическое приближение (приближение Борна-Оппенгеймера)

А.С. Давыдов, “Квантовая механика” (1973), § 129 “Теория адиабатического приближения”.

Рассмотрим нерелятивистский гамильтониан, описывающий систему электронов и ядер,

$$\hat{H} = \hat{T}_{\mathbf{R}} + \hat{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (13.1)$$

где  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$  – координаты ядер,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$  – координаты электронов. Пусть ядра имеют заряды  $Z_\alpha$  и массы  $M_\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots$ ). Операторы  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  и  $\hat{T}_{\mathbf{r}}$  – операторы кинетической энергии ядер и электронов

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} = \sum_{\alpha} \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}}, \quad \hat{\mathbf{P}}_{\alpha} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}, \quad (13.2)$$

$$\hat{T}_{\mathbf{r}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e}, \quad (13.3)$$

$V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия между частицами

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}. \quad (13.4)$$

Первые два члена описывают кулоновское отталкивание между ядрами и отталкивание между электронами, соответственно. Последний член описывает кулоновское притяжение между электронами и ядрами.



Заметим, что  $\bar{T}_{\mathbf{R}} \ll \bar{T}_{\mathbf{r}}$ , то есть, что средняя кинетическая энергия ядер много меньше, чем средняя кинетическая энергия электронов. Действительно, с одной стороны массы ядер значительно тяжелее масс электронов

$$M_{\alpha} \approx 1823 \cdot A_{\alpha} \cdot m_e, \quad \text{где } A = Z + N_{\text{neutron}} - \text{число нуклонов в ядре.} \quad (13.5)$$

Для  $Z = 2$  получаем  $M \approx 7 \times 10^3 m_e$ . С другой стороны, электроны движутся значительно быстрее ядер. Мы получали оценку для характерного импульса  $1s$ -электрона (см. Ур. (6.645))

$$p_{1s} = Z \text{ a.u.}, \quad p_{1s} = m_e c \alpha Z. \quad (13.6)$$

Можно оценить скорость электронов как  $v \approx c \alpha Z$ . Для  $Z = 2$ , мы получаем  $v \approx 0.014c \approx 4 \times 10^6 \text{ m/s}$ .

Так как ядра движутся очень медленно, получаем, что кинетическая энергия электронов значительно больше кинетической энергии ядер.

Представим гамильтониан Ур. (13.1) в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\mathbf{R}}, \quad (13.7)$$

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}) = \hat{T}_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (13.8)$$

Будем считать оператор кинетической энергии ядер ( $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ ) возмущением к гамильтониану  $\hat{H}_0(\mathbf{R})$ .

Пусть мы можем найти собственные функции и собственные значения гамильтониана  $\hat{H}_0(\mathbf{R})$  для фиксированных положений ядер  $\mathbf{R}$

$$\hat{H}_0(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (13.9)$$

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}, \quad \langle \varphi_{\varepsilon} | \varphi_{\varepsilon'} \rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (13.10)$$

Гамильтониан  $\hat{H}_0(\mathbf{R})$  может иметь дискретный и непрерывный спектр. Здесь собственные функции ( $\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ) и собственные значения ( $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ ) зависят от положения ядер  $\mathbf{R}$  как от параметра. Функции  $\{\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})\}$  образуют полный набор. Соответственно, собственную функцию полного гамильтониана

$$\hat{H}\Psi_{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\nu}\Psi_{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (13.11)$$

можно искать в виде

$$\Psi_{\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \Phi_{\nu n}(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (13.12)$$

Здесь знак суммирования подразумевает также и интегрирование по непрерывному спектру. Подставим Ур. (13.12) в Ур. (13.11)

$$\sum_n \hat{H} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_\nu \sum_n \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (13.13)$$

Домножим слева на  $\varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  и проинтегрируем по  $\mathbf{r}$

$$\sum_n \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{H} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_\nu \sum_n \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (13.14)$$

$$= E_\nu \sum_n \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \delta_{mn} \quad (13.15)$$

$$= E_\nu \Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) = \xi. \quad (13.16)$$

Рассмотрим теперь левую часть Ур. (13.14)

$$\xi = \sum_n \left( \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{H}_0(\mathbf{R}) \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right. \quad (13.17)$$

$$\left. + \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_{\mathbf{R}} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right). \quad (13.18)$$

Воспользуемся Ур. (13.9)

$$\xi = \sum_n \left( \varepsilon_n(\mathbf{R}) \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right. \quad (13.19)$$

$$\left. + \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_{\mathbf{R}} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right) \quad (13.20)$$

$$= \varepsilon_m(\mathbf{R}) \Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \hat{T}_{\mathbf{R}} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (13.21)$$

В Ур. (13.19) воспользовались (13.10). Оператор  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  содержит две производные по координатам ядер. От ядерных координат зависят как функции  $\Phi_{\nu n}(\mathbf{R})$ , так и  $\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ . Выделим члены, в которых производные по ядерным координатам падают только на функции  $\Phi_{\nu n}(\mathbf{R})$

$$\xi = \varepsilon_m(\mathbf{R}) \Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) + \sum_n \left( \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left\{ \hat{T}_{\mathbf{R}} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \right\} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right. \quad (13.22)$$

$$\left. + \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{M_\alpha} \right) \left\{ \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \right\} \left\{ \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \right) \quad (13.23)$$

$$\left. + \sum_\alpha \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{M_\alpha} \right) \Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) \left\{ \Delta_{\mathbf{R}_\alpha} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \right). \quad (13.24)$$

Фигурные скобки показывают, на что действуют производные. В Ур. (13.22) воспользуемся Ур. (13.10) и следующие два члена запишем с помощью оператора  $\hat{\Lambda}_{mn}$

$$\xi = \varepsilon_m(\mathbf{R})\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) + \hat{T}_{\mathbf{R}}\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) \quad (13.25)$$

$$+ \sum_n \hat{\Lambda}_{mn}\Phi_{\nu n}(\mathbf{R}). \quad (13.26)$$

Выпишем оператор  $\hat{\Lambda}_{mn}$  в явном виде

$$\hat{\Lambda}_{mn}f(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \right) \{ \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} f(\mathbf{R}) \} \{ \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \} \quad (13.27)$$

$$+ \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} \varphi_m^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \right) f(\mathbf{R}) \{ \Delta_{\mathbf{R}_{\alpha}} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \} \quad (13.28)$$

Объединяя Ур. (13.16) и Ур. (13.25), (13.26), мы приходим к уравнению

$$(\hat{T}_{\mathbf{R}} + \varepsilon_m(\mathbf{R}))\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) + \sum_n \hat{\Lambda}_{mn}\Phi_{\nu n}(\mathbf{R}) = E_{\nu}\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}). \quad (13.29)$$

В рамках адиабатического приближения или приближения Борна-Оппенгеймера оператор  $\hat{\Lambda}_{mn}$  считают малым и отбрасывают. Малость оператора  $\hat{\Lambda}_{mn}$  обеспечивается малостью  $\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ , так как мы можем считать, что электронная функция слабо меняется при малом изменении положений ядер. Уравнение на функции  $\Phi_{\nu m}(\mathbf{R})$  принимает вид (13.29)

$$(\hat{T}_{\mathbf{R}} + \varepsilon_m(\mathbf{R}))\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}) = E_{\nu}\Phi_{\nu m}(\mathbf{R}). \quad (13.30)$$

Получаем, что функция  $\Phi_{\nu m}(\mathbf{R})$  для каждого  $m$  удовлетворяет независимому уравнению.

Сформулируем **адиабатическое приближение** или **приближение Борна-Оппенгеймера** следующим образом. Волновая функция молекулы (системы ядер и электронов) представляется в виде

$$\Psi_{\nu, n}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_{\nu, n}(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (13.31)$$

где электронная функция  $\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению Ур. (13.9), в котором ядерные координаты  $\mathbf{R}$  являются параметрами, а функция  $\Phi_{\nu, n}(\mathbf{R})$  удовлетворяет уравнению Ур. (13.30). Заметим, что в Ур. (13.30) собственное значение  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$  играет роль потенциала, в котором движутся ядра.

Квантовые числа  $n$  нумеруют электронные уровни энергии молекулы – функции  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ . Положение минимума функции  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$  (если он есть для данного  $n$ ) определяет средние координаты ядер (расстояния между ядрами) в молекуле.

Для фиксированного электронного уровня  $n$  (то есть функции  $\varepsilon_m(\mathbf{R})$ ) квантовые числа  $\nu$  нумеруют колебательные уровни молекулы.

При учёте вращения молекулы колебательные уровни расщепляются на вращательные уровни молекул.

На Рис. 13.1 показаны два электронных уровня энергии двухатомной молекулы как функции расстояния между атомными ядрами. Обе кривые имеют чёткие минимумы, которые определяют положения равновесия ядер – расстояние между ядрами в молекуле.

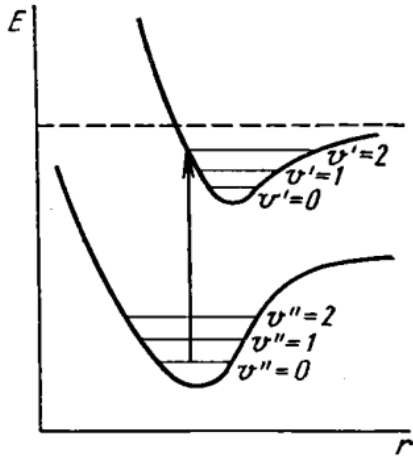


Рис. 13.1: Два электронных уровня энергии двухатомной молекулы (функция  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$  показана как функция расстояния между ядрами,  $n = 0$  – нижняя кривая,  $n = 1$  – верхняя кривая). Колебательные уровни молекулы пронумерованы  $\nu'$  и  $\nu''$ . Вертикальная стрелка показывает возбуждение электронно-колебательного уровня.

## 13.2 Система двух электронов

Рассмотрим нерелятивистский случай, когда гамильтониан системы двух электронов не зависит от спина. Тогда можно рассматривать состояния двух электронов с определённым значением спина.

Пусть гамильтониан имеет следующий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}_1) + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (13.32)$$

где  $V(\mathbf{r})$  – внешнее поле (например, поле ядра или ядер),  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  – радиус векторы первого и второго электрона, соответственно. Первый и третий члены описывают кинетическую энергию электронов. Второй и четвёртый члены описывают взаимодействие электронов с внешним полем. Последний член описывает кулоновское отталкивание между электронами. Здесь важно, что этот гамильтониан не зависит от спиновых переменных.

Для нерелятивистской частицы со спином  $s = \frac{1}{2}$  оператор спина имеет вид

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (13.33)$$

где  $\boldsymbol{\sigma}$  – матрицы Паули (см. Ур. (6.325)). Отметим, что физической величине – спину – соответствует оператор  $\hbar\hat{\mathbf{s}}$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка.

Мы вводим оператор квадрата спина и оператор проекции спина на ось  $z$

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (13.34)$$

$$\hat{s}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (13.35)$$

Собственные функции операторов  $\hat{\mathbf{s}}^2$  и  $\hat{s}_z$  есть спиноры

$$\hat{\mathbf{s}}^2\varphi_\mu = \frac{3}{4}\varphi_\mu, \quad \hat{s}_z\varphi_\mu = \mu\varphi_\mu, \quad (13.36)$$

$$\varphi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (13.37)$$

В параграфе 6.8 мы рассматривали прямое произведение двух пространств со (спиновым) моментом  $s = \frac{1}{2}$ , то есть мы рассматривали сложение двух спинов  $s = \frac{1}{2}$ . В объединённом пространстве мы вводим оператор спина, как

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}^{(1)} + \hat{\mathbf{s}}^{(2)}. \quad (13.38)$$

Используя базисные функции в первом и втором пространстве

$$\hat{s}_z^{(1)}\varphi_{\mu_1}^{(1)} = \mu_1\varphi_{\mu_1}^{(1)}, \quad (13.39)$$

$$\hat{s}_z^{(2)}\varphi_{\mu_2}^{(2)} = \mu_2\varphi_{\mu_2}^{(2)}, \quad (13.40)$$

базисные функции в объединённом пространстве можно задать в виде

$$\tilde{\Phi}_{\mu_1\mu_2} = \varphi_{\mu_1}^{(1)}\varphi_{\mu_2}^{(2)}, \quad \mu_{1,2} = \pm\frac{1}{2}. \quad (13.41)$$

Базисные функции  $\tilde{\Phi}_{\mu_1\mu_2}$  являются собственными функциями оператора  $\hat{S}_z$

$$\hat{S}_z\tilde{\Phi}_{\mu_1\mu_2} = (\mu_1 + \mu_2)\tilde{\Phi}_{\mu_1\mu_2}, \quad (13.42)$$

но не все из них являются собственными функциями оператора  $\hat{\mathbf{S}}^2$ .

Мы построили следующие собственные функции операторов  $\hat{\mathbf{S}}^2$  и  $\hat{S}_z$  (см. Ур. (6.442)-(6.451))

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \Phi_{S,M} = S(S+1) \Phi_{S,M}, \quad (13.43)$$

$$\hat{S}_z \Phi_{S,M} = M \Phi_{S,M}. \quad (13.44)$$

$$\Phi_{S=0,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} - \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right), \quad (13.45)$$

$$\Phi_{S=1,M=1} = \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)}, \quad (13.46)$$

$$\Phi_{S=1,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \right), \quad (13.47)$$

$$\Phi_{S=1,M=-1} = \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}. \quad (13.48)$$

Эти функции также можно представить в виде

$$\Phi_{S=0,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \right), \quad (13.49)$$

$$\Phi_{S=1,M=1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)}, \quad (13.50)$$

$$\Phi_{S=1,M=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(2)} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)} \right), \quad (13.51)$$

$$\Phi_{S=1,M=-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(1)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}^{(2)}. \quad (13.52)$$

Удобно задавать спинор в виде функции от дискретной переменной  $\sigma = \pm 1$ :

$$\chi(\sigma) \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \chi^{(1)} \\ \chi^{(-1)} \end{pmatrix} = \chi(1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \chi(-1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \chi(1) \varphi_{\frac{1}{2}} + \chi(-1) \varphi_{-\frac{1}{2}}. \quad (13.53)$$

Двухчастичная спинорная функция будет иметь вид

$$X(\sigma_1, \sigma_2) \Leftrightarrow X(1, 1) \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + X(-1, 1) \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{\frac{1}{2}}^{(2)} + X(1, -1) \varphi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \quad (13.54)$$

$$+ X(-1, -1) \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \varphi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}. \quad (13.55)$$

В качестве примера рассмотрим функцию  $\Phi_{S=0,M=0}(\sigma_1, \sigma_2)$  (см. Ур. (13.45)):

$$\Phi_{S=0,M=0}(1, 1) = 0, \quad \Phi_{S=0,M=0}(-1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (13.56)$$

$$\Phi_{S=0,M=0}(1, -1) = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \Phi_{S=0,M=0}(-1, -1) = 0. \quad (13.57)$$

Заметим, что функция со спином  $S = 0$  (13.45) антисимметричная по перестановкам аргументов, а функции со спином  $S = 1$  (13.46)-(13.48) симметричные

$$\Phi_{S=0,M=0}(\sigma_1, \sigma_2) = -\Phi_{S=0,M=0}(\sigma_2, \sigma_1), \quad (13.58)$$

$$\Phi_{S=1,M=0,\pm 1}(\sigma_1, \sigma_2) = \Phi_{S=1,M=0,\pm 1}(\sigma_2, \sigma_1). \quad (13.59)$$

Состояние со спином  $S = 0$  называют **синглетным (синглет)**, так как проекция спина может принимать только одно значение  $M = 0$ .

Состояния со спином  $S = 1$  называют **триплетными (триплет)**, так как проекция спина может принимать три значения  $M = 0, \pm 1$ .

Так как мы рассматриваем случай, когда гамильтонианы системы двух электронов не зависят от спиновых переменных, волновые функции могут быть представлены в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (13.60)$$

В силу принципа Паули волновые функции системы двух электронов должны быть полностью антисимметричными по перестановкам переменных первого и второго электронов

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_1 \sigma_1). \quad (13.61)$$

Соответственно, волновые функции синглетных и триплетных состояний можно представить в виде

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) = \Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_{S=0,M=0}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (13.62)$$

$$\Psi^S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \text{симметричная}. \quad (13.63)$$

$$\Psi^T(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2 \sigma_2) = \Psi^T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_{S=1,M}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (13.64)$$

$$\Psi^T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi^T(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \text{антисимметричная}. \quad (13.65)$$

Таким образом, координатная функция синглетного состояния системы двух электронов должна быть симметричной, а координатная функция триплетного состояния должна быть антисимметричной. Тогда условие (13.61) будет выполнено

$$\Psi^{S,T}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = -\Psi^{S,T}(\mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_1, \sigma_1). \quad (13.66)$$

Рассмотрим частный случай: атом гелия ( ${}_2\text{He}$ ) или двухэлектронный ион. Ограничимся одночлечным приближением. Основное состояние атома гелия или двухэлектронного иона задаётся двумя  $1s$ -электронами (см. Ур. (11.49)). В этом случае антисимметричная координатная функция, составленная из двух одинаковых  $1s$ -электронных функций будет равна нулю

$$\Psi_{a,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2), \quad a = 1s = (n = 1, l = 0, m_l = 0), \quad (13.67)$$

$$\hat{A} \Psi_{n,n}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{a,a}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \Psi_{a,a}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = 0. \quad (13.68)$$

Соответственно, в этом случае основное состояние может иметь только спин  $S = 0$ , то есть оно является синглетом.

В случае возбуждённого состояния, состоящего из двух неэквивалентных электронов (например,  $1s$ - и  $2s$ -электронов), возможны состояния как со спином  $S = 0$ , так и со спином  $S = 1$ .

В случае возбуждённого состояния, состоящего из двух  $2s$ -электронов, опять возможны состояния только со спином  $S = 0$ .

Без доказательства: сумма орбитального и спинового моментов двухэлектронной конфигурации, составленной из двух эквивалентных электронов ( $n_1 = n_2, l_1 = l_2$ ), должна быть чётной:  $L + S = \text{even}$ . Орбитальный момент ( $L$ ) определяется координатной функцией ( $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ).

### 13.3 Молекула водорода. Ковалентная связь

[W. Heitler, F. London, Z. Phys. **44**, 455 (1927).]

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01397394>

А.С. Давыдов, “Квантовая механика” (1973), § 130 “Молекула водорода”.

Рассмотрим молекулу водорода, которая состоит из двух протонов ( $A$  и  $B$ ) и двух электронов (1 и 2). На Рис. 13.2 показаны расстояния между частицами.

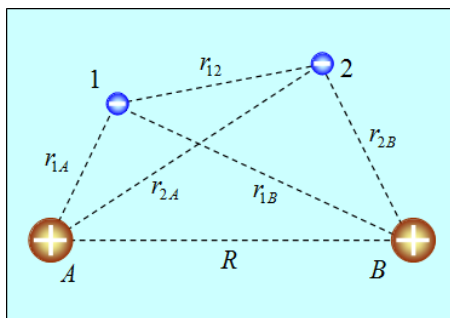


Рис. 13.2: Молекула водорода

Рассмотрим молекулу водорода в адиабатическом приближении. Будем считать, что ядра  $A$  и  $B$  находятся на расстоянии  $R$  друг от друга. Здесь  $R$  выступает в роли параметра. Пусть положения протонов описывается векторами  $\mathbf{R}_A$  и  $\mathbf{R}_B$ , тогда  $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ . Положения электронов будем описывать векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Гамильтониан системы имеет



вид

$$\hat{H}_0(R) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_2|} \quad (13.69)$$

$$+ \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (13.70)$$

$$= \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \quad (13.71)$$

Индекс 0 у гамильтониана показывает, что в нём отсутствуют члены, описывающие кинетическую энергию ядер.

Электронную задачу (см. Ур. (13.9))

$$\hat{H}_0(R)\varphi_n(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varepsilon_n(R)\varphi_n(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (13.72)$$

$$\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{n,n'}, \quad \langle \varphi_\varepsilon | \varphi_{\varepsilon'} \rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (13.73)$$

будем решать по теории возмущений.

В параграфе § 6.12 мы изучали волновые функции 1s-электрона (см. Ур. (6.642)). Координатная функция 1s-электрона имеет вид

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = 2e^{-r} Y_{00}, \quad (13.74)$$

где  $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  – сферическая функция Ур. (6.106). Эта функция не зависит от угловых переменных, соответственно, интегрирование по угловым переменным будет сводиться к домножению на  $4\pi$ .

Введём одночастичные гамильтонианы, описывающие  $i$ -ый электрон в поле ядра, находящегося в точке  $\mathbf{R}_a$  или  $\mathbf{R}_B$ , соответственно,

$$\hat{h}_A(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|}, \quad (13.75)$$

$$\hat{h}_B(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}|}. \quad (13.76)$$

Собственные функции этих гамильтонианов, отвечающих 1s-состоянию имеют вид

$$\psi_A(\mathbf{r}) = 2e^{-|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} Y_{00}, \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (13.77)$$

$$\psi_B(\mathbf{r}) = 2e^{-|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}|} Y_{00}. \quad (13.78)$$

Мы опустили спиновую зависимость.

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_A^*(\mathbf{r}) \psi_A(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \psi_B^*(\mathbf{r}) \psi_B(\mathbf{r}) = 1. \quad (13.79)$$

$$\hat{h}_A(\mathbf{r})\psi_A(\mathbf{r}) = \epsilon_{1s}\psi_A(\mathbf{r}), \quad (13.80)$$

$$\hat{h}_B(\mathbf{r})\psi_B(\mathbf{r}) = \epsilon_{1s}\psi_B(\mathbf{r}). \quad (13.81)$$

Введём также интеграл перекрытия

$$K = \int d^3\mathbf{r}\psi_A^*(\mathbf{r})\psi_B(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}\psi_B^*(\mathbf{r})\psi_A(\mathbf{r}) = 4 \int_0^\infty dr r^2 e^{-|\mathbf{R}_A-\mathbf{r}|-|\mathbf{R}_B-\mathbf{r}|}. \quad (13.82)$$

Интеграл  $K$  можно посчитать аналитически

$$K = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R}. \quad (13.83)$$

Синглетному и триплетному состоянию отвечают симметричная и антисимметричная по перестановкам аргументов первого и второго электрона координатная функция  $\varphi^{(0)S,T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , соответственно, (см. Ур. (13.62)-(13.65) )

$$\varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+K^2)}}(\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) + \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)), \quad (13.84)$$

$$\varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-K^2)}}(\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) - \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)). \quad (13.85)$$

Эти функции нормированы на единицу.

$$\int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \varphi^{(0)S*}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \quad (13.86)$$

$$= \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \varphi^{(0)T*}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1. \quad (13.87)$$

В § 8.1 мы сформулировали теорию возмущений. Используя формулы Ур. (8.78), (8.79), энергию с учётом первой поправки теории возмущений можно представить в виде

$$E_n = E_n^{(0)} + \Delta E_n^{(1)} \quad (13.88)$$

$$= \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_n^{(0)} \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (13.89)$$

$$= \langle \Psi_n^{(0)} | (\hat{H}_0 + \hat{V}) | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (13.90)$$

Применительно к нашей задаче, полному (возмущённому) гамильтониану  $\hat{H}$  Ур. (13.90) соответствует оператор  $\hat{H}_0(R)$  Ур. (13.71). За невозмущённые функции  $\Psi_n^{(0)}$  примем функции Ур. (13.84), (13.85). Мы здесь не указываем, как у нас выглядит невозмущённый

оператор  $\hat{H}_0$  Ур. (13.90) и как выглядит возмущение  $\hat{V}$  по отдельности. Невозмущённые функции  $\varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,  $\varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  мы взяли не как решение какого-то невозмущённого гамильтониана, а написали их из общих соображений. Такой подход позволит нам быстро получить неплохой результат, но зато мы не сможем рассматривать поправки следующих порядков.

Уровни энергии в синглетном и триплетном состоянии (с учётом поправок первого порядка теории возмущений) имеют вид

$$\varepsilon^S(R) = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \varphi^{(0)S*}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_0(R) \varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (13.91)$$

$$\varepsilon^T(R) = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \varphi^{(0)T*}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_0(R) \varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (13.92)$$

С учётом Ур. (13.75), (13.76) гамильтониан (13.71) записывается, как

$$\hat{H}_0(R) = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \quad (13.93)$$

$$\varepsilon^S(R) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^{(0)S+}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H}_0(R) \varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (13.94)$$

$$= \frac{1}{2(1+K^2)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \left( \hat{h}_A(\mathbf{r}_1) + \hat{h}_B(\mathbf{r}_2) - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (13.95)$$

$$\times \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2) \quad (13.96)$$

$$+ \frac{1}{2(1+K^2)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_2) \psi_B^*(\mathbf{r}_1) \left( \hat{h}_A(\mathbf{r}_1) + \hat{h}_B(\mathbf{r}_2) - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (13.97)$$

$$\times \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1) \quad (13.98)$$

$$+ \frac{1}{2(1+K^2)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \left( \hat{h}_A(\mathbf{r}_1) + \hat{h}_B(\mathbf{r}_2) - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (13.99)$$

$$\times \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1) \quad (13.100)$$

$$+ \frac{1}{2(1+K^2)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_2) \psi_B^*(\mathbf{r}_1) \left( \hat{h}_A(\mathbf{r}_1) + \hat{h}_B(\mathbf{r}_2) - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (13.101)$$

$$\times \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2), \quad (13.102)$$

Заметим, что члены (13.95)-(13.98) и (13.99)-(13.102) дают одинаковый вклад.

$$\varepsilon^S(R) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \quad (13.103)$$

$$- \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{2A}} \psi_B(\mathbf{r}_2) \quad (13.104)$$

$$- \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_1 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{1B}} \psi_A(\mathbf{r}_1) \quad (13.105)$$

$$+ \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2) \quad (13.106)$$

$$- \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{2A}} \psi_B(\mathbf{r}_1) \psi_A(\mathbf{r}_2) \quad (13.107)$$

$$- \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{1B}} \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1) \quad (13.108)$$

$$+ \frac{1}{1+K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1), \quad (13.109)$$

$$\varepsilon^T(R) = 2\varepsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} \quad (13.110)$$

$$- \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_2 \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{2A}} \psi_B(\mathbf{r}_2) \quad (13.111)$$

$$- \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_1 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{1B}} \psi_A(\mathbf{r}_1) \quad (13.112)$$

$$+ \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B(\mathbf{r}_2) \quad (13.113)$$

$$+ \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{2A}} \psi_B(\mathbf{r}_1) \psi_A(\mathbf{r}_2) \quad (13.114)$$

$$+ \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{1B}} \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1) \quad (13.115)$$

$$- \frac{1}{1-K^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_A^*(\mathbf{r}_1) \psi_B^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_A(\mathbf{r}_2) \psi_B(\mathbf{r}_1), \quad (13.116)$$

Члены (13.104), (13.105) у синглетного уровня энергии и (13.111), (13.112) у триплетного уровня энергии описывают взаимодействие электронов с соответствующим дальним ядром: 2-ой электрон с ядром  $A$ , 1-ый электрон с ядром  $B$ . Член (13.106) и (13.113) описывает кулоновское отталкивание между электронными плотностями  $|\psi_A(\mathbf{r}_1)|^2$  и  $|\psi_B(\mathbf{r}_2)|^2$ .

Члены (13.107)-(13.109) у синглетного уровня энергии и (13.114), (13.116) у триплетного уровня энергии называются обменными членами, у них нет классической интерпретации. Их присутствие – это квантовый эффект.

Члены (13.107)-(13.108) отрицательны, их модуль растёт при  $R \rightarrow 0$ . Именно эти члены обеспечивают наличие минимума у синглетного уровня  $\varepsilon^S(R)$ , то есть положение устойчивого равновесия. Образование молекулы водорода возможно только в синглетном состоянии.

Графики функций  $\Delta\varepsilon^S(R) = \varepsilon^S(R) - 2\varepsilon_{1s}$  и  $\Delta\varepsilon^T(R) = \varepsilon^T(R) - 2\varepsilon_{1s}$  приведены на Рис. 13.3.

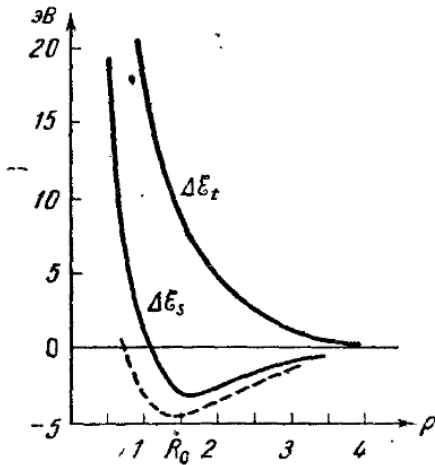


Рис. 27. Зависимость энергии системы, состоящей из двух атомов водорода для двух спиновых состояний:  $\Delta\varepsilon_t$  — триплетное спиновое состояние;  $\Delta\varepsilon_s$  — синглетное спиновое состояние. Штрихами показана экспериментальная кривая для синглетного спинового состояния.

Рис. 13.3: Молекула водорода

Положение минимума  $R_0 \approx 1.5 [\text{a.u.}] = 1.5 \cdot 0.520 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (точное значение:  $R_0 \approx 0.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) даёт среднее расстояние между ядрами в молекуле водорода. Энергия диссоциации молекулы водорода есть модуль минимума функции  $\Delta\varepsilon^S(R) = \varepsilon^S(R) - 2\varepsilon_{1s} \approx 2.5 \text{ eV}$  (точное значение:  $\Delta\varepsilon^S(R) \approx 4.5 \text{ eV}$ ).

Рассмотрим электронные плотности синглетного и триплетного состояний

$$|\varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = \frac{1}{2(1+K^2)} |(\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) + \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1))|^2, \quad (13.117)$$

$$|\varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = \frac{1}{2(1-K^2)} |(\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) - \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1))|^2. \quad (13.118)$$

Заметим, что для триплетного состояния  $|\varphi^{(0)T}(R, \mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 = 0$ , а для синглетного состояния  $|\varphi^{(0)S}(R, \mathbf{r}, \mathbf{r})|^2 \neq 0$ . Это приводит к тому, что в синглетном состоянии электронная плотность имеет максимум в межъядерной области. В триплетном состоянии, наоборот, в области между ядрами электронная плотность очень мала.

Мы видим, что энергии синглетного и триплетного состояний отличаются друг от друга, хотя спиновые переменные в исходный гамильтониан не входят. Это значит, что спины электронов, не участвующие в каких-либо силовых взаимодействиях, влияют на энергию молекулы. Это влияние проявляется в виде обменного взаимодействия. Обменное взаимодействие есть чисто квантовый эффект, порождённый в конечном счёте тождественностью одинаковых микрочастиц, следствием которой является симметрия многочастичных волновых функций. У обменного взаимодействия нет классических аналогов, в макромире оно отсутствует.

Для триплета полная энергия системы при сближении ядер растёт. Для синглета же эта энергия при уменьшении  $R$  убывает и перед тем, как начать расти при  $R \rightarrow 0$ , проходит через минимум в точке  $R_0 \neq 0$ . Отсюда следует, что молекуле  $H_2$  отвечает синглетное состояние двух электронов. Так возникает притяжение между нейтральными атомами, то есть химическая связь, которую называют **ковалентной**.

Рассмотрим случай синглетного состояния, когда молекула водорода существует. Посмотрим, как будут вести себя электроны, если поместить их в электрическое поле двух разнесённых в пространстве ядер. Оба электрона, очевидно, будут стремиться держаться в межъядерной области, в центре молекулы, реагируя на кулоновское притяжение протонов. Хотя кулоновское отталкивание самих электронов будет в какой-то мере препятствовать этому, электроны сформируют отрицательный заряд, распределённый между ядрами, притягивающий эти ядра и экранирующий их взаимное отталкивание. В результате возникнет устойчивая пространственная конфигурация, отвечающая молекуле водорода.

В случае триплета электроны находятся в одинаковом спиновом состоянии. Поэтому в дополнение к кулоновскому отталкиванию здесь в дело включаются фермиевские антикорреляции, то есть тенденция к пребыванию в различных координатных состояниях. Она проявляется в стремлении электронов находиться на возможно большем взаимном удалении. Это приводит к отжатию электронов в периферийные области и к сильному разрежению электронного облака в пространстве между ядрами. Экранировка межъядерного отталкивания радикально ослабляется и становится недостаточной для стабилизации связанного состояния атомов. Зарядовая конфигурация системы принимает вид исключающий образование молекулы.

# Глава 14

## Метод Хартри-Фока

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (14.1)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.2)$$

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \hat{v}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (14.3)$$

$$\hat{H} = (\hat{H}_1 + \hat{V}_1) + (\hat{H}_2 - \hat{V}_1) \quad (14.4)$$

$$\hat{H}_1 = \hat{V}_1 + \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.5)$$

$$\hat{H}_2 = -\hat{V}_1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \hat{v}(r_{ij}) = -\hat{V}_1 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (14.6)$$

### 14.0.1 Детерминант Слэтера

$$\hat{V} = \hat{V}^+ \quad (14.7)$$

$$\hat{V}\varphi_n(q) = \lambda_n\varphi_n(q) \quad (14.8)$$

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \int dq \varphi_n^*(\mathbf{r}, \sigma) \varphi_m(\mathbf{r}, \sigma) \quad (14.9)$$

$$= \sum_{\sigma=\pm 1} \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(\mathbf{r}, \sigma) \varphi_m(\mathbf{r}, \sigma) = \delta_{nm} \quad (14.10)$$

$\sigma = \pm 1$  описывает спиновую переменную  $\mu = \pm 1/2$ .

Детерминант Слэтера

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(q_1), \varphi_2(q_2), \dots, \varphi_N(q_N)\} \quad (14.11)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \varphi_1(q_3) & \cdots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \varphi_2(q_3) & \cdots & \varphi_2(q_N) \\ \varphi_3(q_1) & \varphi_3(q_2) & \varphi_3(q_3) & \cdots & \varphi_3(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \varphi_N(q_3) & \cdots & \varphi_N(q_N) \end{pmatrix} \quad (14.12)$$

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^n \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}(q_1) \varphi_{\alpha_2}(q_2) \cdots \varphi_{\alpha_N}(q_N) \quad (14.13)$$

$\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}$  – единичный антисимметричный тензор.

Для случая  $N = 4$  имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_{1,2,3,4} &= \epsilon_{2,3,1,4} = \epsilon_{3,2,4,1} = \epsilon_{4,2,1,3} = \epsilon_{1,4,2,3} = \epsilon_{1,3,4,2} = \epsilon_{2,1,4,3} = \epsilon_{2,4,3,1} = 1 \\ \epsilon_{2,1,3,4} &= \epsilon_{3,2,1,4} = \epsilon_{2,3,4,1} = \epsilon_{2,4,1,3} = \epsilon_{4,1,2,3} = \epsilon_{3,1,4,2} = \epsilon_{1,2,4,3} = \epsilon_{4,2,3,1} = -1 \\ \epsilon_{1,1,3,4} &= \epsilon_{1,2,2,4} = 0 \end{aligned}$$

$$\int dq_1 \int dq_2 \cdots \int dq_N \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = 1 \quad (14.14)$$

$$I = \int dq_1 \int dq_2 \cdots \int dq_N \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \quad (14.15)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}^*(q_1) \varphi_{\alpha_2}^*(q_2) \cdots \varphi_{\alpha_N}^*(q_N) \quad (14.16)$$

$$\times \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \varphi_{\beta_1}(q_1) \varphi_{\beta_2}(q_2) \cdots \varphi_{\beta_N}(q_N) \quad (14.17)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \delta_{\alpha_1 \beta_1} \delta_{\alpha_2 \beta_2} \cdots \delta_{\alpha_N \beta_N} \quad (14.18)$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N})^2 = 1 \quad (14.19)$$

Гамильтониан системы представим в виде суммы одночастичного и двухчастичного оператора

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (14.20)$$



Одночастичный оператор

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.21)$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{e^2 Z}{r_i} \quad (14.22)$$

$Z$  – заряд ядра.

Двухчастичный оператор

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v(r_{ij}) \quad (14.23)$$

$$v(r_{ij}) = \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (14.24)$$

где  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ .

Рассмотрим средние значения операторов  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  на функции  $\Psi$

$$\bar{H}_1 = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle \quad (14.25)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \dots \int dq_N \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \quad (14.26)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}^*(q_1) \varphi_{\alpha_2}^*(q_2) \dots \varphi_{\alpha_N}^*(q_N) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.27)$$

$$\times \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \varphi_{\beta_1}(q_1) \varphi_{\beta_2}(q_2) \dots \varphi_{\beta_N}(q_N) \quad (14.28)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int dq_i \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \quad (14.29)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.30)$$

$$\times \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \varphi_{\beta_i}(q_i) \quad (14.31)$$

$$\times \delta_{\alpha_1 \beta_1} \dots \delta_{\alpha_{i-1} \beta_{i-1}} \delta_{\alpha_{i+1} \beta_{i+1}} \dots \delta_{\alpha_N \beta_N} \quad (14.32)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int dq_i \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_i=1}^N \quad (14.33)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \quad (14.34)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \beta_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N} \varphi_{\beta_i}(q_i) \quad (14.35)$$

Произведение тензоров  $\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N} \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \beta_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N}$  отлично от нуля только, если  $\alpha_i = \beta_i$

$$\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N} \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \beta_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N} = \delta_{\alpha_i \beta_i} (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N})^2. \quad (14.36)$$

$$\bar{H}_1 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \int dq_i \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(q_i) (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{i-1}, \alpha_i, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_N})^2 \quad (14.37)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{1}{N!} (N-1)! \sum_{\alpha_i=1}^N \int dq_i \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \hat{h}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(q_i) \quad (14.38)$$

$$= N \frac{1}{N!} (N-1)! \sum_{\alpha=1}^N \int dq_1 \varphi_{\alpha}^*(q_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\alpha}(q_1) \quad (14.39)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^N \int dq \varphi_{\alpha}^*(q) \hat{h}(\mathbf{r}) \varphi_{\alpha}(q) = \sum_{\alpha=1}^N (h)_{\alpha\alpha}. \quad (14.40)$$

$$\bar{H}_1 = \sum_{n=1}^N (h)_{nn}. \quad (14.41)$$

Мы ввели обозначение

$$(h)_{nm} = \int dq \varphi_n^*(q) \hat{h}(\mathbf{r}) \varphi_m(q). \quad (14.42)$$

Рассмотрим средние значения операторов  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  на функции  $\Psi$

$$\bar{H}_2 = \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle \quad (14.43)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_1 \int dq_2 \dots \int dq_N \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \quad (14.44)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}^*(q_1) \varphi_{\alpha_2}^*(q_2) \dots \varphi_{\alpha_N}^*(q_N) v(r_{ij}) \quad (14.45)$$

$$\times \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \varphi_{\beta_1}(q_1) \varphi_{\beta_2}(q_2) \dots \varphi_{\beta_N}(q_N) \quad (14.46)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_i \int dq_j \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N=1}^N \quad (14.47)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}^*(q_i) \varphi_{\alpha_2}^*(q_j) v(r_{ij}) \quad (14.48)$$

$$\times \epsilon_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N} \varphi_{\beta_1}(q_i) \varphi_{\beta_2}(q_j) \quad (14.49)$$

$$\times \delta_{\alpha_1 \beta_1} \dots \delta_{\alpha_{i-1} \beta_{i-1}} \delta_{\alpha_{i+1} \beta_{i+1}} \dots \delta_{\alpha_{j-1} \beta_{j-1}} \delta_{\alpha_{j+1} \beta_{j+1}} \dots \delta_{\alpha_N \beta_N} \quad (14.50)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_i \int dq_j \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^n \sum_{\beta_i, \beta_j=1}^n \quad (14.51)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}^*(q_i) \varphi_{\alpha_2}^*(q_j) v(r_{ij}) \quad (14.52)$$

$$\times \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_i, \dots, \beta_j, \dots, \alpha_N} \varphi_{\beta_1}(q_i) \varphi_{\beta_2}(q_j) \quad (14.53)$$

Произведение тензоров  $\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N} \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_i, \dots, \beta_j, \dots, \alpha_N}$  отлично от нуля только, если  $\alpha_i = \beta_i$ ,  $\alpha_j = \beta_j$  или  $\alpha_i = \beta_j$ ,  $\alpha_j = \beta_i$

$$\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N} \epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_i, \dots, \beta_j, \dots, \alpha_N} = (\delta_{\alpha_i \beta_i} \delta_{\alpha_j \beta_j} - \delta_{\alpha_i \beta_j} \delta_{\alpha_j \beta_i}) \quad (14.54)$$

$$\times (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N})^2. \quad (14.55)$$

$$\bar{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_i \int dq_j \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N \sum_{\beta_i, \beta_j=1}^N (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N})^2 \quad (14.56)$$

$$\times \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \varphi_{\alpha_j}^*(q_j) v(r_{ij}) \varphi_{\beta_i}(q_i) \varphi_{\beta_j}(q_j) \quad (14.57)$$

$$\times (\delta_{\alpha_i \beta_i} \delta_{\alpha_j \beta_j} - \delta_{\alpha_i \beta_j} \delta_{\alpha_j \beta_i}) \quad (14.58)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_i \int dq_j \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N=1}^N (\epsilon_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_N})^2 \quad (14.59)$$

$$\times \left( \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \varphi_{\alpha_j}^*(q_j) v(r_{ij}) \varphi_{\alpha_i}(q_i) \varphi_{\alpha_j}(q_j) \right) \quad (14.60)$$

$$- \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \varphi_{\alpha_j}^*(q_j) v(r_{ij}) \varphi_{\alpha_j}(q_i) \varphi_{\alpha_i}(q_j) \quad (14.61)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1 \\ (i \neq j)}}^N \int dq_i \int dq_j \frac{1}{N!} (N-2)! \sum_{\alpha_i, \alpha_j=1}^N \quad (14.62)$$

$$\times \left( \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \varphi_{\alpha_j}^*(q_j) v(r_{ij}) \varphi_{\alpha_i}(q_i) \varphi_{\alpha_j}(q_j) \right) \quad (14.63)$$

$$- \varphi_{\alpha_i}^*(q_i) \varphi_{\alpha_j}^*(q_j) v(r_{ij}) \varphi_{\alpha_j}(q_i) \varphi_{\alpha_i}(q_j) \quad (14.64)$$

$$= \frac{1}{2} N(N-1) \int dq_1 \int dq_2 \frac{1}{N!} (N-2)! \sum_{\alpha_1, \alpha_2=1}^n \quad (14.65)$$

$$\times \left( \varphi_{\alpha_1}^*(q_1) \varphi_{\alpha_2}^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_{\alpha_1}(q_1) \varphi_{\alpha_2}(q_2) \right) \quad (14.66)$$

$$- \varphi_{\alpha_1}^*(q_1) \varphi_{\alpha_2}^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_{\alpha_2}(q_1) \varphi_{\alpha_1}(q_2) \quad (14.67)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2=1}^n \left( (v)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1 \alpha_2} - (v)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_2 \alpha_1} \right) \quad (14.68)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2=1}^n (v)_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha_1 \alpha_2} \quad (14.69)$$

$$(v)_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha_1 \alpha_2} = (v)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1 \alpha_2} - (v)_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_2 \alpha_1} \quad (14.70)$$

$$\overline{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^n (v)_{mn;mn} \quad (14.71)$$

Мы ввели обозначения

$$(v)_{mn,m'n'} = \int dq_1 dq_2 \varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_{m'}(q_1) \varphi_{n'}(q_2) \quad (14.72)$$

$$(v)_{mn;m'n'} = (v)_{mn,m'n'} - (v)_{mn,n'm'} . \quad (14.73)$$

## 14.0.2 Вариационный принцип

Уравнение Шрёдингера

$$\hat{H}(q_1, q_2, \dots, q_N) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (14.74)$$

может быть получено из вариационного принципа. Рассмотрим функционал

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\int dq_1 \dots \int dq_N \tilde{\Psi}^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \hat{H} \tilde{\Psi}(q_1, q_2, \dots, q_N)}{\int dq_1 \dots \int dq_N \tilde{\Psi}^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \tilde{\Psi}(q_1, q_2, \dots, q_N)} \quad (14.75)$$

$$= \frac{\int dq \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi}}{\int dq \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}} . \quad (14.76)$$

Здесь  $\tilde{\Psi}(q_1, q_2, \dots, q_N)$  – пробная функция.

Легко увидеть, что

$$E[\Psi] = E . \quad (14.77)$$

Покажем, что на точной функции  $\Psi$  функционал  $E[\tilde{\Psi}]$  имеет экстремум. Рассмотрим первую вариацию функционала

$$\delta E[\Psi] = E[\Psi + \delta\Psi] - E[\Psi] \quad (14.78)$$

$$= \frac{\int dq (\Psi^* + \delta\Psi^*) \hat{H} (\Psi + \delta\Psi)}{\int dq (\Psi^* + \delta\Psi^*) (\Psi + \delta\Psi)} - E \quad (14.79)$$

$$= \frac{\int dq (\Psi^* \hat{H} \Psi + \Psi^* \hat{H} \delta\Psi + \delta\Psi^* \hat{H} \Psi + \delta\Psi^* \hat{H} \delta\Psi)}{\int dq (\Psi^* \Psi + \Psi^* \delta\Psi + \delta\Psi^* \Psi + \delta\Psi^* \delta\Psi)} - E \quad (14.80)$$

$$= \frac{\int dq (\Psi^* \hat{H} \Psi + \Psi^* \hat{H} \delta\Psi + \delta\Psi^* \hat{H} \Psi)}{\int dq (\Psi^* \Psi + \Psi^* \delta\Psi + \delta\Psi^* \Psi)} - E + O(\delta\Psi^2) \quad (14.81)$$

$$= \frac{\int dq (\Psi^* E \Psi + \Psi^* E \delta\Psi + \delta\Psi^* E \Psi)}{\int dq (\Psi^* \Psi + \Psi^* \delta\Psi + \delta\Psi^* \Psi)} - E + O(\delta\Psi^2) \quad (14.82)$$

$$= O(\delta\Psi^2) . \quad (14.83)$$

При  $\delta\Psi \rightarrow 0$  получаем

$$\delta E[\Psi] = 0. \quad (14.84)$$

Для основного состояния вариационный принцип является дефинитным, то есть, даёт верхнюю границу энергии основного состояния

$$E[\tilde{\Psi}] \geq E_0. \quad (14.85)$$

Действительно, разложим пробную функцию  $\tilde{\Psi}$  по собственным функциям гамильтониана

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots \quad (14.86)$$

$$\tilde{\Psi} = \sum_n c_n \Psi_n, \quad c_n = \int dq \Psi_n^* \tilde{\Psi}. \quad (14.87)$$

Пусть

$$\int dq \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} = 1, \quad (14.88)$$

тогда

$$E[\tilde{\Psi}] = \int dq \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi} = \sum_{n,m=0}^{\infty} c_n^* c_m \int dq \Psi_n^* \hat{H} \Psi_m = \sum_{n,m=0}^{\infty} c_n^* c_m E_n \delta_{nm} \quad (14.89)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \geq \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_0 = E_0. \quad (14.90)$$

Неравенство Ур. (14.85) доказано.

### 14.0.3 Уравнение Хартри-Фока

В однодетерминантном приближении выражение для полной энергии системы принимает вид

$$E = \bar{H} = \sum_{n=1}^N (h)_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N (v)_{mn;mn}. \quad (14.91)$$

Введём функционал

$$E[\Psi] = E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N] = \sum_{n=1}^N (h)_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N (v)_{mn;mn}, \quad (14.92)$$

где  $N$ -электронная функция  $\Psi$  имеет вид

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(q_1), \varphi_2(q_2), \dots, \varphi_N(q_N)\}. \quad (14.93)$$

Мы будем искать условный экстремум этого функционала. Мы будем искать  $N$  штук одноэлектронных функций  $(\varphi_n, n = 1, \dots, N)$ , на которых функционал  $E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N]$  имеет экстремум. При этом мы будем требовать, чтобы одноэлектронные функции удовлетворяли условию

$$\int dq \varphi_n^*(q) \varphi_m(q) = \delta_{nm}. \quad (14.94)$$

Поэтому экстремум условный.

Одноэлектронные функции  $\varphi_n(q)$  комплексные.

$$\varphi_n(q) = \Re\{\varphi_n(q)\} + i\Im\{\varphi_n(q)\}. \quad (14.95)$$

Соответственно, комплексной является и вариация функций

$$\delta\varphi_n(q) = \Re\{\delta\varphi_n(q)\} + i\Im\{\delta\varphi_n(q)\}. \quad (14.96)$$

Вариация вещественной и мнимой части  $\delta\varphi_n(q)$  происходят независимо. Оказывается, удобнее считать независимыми не вещественную и мнимую части вариаций, а саму вариацию  $\delta\varphi_n(q)$  и вариацию с комплексным сопряжением  $\delta\varphi_n^*(q)$ .

$$\delta\varphi_n(q) = \Re\{\delta\varphi_n(q)\} + i\Im\{\delta\varphi_n(q)\} \quad (14.97)$$

$$\delta\varphi_n^*(q) = \Re\{\delta\varphi_n(q)\} - i\Im\{\delta\varphi_n(q)\}. \quad (14.98)$$

Условный экстремум функционала  $E[\Psi]$  будем искать с методом неопределённых множителей Лагранжа.

Введём функционал

$$I[\Psi] = I[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N; \varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots, \varphi_N^*] \quad (14.99)$$

$$= \sum_{n=1}^N (h)_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N (v)_{mn;mn} - \sum_{m,n=1}^N \lambda_{mn} (1)_{mn} \quad (14.100)$$

и будем искать его абсолютный экстремум.

Раз на функциях  $\varphi_n$  функционал  $I$  имеет абсолютный экстремум, значит первая вариация этого функционала на функциях  $\varphi_n$  равна нулю

$$\delta I[\Psi] = I[\Psi + \delta\Psi] - I[\Psi] \quad (14.101)$$

$$= I[\varphi_1 + \delta\varphi_1, \dots, \varphi_N + \delta\varphi_N; \varphi_1^* + \delta\varphi_1^*, \dots, \varphi_N^* + \delta\varphi_N^*] \quad (14.102)$$

$$- I[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N; \varphi_1^*, \varphi_2^*, \dots, \varphi_N^*] \quad (14.103)$$

$$= 0 + O(\delta\varphi^2) \quad (14.104)$$

$$I[\Psi] = \sum_{n=1}^N \int dq \varphi_n^*(q) \hat{h}(q) \varphi_n(q) \quad (14.105)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.106)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.107)$$

$$- \sum_{m,n=1}^N \lambda_{mn} \int dq \varphi_m^*(q) \varphi_n(q) \quad (14.108)$$

$$\varphi_n(q) \rightarrow \varphi_n(q) + \delta\varphi_n(q) \quad (14.109)$$

$$\varphi_n^*(q) \rightarrow \varphi_n^*(q) + \delta\varphi_n^*(q) \quad (14.110)$$

$$I[\Psi + \delta\Psi] = I[\Psi] \quad (14.111)$$

$$+ \sum_{n=1}^N \int dq \delta\varphi_n^*(q) \hat{h}(q) \varphi_n(q) \quad (14.112)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.113)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.114)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.115)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.116)$$

$$- \sum_{m,n=1}^N \lambda_{mn} \int dq \delta\varphi_m^*(q) \varphi_n(q) \quad (14.117)$$

$$+ \sum_m O(\delta\varphi_m) + O(\delta\varphi^2) \quad (14.118)$$

$$\delta I[\Psi] = \sum_{n=1}^N \int dq \delta\varphi_n^*(q) \hat{h}(q) \varphi_n(q) \quad (14.119)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.120)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.121)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_m^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.122)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.123)$$

$$- \sum_{m,n=1}^N \lambda_{mn} \int dq \delta\varphi_m^*(q) \varphi_n(q) \quad (14.124)$$

$$+ \sum_m \mathcal{O}(\delta\varphi_m) + \mathcal{O}(\delta\varphi^2) \quad (14.125)$$

Рассмотрим отдельно члены, содержащие  $\delta\varphi_k^*$



$$\delta I[\Psi] = \int dq \delta\varphi_k^*(q) \hat{h}(q) \varphi_k(q) \quad (14.126)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_k^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_k(q_1) \varphi_n(q_2) \quad (14.127)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_k^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_m(q_1) \varphi_k(q_2) \quad (14.128)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \delta\varphi_k^*(q_1) \varphi_n^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_n(q_1) \varphi_k(q_2) \quad (14.129)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq_1 \int dq_2 \varphi_m^*(q_1) \delta\varphi_k^*(q_2) v(r_{12}) \varphi_k(q_1) \varphi_m(q_2) \quad (14.130)$$

$$- \sum_{n=1}^N \lambda_{kn} \int dq \delta\varphi_k^*(q) \varphi_n(q) + \sum_{m \neq k} O(\delta\varphi_m^*) + \sum_m O(\delta\varphi_m) + O(\delta\varphi^2) \quad (14.131)$$

Здесь удобно сделать замену переменных:

Ур. (14.127), (14.129):  $q_1 \rightarrow q, q_2 \rightarrow q', n \rightarrow m$

Ур. (14.128), (14.130):  $q_1 \rightarrow q', q_2 \rightarrow q$

Ур. (14.131):  $n \rightarrow m$

$$\delta I[\Psi] = \int dq \delta\varphi_k^*(q) \hat{h}(q) \varphi_k(q) \quad (14.132)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_k(q) \varphi_m(q') \quad (14.133)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq' \int dq \varphi_m^*(q') \delta\varphi_k^*(q) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q') \varphi_k(q) \quad (14.134)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q) \varphi_k(q') \quad (14.135)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \int dq' \int dq \varphi_m^*(q') \delta\varphi_k^*(q) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_k(q') \varphi_m(q) \quad (14.136)$$

$$- \sum_{m=1}^N \lambda_{km} \int dq \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m(q) + \sum_{m \neq k} O(\delta\varphi_m^*) + \sum_m O(\delta\varphi_m) + O(\delta\varphi^2) \quad (14.137)$$

$$\delta I[\Psi] = \int dq \delta\varphi_k^*(q) \hat{h}(q) \varphi_k(q) \quad (14.138)$$

$$+ \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_k(q) \varphi_m(q') \quad (14.139)$$

$$- \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q) \varphi_k(q') \quad (14.140)$$

$$- \sum_{m=1}^N \lambda_{km} \int dq \delta\varphi_k^*(q) \varphi_m(q) + \sum_{m \neq k} O(\delta\varphi_m^*) + \sum_m O(\delta\varphi_m) + O(\delta\varphi^2) \quad (14.141)$$

Так как вариации  $\delta\varphi_k^*$  независимые, то соответствующие множители должны равняться нулю. Для каждого  $k$  мы имеем уравнение

$$0 = \hat{h}(q) \varphi_k(q) \quad (14.142)$$

$$+ \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_k(q) \varphi_m(q') \quad (14.143)$$

$$- \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q) \varphi_k(q') \quad (14.144)$$

$$- \sum_{m=1}^N \lambda_{km} \varphi_m(q) \quad (14.145)$$

Будем искать множители Лагранжа в виде

$$\lambda_{km} = \delta_{km} \varepsilon_k. \quad (14.146)$$

Сделаем замену  $k \rightarrow n$ .

Получаем, что функции  $\varphi_n(q)$  должны удовлетворять уравнению

$$\begin{aligned} \hat{h}(q) \varphi_n(q) + \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_n(q) \varphi_m(q') \\ - \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q) \varphi_n(q') = \varepsilon_n \varphi_n(q). \end{aligned} \quad (14.147)$$

Введём операторы, определяемые некоторым набором функций  $\{\varphi_m\}_{m=1, \dots, N}$ ,

$$\hat{J}f(q) = \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(q) \varphi_m(q') \quad (14.148)$$

$$\hat{K}f(q) = \sum_{m=1}^N \int dq' \varphi_m^*(q') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_m(q) f(q'). \quad (14.149)$$

Оператор  $\hat{J}$  называется **кулоновским оператором** взаимодействия, оператор  $\hat{K}$  называется **обменным оператором**.

Покажем, что эти операторы эрмитовские

$$\langle g|\hat{J}f\rangle = \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' g^*(q)\varphi_m^*(q')v(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)f(q)\varphi_m(q') \quad (14.150)$$

$$= \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \left( g(q)\varphi_m(q')v(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\varphi_m^*(q') \right)^* f(q) \quad (14.151)$$

$$= \int dq (\hat{J}g(q))^* f(q) = \langle \hat{J}g|f\rangle \quad (14.152)$$

$$\langle g|\hat{K}f\rangle = \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' g^*(q)\varphi_m^*(q')v(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\varphi_m(q)f(q') \quad (14.153)$$

$$= \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \left( g(q)\varphi_m(q')v(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\varphi_m^*(q) \right)^* f(q') \quad (14.154)$$

$$= \sum_{m=1}^N \int dq \int dq' \left( g(q')\varphi_m(q)v(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\varphi_m^*(q') \right)^* f(q) \quad (14.155)$$

$$= \int dq (\hat{K}g(q))^* f(q) = \langle \hat{K}g|f\rangle. \quad (14.156)$$

$$\hat{J}^+ = \hat{J} \quad (14.157)$$

$$\hat{K}^+ = \hat{K} \quad (14.158)$$

Уравнение для функций  $\varphi_n$  принимает вид

$$(\hat{h} + \hat{J} - \hat{K})\varphi_n(q) = \varepsilon_n\varphi_n(q). \quad (14.159)$$

Мы показали, что операторы  $\hat{J}$  и  $\hat{K}$  эрмитовские. Оператор  $\hat{h}$  тоже эрмитовский. Это означает, что оператор

$$\hat{h}^{\text{HF}} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \quad (14.160)$$

является эрмитовским. Оператор  $\hat{h}^{\text{HF}}$  называется гамильтонианом Хартри-Фока. Уравнение Ур. (14.147) (или оно же (14.159)) называют **уравнением Хартри-Фока**.

Уравнение Хартри-Фока является одночастичным уравнением. Оператор Хартри-Фока – нелокальный оператор. Функции  $\varphi_n$  находятся методом итераций. Этот процесс называют самосогласованием. Волновая функция  $N$ -электронной системы в рамках приближения Хартри-Фока представляется в виде детерминанта Слэтера (см. Ур. (14.11))

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(q_1), \varphi_2(q_2), \dots, \varphi_N(q_N)\}. \quad (14.161)$$

Раз оператор  $\hat{h}^{\text{HF}}$  эрмитовский, следовательно его собственные функции ортогональны. Условие

$$\int dq \varphi_n^*(q) \varphi_m(q) = \delta_{nm} \quad (14.162)$$

будет выполнено. Значит наше предположение (см Ур. (14.146))

$$\lambda_{km} = \delta_{km} \varepsilon_k. \quad (14.163)$$

было верным.

## 14.1 Теорема Купманса

Рассмотрим физический смысл энергий  $\varepsilon_k$

$$\varepsilon_k = \langle \varphi_k | \hat{h}^{\text{HF}} | \varphi_k \rangle = \langle \varphi_k | \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} | \varphi_k \rangle. \quad (14.164)$$

Используя явный вид операторов  $\hat{J}$  и  $\hat{K}$ , можем записать

$$\varepsilon_k = (h)_{kk} + \sum_{m=1}^N (v)_{km,km} - \sum_{m=1}^N (v)_{km,mk} \quad (14.165)$$

$$= (h)_{kk} + \sum_{m=1}^N (v)_{km;km} \quad (14.166)$$

Определим энергию  $N$  электронов  $(1, 2, \dots, k, \dots, N)$  как (см. Ур. (14.91))

$$E = \sum_{n=1}^N (h)_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^N (v)_{mn;mn}. \quad (14.167)$$

Введём энергию системы, где удалён  $k$ -ый электрон

$$E^k = \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^N (h)_{nn} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,n=1 \\ n, m \neq k}}^N (v)_{mn;mn}. \quad (14.168)$$

Рассмотрим разность этих энергий

$$E - E^k = (h)_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (v)_{kn;kn} + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N (v)_{mk;mk} \quad (14.169)$$

$$= (h)_{kk} + \sum_{m=1}^N (v)_{km;km} = \varepsilon_k. \quad (14.170)$$

Здесь мы использовали, что

$$(v)_{mn,m'n'} = (v)_{nm,n'm'} . \quad (14.171)$$

Таким образом, энергия  $\varepsilon_k$  определяет потенциал ионизации  $k$ -го электрона ( $I = -\varepsilon_k$ ) при условии, что остальные электроны не чувствуют исчезновения этого электрона. Это утверждение является **теоремой Купманса** (Koormans).

Легко убедиться, что энергия  $N$ -электронной системы (Ур. (14.167)) может быть записана как

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left( (h)_{kk} + \varepsilon_k \right) . \quad (14.172)$$

Очевидно, что

$$E \neq \sum_{k=1}^N \varepsilon_k . \quad (14.173)$$

# Глава 15

## Метод функционала плотности

### 15.1 Теорема Хоэнберга-Кона (Hohenberg-Kohn)

Рассмотрим гамильтониан системы  $N$  электронов

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W} \quad (15.1)$$

Оператор кинетической энергии

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i, \quad \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \nabla_i \quad (15.2)$$

Оператор взаимодействия с внешним полем. Например, с кулоновским полем ядер

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad (15.3)$$

Важно, что  $\hat{V}_{\text{ext}}$  – локальный оператор.

Оператор кулоновского взаимодействия (отталкивания) электронов

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, (i \neq j)}^N w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (15.4)$$

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N). \quad (15.5)$$

Ограничимся случаем когда основное состояние ( $\Psi_0$ ) невырождено.

Рассмотрим множество всех возможных потенциалов  $v_{\text{ext}}$ , у которых основное состояние

$\Psi_0 = \Psi_0[v_{\text{ext}}]$  невырождено. Соответствующие функции основного состояния образуют множество  $\{\Psi_0[v_{\text{ext}}]\}$ .

$V = \{v_{\text{ext}}\}$  – множество потенциалов  $v_{\text{ext}}$ , отличающихся более чем на константу ( $v'_{\text{ext}} \neq v_{\text{ext}} + \text{const}$ ).

$G = \{\Psi_0\}$  – множество функций основного состояния, отличающиеся более, чем на фазовый множитель  $\Psi'_0 \neq e^{i\varphi}\Psi_0$ .

Каждому элементу множества  $V$  соответствует одна функция  $\Psi_0 = \{\Psi_0[v_{\text{ext}}]\}$  (так как основное состояние невырождено)

$$A : V \rightarrow G. \quad (15.6)$$

Введём функцию плотности основного состояния

$$\begin{aligned} \rho_0(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N = \pm 1} \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \Psi_0^*(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \times \Psi_0(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N). \end{aligned} \quad (15.7)$$

Построим множество функций плотности, отвечающим основным состояниям, образующих множество  $G$

$R = \{\rho_0[\Psi_0], \Psi_0 \in G\}$ . Каждому элементу множества  $G$  соответствует элемент множества  $R$

$$B : G \rightarrow R. \quad (15.8)$$

Каждому элементу множества  $V$  соответствует элемент множества  $G$  и элемент множества  $R$

$$V \xrightarrow{A} G \xrightarrow{B} R. \quad (15.9)$$

Теорема Хоэнберга-Кона: В случае невырожденного основного состояния, существует взаимно однозначное соответствие между элементами множеств  $V$ ,  $G$  и  $R$ .

Доказательство теоремы Хоэнберга-Кона состоит из двух этапов:

1. Покажем, что  $A$  есть взаимно однозначное соответствие между множествами  $V$  и  $G$ .
2. Покажем, что  $B$  есть взаимно однозначное соответствие между множествами  $G$  и  $R$ .

Для каждого элемента  $v_{\text{ext}} \in V$  существует только один элемент в  $\Psi_0 \in G$ .

Это утверждение следует из невырожденности основных состояний.

Докажем, что не существует  $\Psi_0$ , которая бы была функцией основного состояния для

двух  $v_{\text{ext}}$  и  $v'_{\text{ext}}$ , отличающихся более чем на константу. Докажем это утверждение “от противного”.

Допустим, что функция  $\Psi_0$  есть функция основного состояния для различных потенциалов  $v_{\text{ext}}$  и  $v'_{\text{ext}}$ . Покажем, что это утверждение приводит к противоречию.

Функция  $\Psi_0$  удовлетворяет уравнениям

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W})\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (15.10)$$

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{V}'_{\text{ext}} + \hat{W})\Psi_0 = E'_0\Psi_0 \quad (15.11)$$

Вычитая эти равенства, мы получаем уравнение

$$(\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}})\Psi_0 = (E_0 - E'_0)\Psi_0, \quad (15.12)$$

$$\sum_{i=1}^N (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i))\Psi_0 = (E_0 - E'_0)\Psi_0, \quad (15.13)$$

$$\sum_{i=1}^N (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)) = E_0 - E'_0. \quad (15.14)$$

Зафиксируем  $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ . Меняя  $\mathbf{r}_1$ , мы придём к противоречию, так как правая часть есть константа, а левая часть нет (так как потенциалы  $v_{\text{ext}}$  и  $v'_{\text{ext}}$  отличаются более, чем на константу).

Таким образом,  $A$  есть взаимно однозначное соответствие

$$V \xleftrightarrow{A} G. \quad (15.15)$$

Рассмотрим соответствие  $B$

$$G \xrightarrow{B} R. \quad (15.16)$$

Из определения Ур. (15.7) следует, что каждой  $\Psi_0$  соответствует единственная функция плотности  $\rho_0$ .

Докажем методом “от противного”, что каждой  $\rho_0$  соответствует единственная  $\Psi_0$ .

Допустим, что функции плотности  $\rho_0$  соответствуют две функции основного состояния  $\Psi_0$  и  $\Psi'_0$ , отличающиеся более, чем на фазовый множитель

$$\hat{H}\Psi_0 = (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W})\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (15.17)$$

$$\hat{H}\Psi'_0 = (\hat{T} + \hat{V}'_{\text{ext}} + \hat{W})\Psi'_0 = E'_0\Psi'_0. \quad (15.18)$$

Пусть также обе функции нормированы на единицу

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \Psi'_0 \rangle = 1. \quad (15.19)$$



Выше мы рассматривали вариационный принцип. Мы вводили функционал

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (15.20)$$

и показывали, что, если

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (15.21)$$

то

$$E[\Psi] = E. \quad (15.22)$$

Также мы показывали, что энергия основного состояния является абсолютным минимумом этого функционала

$$E_0 = E[\Psi_0] \leq E[\tilde{\Psi}], \quad \forall \tilde{\Psi}. \quad (15.23)$$

Тогда из вариационного принципа мы можем написать

$$E[\Psi_0] = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < E[\Psi'_0] = \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle, \quad (15.24)$$

где  $\hat{H}$  – это гамильтониан, однозначно дающий  $\Psi_0$ .

Строгое неравенство

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (15.25)$$

следует из невырожденности основного состояния гамильтониана  $\hat{H}$ .

Преобразуем правую часть следующим образом

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W}) | \Psi'_0 \rangle \quad (15.26)$$

$$= \langle \Psi'_0 | (\hat{T} + \hat{V}'_{\text{ext}} + \hat{W}) + (\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) | \Psi'_0 \rangle \quad (15.27)$$

$$= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' + (\hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}}) | \Psi'_0 \rangle \quad (15.28)$$

$$= E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi'_0 \rangle, \quad (15.29)$$

Мы получаем строгое неравенство

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi'_0 \rangle. \quad (15.30)$$

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi'_0 \rangle \quad (15.31)$$

$$= E'_0 + \sum_{i=1}^N \langle \Psi'_0 | v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) | \Psi'_0 \rangle \quad (15.32)$$

$$= E'_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N \Psi_0'^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \times [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)] \Psi'_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \quad (15.33)$$

$$= E'_0 + \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r}_1 [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1)] \times \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N \Psi_0'^*(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \Psi'_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$$

$$= E'_0 + \int d^3 \mathbf{r}_1 [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1)] \rho_0(\mathbf{r}_1) \quad (15.34)$$

$$= E'_0 + \int d^3 \mathbf{r} [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (15.35)$$

Мы получаем неравенство

$$E_0 < E'_0 + N \int d^3 \mathbf{r} [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (15.36)$$

Применяя те же соображения, поменяв местами  $\Psi_0$  и  $\Psi'_0$ , мы получаем неравенство

$$E'_0 < E_0 + N \int d^3 \mathbf{r} [v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}). \quad (15.37)$$

Складывая неравенства Ур. (15.36) и (15.37), мы приходим к противоречию

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (15.38)$$

Таким образом,  $B$  есть взаимно однозначное соответствие

$$G \xleftrightarrow{B} R. \quad (15.39)$$

Мы установили, что между множествами есть взаимно однозначное соответствие

$$V \xleftrightarrow{A} G \xleftrightarrow{B} R. \quad (15.40)$$

Таким образом,  $v_{\text{ext}}$ ,  $\Psi_0$  и  $\rho_0$  определяют друг друга

$$v_{\text{ext}} \xleftrightarrow{A} \Psi_0 \xleftrightarrow{B} \rho_0. \quad (15.41)$$

Мы можем говорить, что волновая функция основного состояния есть функционал функции плотности

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]. \quad (15.42)$$

Конкретная геометрия рассматриваемых систем определяется структурой функции плотности.

Этот функционал является универсальным для всех многоэлектронных систем.

Существование функционала  $\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0]$  приводит к тому, что любая наблюдаемая величина (даже многочастичная) для системы в основном состоянии является также функционалом функции плотности

$$\bar{S} = \langle \Psi_0 | \hat{S} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0[\rho_0] | \hat{S} | \Psi_0[\rho_0] \rangle = \bar{S}[\rho_0]. \quad (15.43)$$

В частности,

$$E[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{H} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (15.44)$$

$$= \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (15.45)$$

$$= F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (15.46)$$

$$F[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0[\rho] \rangle. \quad (15.47)$$

Также существует вариационный принцип

$$E[\rho_0] < E[\rho'], \quad \rho_0(\mathbf{r}) \neq \rho'(\mathbf{r}), \quad (15.48)$$

$$E_0 = \min_{\rho \in R} E[\rho], \quad \text{для фиксированного } V_{\text{ext}}. \quad (15.49)$$

Это есть прямое следствие взаимно однозначного соответствия между  $\Psi_0$  и  $\rho_0$ .

## 15.2 Уравнение Кона-Шэма (Kohn-Sham)

Рассмотрим систему невзаимодействующих частиц с невырожденным основным состоянием

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s, \quad \hat{W} = 0. \quad (15.50)$$

Оператор кинетической энергии

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \Delta_i, \quad \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \nabla_i \quad (15.51)$$

Оператор взаимодействия с внешним полем. Например, с кулоновским полем ядер

$$\hat{V}_s = \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}_i), \quad v_s(\mathbf{r}_i) \approx -\sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad (15.52)$$

Важно, что  $\hat{V}_s$  – локальный оператор.

$$\bar{V}_s = \langle \Phi | \hat{V}_s | \Phi \rangle = \int d^3\mathbf{r} v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (15.53)$$

$$\hat{H}\Phi_0 = E_{s,0}\Phi_0, \quad (15.54)$$

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1), \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N)\}. \quad (15.55)$$

Одночастичные функции  $\phi(\mathbf{r}, \sigma)$  удовлетворяют уравнению

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (15.56)$$

Пронумеруем собственные значения  $\varepsilon_i$  следующим образом

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_N = \varepsilon^{\text{Fermi}} < \varepsilon_{N+1} \leq \dots \quad (15.57)$$

Энергия основного состояния равна

$$E_{s,0} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N. \quad (15.58)$$

В Ур. (15.57) перед  $\varepsilon_{N+1}$  стоит строгое неравенство, так как мы рассматриваем случай когда основное состояние невырождено.

Среднее значение оператора  $\hat{V}_s$  на состоянии, описываемом антисимметричной функцией  $\Phi$ , имеет вид

$$\bar{V}_s = \langle \Phi | \hat{V}_s | \Phi \rangle = \int d^3\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho_s(\mathbf{r}), \quad (15.59)$$

где введена функция плотности

$$\begin{aligned} \rho_s(\mathbf{r}) &= N \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N = \pm 1} \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \Phi^*(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ &\quad \times \Phi(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{aligned} \quad (15.60)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma = \pm 1} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (15.61)$$

Энергию основного состояния рассматриваемой системы невзаимодействующих частиц можно представить как

$$E_{s,0} = \langle \Phi_{s,0} | \hat{H}_s | \Phi_{s,0} \rangle \quad (15.62)$$

$$\begin{aligned} &= \left( \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma = \pm 1} \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \right) \\ &\quad + \int d^3\mathbf{r} v_s(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (15.63)$$

Введём следующий функционал

$$E_s[\rho] = \langle \Phi_{s,0}[\rho] | \hat{H}_s | \Phi_{s,0}[\rho] \rangle \quad (15.64)$$

$$= \langle \Phi_{s,0}[\rho] | \hat{T}_s + \hat{V}_s | \Phi_{s,0}[\rho] \rangle \quad (15.65)$$

$$= \langle \Phi_{s,0}[\rho] | \hat{T}_s | \Phi_{s,0}[\rho] \rangle + \int d^3\mathbf{r} v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (15.66)$$

$$E_s[n_{0,s}] < E_s[\rho], \quad \forall n\rho \neq \rho_{0,s} : E_{s,0} = E_s[\rho_{0,s}]. \quad (15.67)$$

Мы определили также функционал кинетической энергии для системы невзаимодействующих частиц

$$T_s[\rho] = \langle \Phi_{s,0}[\rho] | \hat{T}_s | \Phi_{s,0}[\rho] \rangle \quad (15.68)$$

$$= E_s[\rho] - \int d^3\mathbf{r} v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (15.69)$$

$$T_s[\rho] = \langle \Phi_{s,0}[\rho] | \hat{T}_s | \Phi_{s,0}[\rho] \rangle \quad (15.70)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma = \pm 1} \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma),$$

где одночастичные функции  $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$  являются функционалами функции плотности

$$\phi_i = \phi_i[\rho], \quad (15.71)$$

Действительно, разные потенциалы ( $v_s \neq v_s + \text{const}$ ) не могут иметь одну и ту же собственную функцию. Предположив, что это возможно, мы придём к противоречию.

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma), \quad (15.72)$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + v'_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon'_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (15.73)$$

Рассмотри разность этих уравнений

$$[v_s - v'_s] \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = [\varepsilon_i - \varepsilon'_i] \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (15.74)$$

Приходим к противоречию.

Рассмотрим теперь систему взаимодействующих частиц.

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{W}. \quad (15.75)$$

Предположим, что для любого потенциала  $\hat{V}_{\text{ext}}$  (который сводится к умножению на функцию  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ) функция плотности основного состояния  $\rho_0(\mathbf{r})$  является также функцией плотности основного состояния некоторой искусственной системы невзаимодействующих частиц, определяемой потенциалом  $v_s(\mathbf{r})$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{s,0}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\pm 1} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (15.76)$$

Наша задача заключается в определении потенциала  $v_s(\mathbf{r})$ .

Представим функционал в виде

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (15.77)$$

где  $T_s[\rho]$  определяется через вспомогательные функции  $\phi_i$ .

Потенциал Хартри

$$E_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'). \quad (15.78)$$

Внешний потенциал

$$E_{\text{ext}} = \int d^3\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (15.79)$$

Обменный функционал  $E_{\text{xc}}[\rho]$  неизвестен.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (15.80)$$

$$E[\rho] = E[\rho_0] + \int d^3\mathbf{r} \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_0} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] + O(\delta\rho^2) \quad (15.81)$$

$$= E[\rho_0] + \int d^3\mathbf{r} \mu(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) + O(\delta\rho^2). \quad (15.82)$$

Ограничивая вариации  $E[\rho]$  с фиксированным числом частиц, мы имеем

$$\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}), \quad (15.83)$$

$$\int d^3\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0. \quad (15.84)$$

Получаем, что первая вариация функционала  $E[\rho]$  на  $\rho_0$  равна нулю

$$E[\rho_0 + \delta\rho] - E[\rho_0] = O(\delta\rho^2). \quad (15.85)$$

$$\delta T[\rho] = T[\rho_0 + \delta\rho] - T[\rho_0] \quad (15.86)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3\mathbf{r} \{ \delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \} + O(\delta\phi^2) \quad (15.87)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3\mathbf{r} \{ \delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \} + O(\delta\phi^2). \quad (15.88)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_s \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (15.89)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta\phi_i = (\varepsilon_i - v_s) \phi_i. \quad (15.90)$$

$$\delta T[\rho] = T[\rho_0 + \delta\rho] - T[\rho_0] \quad (15.91)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3\mathbf{r} \{ \delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \Delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \} + O(\delta\phi^2) \quad (15.92)$$

$$= \sum_i \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3\mathbf{r} [\varepsilon_i - v_s(\mathbf{r})] \{ \delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \} + O(\delta\phi^2). \quad (15.93)$$

$$\int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = 1 \quad (15.94)$$

$$0 = \int d^3\mathbf{r} (|\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 - |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2) \quad (15.95)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} (\delta\phi_i^*\phi_i + \phi_i^*\delta\phi_i) + O(\delta\phi^2). \quad (15.96)$$

$$\delta\rho = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} (\delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma)\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) + \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma)\delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)) + O(\delta\phi^2). \quad (15.97)$$

$$\delta T[\rho] = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} [\varepsilon_i - v_s] \{ \delta\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma)\phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (15.98)$$

$$+ \delta\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)\phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \} + O(\delta\phi^2) \quad (15.99)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} [\varepsilon_i - v_s] \delta\rho(\mathbf{r}) = - \int d^3\mathbf{r} v_s \delta\rho(\mathbf{r}). \quad (15.100)$$

$$\delta E_H[\rho] = E_H[\rho + \delta\rho] - E_H[\rho] \quad (15.101)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \delta\rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r}') + O(\delta\rho^2) \quad (15.102)$$

$$\delta E_{\text{ext}}[\rho] = E_{\text{ext}}[\rho + \delta\rho] - E_{\text{ext}}[\rho] \quad (15.103)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}). \quad (15.104)$$

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{xc}}[\rho + \delta\rho] - E_{\text{xc}}[\rho] \quad (15.105)$$

$$= \int d^3\mathbf{r} \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho} \right|_{\rho=\rho_0} \delta\rho(\mathbf{r}) + O(\delta\rho^2). \quad (15.106)$$

$$\delta E[\rho] = 0, \quad (15.107)$$

$$(\delta T[\rho] + \delta E_H[\rho] + \delta E_{\text{ext}}[\rho] + \delta E_{\text{xc}}[\rho]) = 0. \quad (15.108)$$



$$\int d^3\mathbf{r} \left( -v_s + \int d^3\mathbf{r}' w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r}') + v_{\text{ext}} + \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} \right) \delta \rho(\mathbf{r}) = 0.$$

Получаем выражение для потенциала  $v_s$

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho_0](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho_0](\mathbf{r}) \quad (15.109)$$

$$v_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r}'), \quad (15.110)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{n=\rho_0}. \quad (15.111)$$

Получаем уравнение Кона-Шэма

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (15.112)$$

$$v_s[\rho](\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}). \quad (15.113)$$

Функция плотности основного состояния в методе функционала плотности имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\pm 1} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad (15.114)$$

где функции  $\phi_i$  удовлетворяют уравнению Кона-Шэма Ур. (15.112).

Уравнение Кона-Шэма включает в себя нелокальные операторы. Это уравнение решается методом итераций, как уравнение Хартри-Фока.

Функционал энергии имеет вид

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (15.115)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (15.116)$$

$$= \sum_i \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}, \sigma) [\varepsilon_i - v_s(\mathbf{r})] \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) \quad (15.117)$$

$$= \left( \sum_i \varepsilon_i \right) \int d^3\mathbf{r} \{ v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \} \rho(\mathbf{r}) \quad (15.118)$$

$$= \left( \sum_i \varepsilon_i \right) - E_{\text{ext}}[\rho] - 2E_{\text{H}}[\rho] - \int d^3\mathbf{r} v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (15.119)$$

$$E[\rho] = \left( \sum_i \varepsilon_i \right) - E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] - \int d^3\mathbf{r} v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (15.120)$$

Энергия имеет вид

$$E[\rho] = T_{\text{s}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (15.121)$$

$$= \left( \sum_i \varepsilon_i \right) - E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] - \int d^3\mathbf{r} v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (15.122)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\pm 1} |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2. \quad (15.123)$$

$$E_{\text{H}}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') \quad (15.124)$$

$$v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{E_{\text{xc}}[\rho + \delta\rho] - E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (15.125)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (15.126)$$

# Литература

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshits. *Quantum Mechanics*. Pergamon, Oxford, 1977.
- [2] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В. К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. Наука, Ленинград, 1975.
- [3] И.И. Ольховский. *Курс теоретической механики для физиков*. МГУ, Москва, 1978.