

Министерство образования Российской Федерации

Физический факультет
Кафедра теоретической физики

Задачи по квантовой механике

Часть 3

Методические указания к практическим занятиям по курсу “Квантовая механика” для студентов физического факультета спец. 20.02.00, 01.04.00 и 07.15.00 дневного и вечернего отделений

Составители:
А.Н. Алмалиев, И.В. Копытин, А.С. Корнев,
Т.А. Чуракова

Воронеж 2000

Оглавление

1	Стационарная теория возмущений	4
1.1	Теория возмущений для случая отсутствия вырождения . .	4
1.2	Теория возмущений для близких уровней и при наличии вырождения	15
2	Применение вариационного метода к приближенным рас- четам	22
3	Нестационарная теория возмущений (теория квантовых переходов)	29
3.1	Возмущение, действующее в течение конечного промежутка времени	29
3.2	Периодическое возмущение и спонтанное электромагнитное излучение	32
4	Нерелятивистская теория спина электрона	35
5	Теория атома гелия	45
5.1	Теория основного состояния атома гелия	47
5.2	Теория возбужденного состояния атома гелия	52
6	Упругие столкновения в борновском приближении	56

Предисловие

Настоящие методические указания предназначены для практических занятий и самостоятельной работы по курсу “Квантовая механика” для студентов всех специальностей физического факультета.

В пособии излагаются различные приближенные методы решения задач квантовой механики: стационарная теория возмущений (гл. 1), вариационный метод (гл. 2), нестационарная теория возмущений (гл. 3), борновское приближение в теории рассеяния (гл. 6). В гл. 4 дается описание спинового формализма, который используется в гл. 5, где излагается теория атома гелия, базирующаяся на приближенных методах. Последовательность изложения материала соответствует лекционному курсу.

Каждый раздел начинается с основных теоретических положений и формул, знание которых необходимо при решении задач, и содержит указания по их практическому использованию. Далее рассматривается подробное решение нескольких типичных задач и приводятся задачи (без решения) для самостоятельной работы. Звездочкой помечены задачи повышенной трудности, не обязательные для решения.

Приведем численные значения фундаментальных физических констант (в системе СГСЭ), упомянутых в настоящем пособии:

постоянная Планка $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек;

масса электрона $\mu_e = 9.11 \cdot 10^{-28}$ г;

элементарный заряд $|e| = 4.803 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ.

Из этих констант можно получить так называемые атомные единицы физических величин. В данном пособии используются следующие атомные единицы:

атомная единица длины (боровский радиус)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

атомная единица энергии $E_a = \frac{e^2}{a_0} = 27.2 \text{ эВ} = 4.35 \cdot 10^{-11} \text{ эрг.}$

Используется также безразмерная величина $\alpha_e = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137.036}$ — постоянная тонкой структуры.

Глава 1

Стационарная теория возмущений

1.1 Теория возмущений для случая отсутствия вырождения

Точное аналитическое решение уравнения Шредингера, определяющего энергию стационарных состояний системы, возможно только для некоторых простейших потенциальных полей, соответствующих идеализированным системам (например, прямоугольная бесконечно глубокая потенциальная яма, линейный гармонический осциллятор, атом водорода). При исследовании реальных атомных и ядерных систем приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций гамильтониана. В ч. II гл. 3 был рассмотрен один из таких методов, не требующий численного интегрирования уравнения Шредингера, — квазиклассическое приближение, которое применяется для сильно возбужденных систем. Другой аналитический метод, называемый теорией возмущений (ТВ), развит для случая, когда гамильтониан с неизвестным решением может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.1)$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан идеализированной задачи, допускающей точное аналитическое решение, а $\hat{V}$ — некоторая малая добавка, называемая оператором возмущения, или просто возмущением. Оператором возмущения может быть либо часть гамильтониана, которая не учитывалась в идеализированной задаче, либо потенциальная энергия внешнего воздействия (поля). Задачей теории возмущений является отыскание формул, определяющих энергию и волновые функции стационарных состояний через известные значения энергий $E_n^{(0)}$ и волновые функции $\Psi_n^{(0)}$ “невозмущенной” системы с гамильтонианом $\hat{H}_0$.

Предположим теперь, что в невозмущенной задаче отсутствует вырождение, т.е.

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}. \quad (1.2)$$

Если $\hat{V}$ мало, то спектр E_n и собственные функции Ψ_n оператора $\hat{H}$ мало отличаются от $E_n^{(0)}$ и $\Psi_n^{(0)}$. В этом случае решения возмущенного уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

ищутся в виде разложения в ряд:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} E_n^{(k)}; \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \Psi_n^{(k)}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где $\Psi_n^{(k)}$, $E_n^{(k)}$ — величины k -го порядка малости по возмущению $\hat{V}$, называемые k -ми поправками ТВ, или поправками k -го порядка. Для их нахождения используется энергетическое представление по базису невозмущенной задачи. Первые слагаемые рядов (1.4) определяются следующими формулами:

$$E_n^{(1)} = V_{nn}; \quad (1.5)$$

$$E_n^{(2)} = \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad \Psi_n^{(1)} = \sum'_m \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}, \quad (1.6)$$

где $V_{mn} \equiv \langle m | V | n \rangle = \int \Psi_m^{(0)*}(\xi) \hat{V} \Psi_n^{(0)}(\xi) d\xi$ — матричный элемент оператора $\hat{V}$ по невозмущенным волновым функциям (т.е. оператор возмущения в энергетическом представлении; здесь и далее $\hat{V}$ предполагается эрмитовым, и поэтому $V_{nm} = V_{mn}^*$), а штрих над знаком суммы означает пропуск слагаемого с $m = n$: $\sum' \equiv \sum_{m \neq n}$. Очевидно, что $E_n^{(1)}$ рав-

няется среднему значению “возмущения” в состоянии $\Psi_n^{(0)}$, а поправка второго порядка к энергии основного состояния не может быть положительной. Сумму в (1.6) с энергетическим знаменателем иногда называют спектральной суммой. Обратим внимание на ортогональность невозмущенной волновой функции $\Psi_n^{(0)}$ и поправки $\Psi_n^{(1)}$.

Если в уравнении (1.3) требуется найти энергию с точностью до *первого* порядка, поправку к волновой функции вычислять *не следует*, поскольку для расчета наблюдаемых величин требуется вычисление матричных элементов. При учете поправок к волновой функции в матричных элементах появляются квадратичные по возмущению члены, что является превышением точности. Поэтому в формуле (1.5) при вычислении $E_n^{(1)}$ ограничиваются $\Psi_n^{(0)}$, в (1.6) при нахождении $E_n^{(2)}$ оставляют $\Psi_n^{(1)}$ и т.д.

Таким образом, в отсутствие вырождения n -го состояния энергия с учетом поправок второго порядка и волновая функция с учетом поправок первого порядка по $\hat{V}$ определяются выражениями:

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad (1.7)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum'_m \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (1.8)$$

В большинстве случаев формулы (1.7) и (1.8) оказываются достаточными для приближенного решения задачи. Условие их применимости сводится, очевидно, к выполнению неравенства

$$|V_{nm}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \quad (1.9)$$

На практике обычно поступают следующим образом. Вначале находят поправку первого порядка к энергии по формуле (1.5). Если она оказывается ненулевой, решение задачи завершают. Если $E_n^{(1)} = 0$, это еще не означает, что поправка отсутствует вообще, а обусловлено лишь определенной симметрией оператора $\hat{V}$ и функций $\Psi_n^{(0)}$. В таком случае переходят к вычислению поправки второго порядка к энергии $E_n^{(2)}$ и первого порядка к функции $\Psi_n^{(1)}$ и т.д. Как только очередная поправка к энергии $E_n^{(k)}$ становится ненулевой, вычисления прекращают во избежание возможной расходимости рядов (1.4). Данная процедура иногда называется поиском поправок в первом исчезающем порядке теории возмущений.

Пример 1.1. На осциллятор с массой μ и частотой ω наложено возмущение

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \alpha \omega^2 x^2. \quad (1.10)$$

В первом исчезающем порядке теории возмущений найти энергии и волновые функции стационарных состояний осциллятора. Указать условия применимости ТВ.

Решение. Если гамильтониан представить в виде (1.1), то в качестве $\hat{H}_0$ следует взять гамильтониан линейного гармонического осциллятора

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2. \quad (1.11)$$

Собственные функции и собственные значения (1.11):

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad (1.12)$$

$$\Psi_n^{(0)}(x) = [x_0 n! 2^n \sqrt{\pi}]^{-1/2} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad (1.13)$$

где $x_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$; $\xi = x/x_0$; $H_n(\xi)$ — полином Эрмита; $n = 0, 1, \dots$

Вначале найдем поправку к энергии в первом порядке ТВ. Для этого перейдем к энергетическому представлению оператора (1.10) по базису “невозмущенного” осциллятора (1.13) и вычислим, согласно (1.5), его диагональные матричные элементы:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \equiv \langle n | V | n \rangle = \frac{1}{2} \alpha \omega^2 \langle n | x^2 | n \rangle = \frac{1}{2} \alpha \omega^2 x_0^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

(см. ч. II, задача 19, либо воспользоваться теоремой о вириале).

$E_n^{(1)} \neq 0$, и поэтому более высокие порядки мы не исследуем. Поправки к волновой функции в данном случае не требуются. Таким образом,

$$E_n^{(\text{ТВ})} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \hbar\omega \left(1 + \frac{\alpha}{2\mu} \right) \left(n + \frac{1}{2} \right);$$

$$\Psi_n^{(\text{ТВ})}(x) = \Psi_n^{(0)}(x); \quad n = 0, 1, \dots$$

Согласно (1.9), условием применимости ТВ будет $|\alpha| \ll \mu$. Предлагаем читателю самостоятельно сопоставить полученное приближенное решение с точным. $\square$

Сдвиг энергетических уровней заряженной частицы под действием внешнего электрического поля принято называть *эффектом Штарка*, а для внешнего магнитного поля — *эффектом Зеемана*.

Пример 1.2. Эффект Штарка для линейного гармонического осциллятора. Определить в первом исчезающем порядке ТВ сдвиг энергии и изменение волновой функции стационарного состояния осциллятора с частотой ω , массой μ и зарядом e , помещенного в однородное электрическое поле напряженности $\mathcal{E}$, направленное вдоль оси Ox . Указать условие применимости ТВ.

Решение. Оператор возмущения определяется потенциальной энергией частицы в однородном электрическом поле:

$$\hat{V} = -e\mathcal{E}x.$$

Энергия невозмущенного n -го стационарного состояния и соответствующая ей волновая функция даются соответственно выражениями (1.12) и (1.13). Найдем энергетическое представление оператора $\hat{V}$:

$$V_{mn} = -e\mathcal{E} \langle m | x | n \rangle = -e\mathcal{E}x_0 \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{m,n-1} - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{m,n+1} \right). \quad (1.14)$$

Явный вид $\langle m | x | n \rangle$ получен в примере 2.5 части II.

Из (1.5) и (1.14) видно, что $E_n^{(1)} = V_{nn} = 0$, т.е. в первом порядке ТВ сдвиг уровней не наблюдается (линейный эффект Штарка отсутствует из-за *нечетности* оператора $\hat{V}$), поэтому необходимо искать поправку второго порядка. Подставляя (1.12) и (1.14) в (1.6), получаем

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}^2 x_0^2}{2\hbar\omega} \sum_{m \neq n} (n-m)^{-1} [\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}]^2 = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}^2 x_0^2}{2\hbar\omega} \sum_{m \neq n} (n-m)^{-1} [n\delta_{m,n-1}^2 + \sqrt{n(n+1)} \delta_{m,n-1} \delta_{m,n+1} + \\ &\quad (n+1)\delta_{m,n+1}^2]. \end{aligned} \quad (1.15)$$

δ -символы в (1.15) снимают суммирование по m ; при этом в первой сумме остается слагаемое с $m = n+1$, в третьей — слагаемое с $m = n-1$; вторая сумма целиком обращается в нуль, поскольку m не может одновременно принимать значения $n-1$ и $n+1$. Таким образом, независимо от n

$$E_n^{(2)} = -\frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2},$$

т.е. эффект Штарка будет квадратичным, а уровни окажутся одинаково сдвинутыми вниз. Теория возмущений позволила вычислить коэффициент перед $\mathcal{E}^2$, связанный с *поляризуемостью* α_0 :

$$\Delta E = E_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \alpha_0 \mathcal{E}^2. \quad (1.16)$$

В случае линейного гармонического осциллятора $\alpha_0 = \frac{e^2}{\mu\omega^2}$.

Аналогичным образом можно вычислить и поправку первого порядка к волновым функциям:

$$\begin{aligned}
\Psi_n^{(1)} &= \sum'_m \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \\
&= -\frac{e\mathcal{E}x_0}{\hbar\omega\sqrt{2}} \sum_{m \neq n} (n-m)^{-1} [\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}] = \\
&= \frac{e\mathcal{E}x_0}{\hbar\omega\sqrt{2}} [\sqrt{n+1} \Psi_{n+1}^{(0)} - \sqrt{n} \Psi_{n-1}^{(0)}].
\end{aligned}$$

Итак, в первом неисчезающем порядке теории возмущений

$$E_n^{(\text{ТВ})} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2}; \quad (1.17)$$

$$\Psi_n^{(\text{ТВ})}(x) = \Psi_n^{(0)} + \frac{e\mathcal{E}x_0}{\hbar\omega\sqrt{2}} [\sqrt{n+1} \Psi_{n+1}^{(0)}(x) - \sqrt{n} \Psi_{n-1}^{(0)}(x)]. \quad (1.18)$$

Для применимости ТВ поле $\mathcal{E}$ должно быть достаточно слабым. Из (1.9) и (1.14) следует, что

$$\mathcal{E} \ll \frac{\hbar\omega}{ex_0}.$$

Данная задача имеет и точное решение. Предлагаем читателю самостоятельно сопоставить приближенное решение (1.17), (1.18) с точным¹. $\square$

Пусть теперь невозмущенное значение энергии $E_n^{(0)}$ вырождено с кратностью g_n , т.е.

$$\hat{H}_0 \Psi_{nk}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{nk}^{(0)},$$

где $k = 1, \dots, g_n$, а оператор возмущения в энергетическом представлении диагонален по k , т.е.

$$\langle n'k' | V | nk \rangle = B_{n'n} \delta_{k'k} \quad (1.19)$$

Физически это означает, что интеграл движения, обуславливающий кратность вырождения в невозмущенной задаче, после наложения возмущения по-прежнему остается интегралом движения. В данном случае при

¹Разложить точную волновую функцию (1.13) в ряд Тейлора по степеням $\mathcal{E}$. При дифференцировании полиномов Эрмита использовать свойство

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi).$$

$k \neq k'$, $l = l'$ числители спектральных сумм в (1.6) вместе со знаменателями обращаются в 0, т.е. появляется неопределенность $\frac{0}{0}$. Если такие слагаемые положить равными нулю, то при выполнении условия (1.19) можно по-прежнему пользоваться теорией возмущений для невырожденных уровней.

Пример 1.3. Эффект Штарка для пространственного ротатора. *Определить в первом исчезающем порядке ТВ сдвиги энергий и изменение волновых функций стационарных состояний пространственного ротатора в однородном электрическом поле с напряженностью $\mathcal{E}$. Момент инерции ротатора I , электрический дипольный момент d . Указать условие применимости ТВ.*

Решение. Оператор возмущения представляет собой энергию дипольной системы в однородном электрическом поле

$$\hat{V} = -d\mathcal{E}.$$

Направим ось Oz сферической системы координат вдоль вектора $\mathcal{E}$. Тогда

$$\hat{V} = -d\mathcal{E} \cos \theta. \quad (1.20)$$

Энергии стационарных состояний и соответствующие им волновые функции в отсутствие возмущения известны (см. ч. II, пример 1.2):

$$E_l^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2\mu} l(l+1), \quad l = 0, 1, \dots; \quad (1.21)$$

$$\Psi_{lm}^{(0)}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l. \quad (1.22)$$

Энергетический уровень $E_l^{(0)}$ вырожден по магнитному квантовому числу m с кратностью $g_l = 2l + 1$. Это объясняется наличием двух интегралов движения (помимо полной энергии и четности): $\mathbf{L}^2$ и L_z . Вычислим матричный элемент оператора (1.20) в энергетическом представлении на базисных функциях (1.22) невозмущенного ротатора, используя результат, полученный в ч. II (пример 2.5):

$$\begin{aligned} \langle l'm' | V | lm \rangle &= -d\mathcal{E} \langle l'm' | \cos \theta | lm \rangle = \\ &= -d\mathcal{E} \delta_{m'm} \left\{ \sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l',l+1} + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}} \delta_{l',l-1} \right\}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Данный матричный элемент по структуре сходен с (1.19). Он диагонален по магнитному квантовому числу m , которое связано с величиной L_z . Возмущение (1.20) не действует на переменную φ , и L_z будет интегралом движения даже при включенном возмущении. Поэтому, зафиксировав m , можно пользоваться теорией возмущений для невырожденных уровней, несмотря на вырождение $E_l^{(0)}$ по m .

Поправка первого порядка к энергии, как следует из (1.5), (1.23), равна нулю. Это обусловлено нечетностью оператора (1.20). Поправку второго порядка к энергии найдем по формулам (1.6), (1.21) и (1.23), сохраняя под знаком суммы лишь слагаемые с $m' = m$:

$$E_{lm}^{(2)} = \sum_{l' \neq l} \frac{|\langle l'm | V | lm \rangle|^2}{E_l^{(0)} - E_{l'}^{(0)}} = \frac{2Id^2\mathcal{E}^2}{\hbar^2} \sum_{l' \neq l} [l(l+1) - l'(l'+1)]^{-1} \times$$

$$\times \left\{ \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \delta_{l',l+1}^2 + 2\delta_{l',l+1}\delta_{l',l-1} \sqrt{\frac{(l^2 - m^2)[(l+1)^2 - m^2]}{(2l-1)(2l+1)^2(2l+3)}} + \right.$$

$$\left. + \frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \delta_{l',l-1}^2 \right\} = \frac{I\mathcal{E}^2 d^2}{\hbar^2} \begin{cases} \frac{l(l+1)-3m^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)} & \text{при } l > 0; \\ -\frac{1}{3} & \text{при } l = m = 0. \end{cases} \quad (1.24)$$

Поправка $E_{lm}^{(2)}$, как можно видеть из (1.24), будет зависеть не только от l , но и от m как от параметра (точнее — от m^2). Это обусловлено тем, что возмущение (1.20) нарушает сферическую симметрию задачи и $\mathbf{L}^2$ перестает быть интегралом движения. Вместе с тем осевая симметрия сохраняется; L_z остается по-прежнему интегралом движения и поэтому $E_{lm}^{(2)}$ не зависит от знака m . Таким образом, вырождение невозмущенных уровней пространственного ротатора по магнитному квантовому числу под действием возмущения (1.20) *частично снимается*. Возмущенные уровни также будут вырождены, но с меньшей кратностью $2 - \delta_{0m}$. Поправка $E_{lm}^{(2)} \sim \mathcal{E}^2$, т.е. эффект Штарка квадратичен. Для применимости теории возмущений поле $\mathcal{E}$ должно быть слабым, а именно

$$\mathcal{E} \ll \frac{\hbar^2}{Id}.$$

Предлагаем самостоятельно найти поправку первого порядка к волновой функции, а также поляризуемость стационарных состояний ротатора. $\square$

Пример 1.4. *Вычислить в первом порядке теории возмущений релятивистскую поправку к энергиям стационарных состояний водородоподобного иона с зарядом ядра Z . Массу ядра считать большой по сравнению с μ_e .*

Решение. Данная поправка обусловлена релятивистской взаимосвязью между классическими энергией и импульсом электрона. Получим вначале оператор возмущения в координатном представлении. Будем исходить из релятивистского выражения для классической функции Гамильтона:

$$\mathcal{H}_{\text{rel}}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + \mu_e^2 c^4} - \mu_e c^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (1.25)$$

Разложим корень в (1.25) при малых импульсах ($p \ll \mu_e c$) в ряд Тейлора с точностью до членов порядка p^4 :

$$\sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + \mu_e^2 c^4} = \mu_e c^2 \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{\mu_e^2 c^2}} \simeq \mu_e c^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{p}^2}{\mu_e^2 c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{\mu_e^2 c^2} \right)^2 \right\}. \quad (1.26)$$

Подставляя (1.26) в (1.25) и переходя от классических величин к их операторам, мы получим гамильтониан электрона в кулоновском поле с учетом релятивистских эффектов:

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu_e} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{8} \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{\mu_e^3 c^2} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.27)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.28)$$

— нерелятивистский гамильтониан электрона в кулоновском поле;

$$\hat{V} = -\frac{(\mathbf{p}^2)^2}{8\mu_e^3 c^2} = -\frac{1}{2\mu_e c^2} \left(\hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \quad (1.29)$$

— релятивистская компонента взаимодействия, которая по причине малости (предполагается $p \ll \mu_e c$) и будет рассматриваться в качестве возмущения.

Решение невозмущенной задачи с гамильтонианом (1.28) в дискретном спектре известно:

$$\hat{H}_0 |nlm\rangle = E_n^{(0)} |nlm\rangle, \quad E_n^{(0)} = -\frac{Z^2}{2n^2} E_a, \quad (1.30)$$

где $|nlm\rangle$ — волновая функция стационарного состояния, характеризующегося главным n , орбитальным l и магнитным m квантовыми числами.

Каждое значение $E_n^{(0)}$ вырождено по l и m с кратностью n^2 . Оператор (1.29) не нарушает сферической симметрии задачи, поэтому $\mathbf{L}^2$ и L_z остаются интегралами движения, а, значит можно пользоваться теорией возмущений для невырожденных уровней.

Вычислим поправку первого порядка к уровню $E_n^{(0)}$:

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)} &= \langle nlm | V | nlm \rangle = -\frac{1}{2\mu_e c^2} \langle nlm | (\hat{H}_0 + Ze^2/r)^2 | nlm \rangle = \\ &= -\frac{1}{2\mu_e c^2} \langle nlm | \hat{H}_0^2 + Ze^2 \hat{H}_0 r^{-1} + Ze^2 r^{-1} \hat{H}_0 + Z^2 e^4 r^{-2} | nlm \rangle. \end{aligned} \quad (1.31)$$

При упрощении (1.31) воспользуемся (1.30), свойством нормированности функций $|nlm\rangle$, а также эрмитовостью гамильтониана $\hat{H}_0$, следствием которой будет равенство

$$\langle nlm | \hat{H}_0 = \langle nlm | E_n^{(0)},$$

где $E_n^{(0)}$ — те же, что и в (1.30). После упрощения получаем:

$$\begin{aligned} E_{nl}^{(1)} &= -\frac{1}{2\mu_e c^2} [E_n^{(0)2} + 2Ze^2 E_n^{(0)} \langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle + \\ &\quad + Z^2 e^4 \langle nlm | r^{-2} | nlm \rangle] \end{aligned} \quad (1.32)$$

Первый матричный элемент в (1.32) может быть вычислен по теореме о вириале (ч. II, задача 7): $\langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle = \frac{Z}{n^2 e^2} E_a$. Второй — с использованием явного вида радиальных водородных функций (см. Приложение). Приведем результат: $\langle nlm | r^{-2} | nlm \rangle = \frac{2Z^2}{n^3(2l+1)} \frac{E_a^2}{e^4}$. В конечном итоге получаем следующее выражение для поправки к энергии:

$$E_{nl}^{(1)} = \alpha_e^2 \frac{Z^4}{2n^3} E_a \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right). \quad (1.33)$$

Условием применимости теории возмущений будет $(\alpha_e Z)^2 \ll 1$.

Как видно из (1.33), релятивистские поправки полностью снимают кулоновское вырождение уровней — проявляется их “тонкая структура”. Вырождение по магнитному квантовому числу остается.

Замечание. Мы не учитывали спин-орбитальное взаимодействие, порядок величины которого такой же, как и у (1.33). По этой и некоторым другим причинам точное релятивистское решение задачи при $Z \ll \alpha_e^{-1}$ не переходит в (1.33), и наш расчет носит лишь оценочный характер. $\square$

Задачи для самостоятельного решения

1. Для частицы массы μ , находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме ширины a , найти в первом порядке теории возмущений смещение энергетических уровней под действием возмущения вида (всюду $0 \leq x \leq a$):

$$a) V(x) = \frac{V_0}{a}(a - |2x - a|);$$

$$б) V(x) = \begin{cases} V_0, & b \leq x \leq a - b; \\ 0, & 0 < x < b, \quad a - b < x < a. \end{cases}$$

Указать условие применимости теории возмущений.

(Ответ:

$$a) E_n^{(1)} = V_0 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1 + (-1)^n}{\pi^2(n+1)^2} \right\};$$

$$б) E_n^{(1)} = \frac{V_0}{a} \left\{ a - 2b + \frac{a}{\pi(n+1)} \sin \frac{2\pi(n+1)}{a} b \right\};$$

$$|V_0| \ll \frac{\pi^2 \hbar^2}{\mu a^2} (n+1); \quad n = 0, 1, \dots)$$

2. Показать, что поправка первого порядка $E_n^{(1)}$ к энергетическим уровням частицы из предыдущей задачи для произвольного возмущения $V(x)$ при достаточно больших значениях n не зависит от n .

3. Для частицы массы μ , находящейся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме ширины a , найти в первых двух порядках теории возмущений смещение энергетических уровней под действием возмущения вида $V(x) = V_0 \delta(x - a/2)$. Указать условие применимости ТВ.

$$(Ответ: для четных n $E_n^{(1)} = \frac{2V_0}{a}$, $E_n^{(2)} = -\frac{2\mu V_0^2}{\pi^2 \hbar^2 (n+1)^2}$;$$

$$\text{для нечетных } n \quad E_n^{(1)} = E_n^{(2)} = 0; \quad |V_0| \ll \frac{\hbar^2}{\pi^2 \mu a} (n+1); \quad n = 0, 1, \dots)$$

4. Плоский ротатор с моментом инерции I и электрическим дипольным моментом $\mathbf{d}$ помещен в однородное электрическое поле $\mathcal{E}$, лежащее в плоскости вращения. Рассматривая взаимодействие с полем как возмущение, найти в первом неисчезающем порядке сдвиг энергии основного состояния. Определить поляризуемость основного состояния ротатора.

(Ответ: $\alpha_0 = 2Id^2/\hbar^2$. Указание: см. задачу 18 ч. II.)

5. Вычислить в первом порядке теории возмущений сдвиг энергии основного состояния водородоподобного иона, обусловленный неточечностью ядра. Ядро считать шаром радиуса R , по объему которого равномерно

распределен заряд Ze . Масса электрона μ . Указать условие применимости ТВ.

$$(Ответ: E_{1s}^{(1)} = \frac{2}{5} \left(\frac{Z^2 R}{a_0} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}; \quad R \ll a_0.)$$

6. Стационарное состояние частицы с массой μ и зарядом e в центральном поле описывается невозмущенной волновой функцией

$$\Psi_{nlm}^{(0)}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

В первом порядке теории возмущений определить расщепление энергетических уровней под действием постоянного магнитного поля $\mathbf{B}$.

$$(Ответ: E_{nlm} = E_{nl}^{(0)} - \frac{e\hbar B}{2\mu c} m; \quad \Delta E = \frac{e\hbar B}{2\mu c}; \quad \text{ось } Oz \text{ направлена вдоль } \mathbf{B}.)$$

1.2 Теория возмущений для близких уровней и при наличии вырождения

Если в дискретном спектре имеются уровни, которые для заданного оператора $\hat{V}$ не удовлетворяют условию (1.9), то знаменатели в суммах (1.7) и (1.8) становятся большими, и необходимое условие сходимости рядов ТВ нарушается. Примером может служить f -кратно вырожденный уровень, при наличии которого соответствующие знаменатели в (1.7) и (1.8) обращаются в нуль. Чтобы избежать возникающих трудностей, волновая функция уже в нулевом приближении ищется в виде линейной комбинации невозмущенных волновых функций, соответствующих данному вырожденному состоянию (или системе близких уровней):

$$\Psi^{(0)} = \sum_{m=1}^f c_m \Psi_m^{(0)}, \quad (1.34)$$

где f — кратность вырождения (число близких уровней); эти уровни нумеруются индексом m ; $\Psi_m^{(0)}$ — волновые функции, соответствующие невозмущенным уровням $E_m^{(0)}$ и удовлетворяющие уравнению Шредингера

$$\hat{H}_0 \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)}. \quad (1.35)$$

Если $\Psi_m^{(0)}$ соответствует вырожденному уровню, то $E_1^{(0)} = \dots = E_m^{(0)} = E^{(0)}$. В этом случае функции $\Psi_m^{(0)}$ будем считать по-прежнему ортонор-

мированными (их всегда можно ортогонализировать):

$$\int \Psi_k^{(0)*}(\xi) \Psi_m^{(0)}(\xi) d\xi = \delta_{km}. \quad (1.36)$$

Коэффициенты разложения в (1.34) неизвестны и подлежат определению.

Для решения уравнения Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi^{(0)} = E\Psi^{(0)}$$

подставляем вместо $\Psi^{(0)}$ разложение (1.35), затем домножаем получившееся уравнение на $\Psi_k^{(0)}$ и интегрируем по всему конфигурационному пространству. Тогда с учетом (1.35) и (1.36) имеем:

$$\sum_{m=1}^f [(E_m^{(0)} - E)\delta_{km} + V_{km}]c_m = 0; \quad k = 1, 2, \dots, f. \quad (1.37)$$

Полученные уравнения представляют собой систему f линейных однородных алгебраических уравнений с f неизвестными — коэффициентами c_m . Легко видеть, что упорядоченный набор c_m является волновой функцией, а (1.37) — уравнением Шредингера в энергетическом представлении по базису невозмущенных волновых функций близких уровней. Условие нетривиальной разрешимости (1.37), т.е. когда $c_m \neq 0$ одновременно, — равенство нулю детерминанта

$$\det \|(E_m^{(0)} - E)\delta_{km} + V_{km}\| = 0. \quad (1.38)$$

Это характеристическое уравнение матрицы $(\hat{H}^{(0)} + \hat{V})_{km}$, называемое секулярным, определяет энергию в первом порядке по возмущению. Левая часть (1.38) — многочлен степени f относительно E . В общем случае уравнение (1.38) имеет f корней (среди которых могут быть и кратные).

Если в невозмущенной задаче уровень $E^{(0)}$ f -кратно вырожден, а уравнение (1.38) имеет f различных корней, то говорят, что возмущение $\hat{V}$ полностью снимает вырождение. Если среди корней (1.38) встречаются кратные, то вырождение снимается частично. Характер снятия вырождения определяется симметрией оператора $\hat{V}$.

Для каждого корня (1.38) существует нетривиальное решение системы (1.37) — набор коэффициентов c_m . Если их нормировать условием

$$\sum_{m=1}^f |c_m|^2 = 1 \quad (1.39)$$

и подставить в (1.34), то для значения E мы получим так называемые *правильные функции нулевого приближения*.

Пример 1.5. *Определить изменение двух близких уровней энергии E_1 и $E_2 = E_1 + \Delta$ ($\Delta > 0$) под действием возмущения $\hat{V}$, матричные элементы которого по базису невозмущенных состояний известны. Найти правильные волновые функции нулевого приближения.*

Решение. Пусть невозмущенному уровню соответствует волновая функция Ψ_1 , а E_2 — Ψ_2 . Будем искать решение уравнения Шредингера при наличии возмущения в виде

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2. \quad (1.40)$$

В энергетическом представлении уравнение Шредингера примет вид

$$\begin{cases} (E_1 - E + V_{11})c_1 + V_{12}c_2 = 0, \\ V_{21}c_1 + (E_2 - E + V_{22})c_2 = 0. \end{cases} \quad (1.41)$$

(см. (1.37), а также задачу 21 ч. II). Решение соответствующего секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} E_1 - E + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & E_2 - E + V_{22} \end{vmatrix} = 0$$

дает 2 корня:

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + V_{11} + E_2 + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_2 + V_{22} - E_1 - V_{11}}{2}\right)^2 + |V_{12}|^2}. \quad (1.42)$$

(Легко видеть, что при $\hat{V} \rightarrow 0$ $E_+ \rightarrow E_2$, $E_- \rightarrow E_1$.)

При таких значениях E уравнения системы (1.41) становятся линейно независимыми и коэффициенты $c_{1,2}$ можно найти, решая, например, только ее первое уравнение. Подставляя (1.42) в (1.41), имеем:

$$c_{1\pm} = \frac{2V_{12}}{\Delta + V_{22} - V_{11} \pm \delta} c_{2\pm}, \quad (1.43)$$

где

$$\delta = E_+ - E_- = \sqrt{(\Delta + V_{22} - V_{11})^2 + 4|V_{12}|^2}.$$

Вследствие однородности система (1.41) имеет бесконечное число решений. Нормируем их, исходя из (1.39), условием

$$|c_{1\pm}|^2 + |c_{2\pm}|^2 = 1.$$

Из (1.43) получаем:

$$\left\{ \frac{4|V_{12}|^2}{[\delta \pm (\Delta + V_{22} - V_{11})]^2} \right\} |c_{2\pm}|^2 = 1.$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} 4|V_{12}|^2 + [\delta \pm (\Delta + V_{22} - V_{11})]^2 &= 4|V_{12}|^2 + \delta^2 \pm 2\delta(\Delta + V_{22} - V_{11}) + \\ &+ (\Delta + V_{22} - V_{12})^2 = \underbrace{4|V_{12}|^2 + (\Delta + V_{22} - V_{12})^2}_{\delta^2} + \\ &+ \delta^2 \pm 2\delta(\Delta + V_{22} - V_{11}) = 2\delta[\delta \pm (\Delta + V_{22} - V_{11})], \end{aligned}$$

имеем:

$$c_{2\pm} = \left[\frac{\delta \pm (\Delta + V_{22} - V_{11})}{2\delta} \right]^{1/2}.$$

Коэффициент $c_{1\pm}$ вычисляется из (1.43).

Проанализируем полученные результаты при различных предельных соотношениях между диагональными и недиагональными матричными элементами оператора $\hat{V}$.

a) Большие диагональные матричные элементы:

$$|V_{11}|, |V_{22}| \gg |V_{12}|; \quad |V_{12}| \ll |\Delta + V_{22} - V_{11}| \equiv \Delta_{12}. \quad (1.44)$$

Раскладывая корни в (1.42) и выражении для δ по степеням V_{12}/Δ_{12} (проделать самостоятельно!), получаем предельные выражения для энергий стационарных состояний при наличии вырождения и правильные функции нулевого приближения:

$$\begin{aligned} E_+ &\approx E_2 + V_{22}; & E_- &\approx E_- + V_{22}; \\ \Psi_+ &\approx \Psi_2; & \Psi_- &\approx -\frac{V_{12}}{|V_{12}|} \Psi_1. \end{aligned}$$

Функции Ψ_- и Ψ_1 отличаются фазовым множителем и поэтому физически эквивалентны. В состоянии с энергией E_+ доминирует Ψ_2 , а с энергией E_- — Ψ_1 . Такие же результаты дает и теория возмущений для невырожденных уровней в первом порядке. Действительно, (1.44) является частным случаем условия применимости ТВ для невырожденных уровней (1.9).

б) Большие недиагональные матричные элементы:

$$|V_{12}| \gg |V_{11}|, |V_{22}|; \quad |V_{12}| \gg \Delta_{12}.$$

Раскладывая корни по степеням Δ_{12}/V_{12} , получаем:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm |V_{12}|; \quad \Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_2 \pm \frac{V_{12}}{|V_{12}|} \Psi_1 \right)$$

Можно видеть, что $\delta > \Delta$, т.е. сильно недиагональное возмущение приводит к “раздвиганию” близких уровней. $|c_{1\pm}|^2 = |c_{2\pm}|^2 = \frac{1}{2}$, поэтому “невозмущенные” состояния вносят одинаковый вклад в формирование “возмущенных” уровней.

Из анализа предельных случаев можно сделать вывод о том, что теорией возмущения для *близких* уровней нужно пользоваться в том случае, если в матрице оператора возмущения недиагональные элементы доминируют над диагональными и по величине существенно превышают межуровневые расстояния. $\square$

Пример 1.6. Эффект Штарка в атоме водорода. Определить расщепление первого возбужденного энергетического уровня водородоподобного иона в однородном электрическом поле напряженности $\mathcal{E}$. Заряд ядра Z , масса электрона — μ .

Решение.

1 способ.

Уровень водородоподобного иона с главным квантовым числом n вырожден с кратностью n^2 . Поэтому первому возбужденному уровню ($n = 2$) соответствуют 4 состояния:

$$\begin{aligned} \Psi_{200}(\mathbf{r}) &= R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) \equiv \Psi_1(\mathbf{r}); \\ \Psi_{210}(\mathbf{r}) &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) \equiv \Psi_2(\mathbf{r}); \\ \Psi_{211}(\mathbf{r}) &= R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi) \equiv \Psi_3(\mathbf{r}); \\ \Psi_{21-1}(\mathbf{r}) &= R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta, \varphi) \equiv \Psi_4(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{1.45}$$

Первое является $2s$ -состоянием, остальные — $2p$.

Взаимодействие электрона с внешним однородным электрическим полем будем рассматривать в качестве возмущения:

$$\hat{V} = -e\mathcal{E}z \tag{1.46}$$

(ось Oz направлена вдоль $\mathcal{E}$; предполагается $e < 0$).

Пользуясь результатами задачи 8 ч.П, вычисляем матричные элемен-

ты оператора (1.46) на функциях (1.45) и получаем секулярное уравнение:

$$\begin{vmatrix} E_2^{(0)} - E & -3a_0e\mathcal{E}/Z & 0 & 0 \\ -3a_0e\mathcal{E}/Z & E_2^{(0)} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_2^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.47)$$

где $E_2^{(0)} = -\frac{1}{8}Z^2E_a$ — энергия первого возбужденного состояния в отсутствие возмущения. Раскрывая в (1.47) определитель, получаем уравнение 4-го порядка относительно E :

$$(E_2^{(0)} - E)^2[(E_2^{(0)} - E)^2 - 9a_0^2e^2\mathcal{E}^2] = 0.$$

Его решения $E_{1,2} = E_2^{(0)} \pm 3a_0e\mathcal{E}/Z$; $E_{3,4} = E_2^{(0)}$. Таким образом, вырождение снимается частично.

2 способ.

В водородоподобном ионе вырождение по магнитному квантовому числу m обусловлено тем, что $\mathbf{L}^2$ и L_z являются интегралами движения, “случайное” вырождение по орбитальному квантовому числу l объясняется спецификой кулоновского потенциала.

При наложении возмущения (1.46) $\mathbf{L}^2$ перестает быть интегралом движения, а величина L_z по-прежнему сохраняется по причине осевой симметрии $\hat{V}$. Поэтому секулярное уравнение можно упростить, сделав его зависящим от m как от параметра.

При заданных m и n орбитальное квантовое число l принимает значения $|m|, |m| + 1, \dots, n - 1$. В нашем случае $n = 2$, т.е. $l = |m|, |m| + 1, \dots, 1$.

Рассмотрим случай $m = \pm 1$. Единственным допустимым значением квантового числа l является 1, т.е. имеется всего один p -подуровень с $m = \pm 1$, и можно пользоваться теорией возмущений для невырожденных состояний. Поскольку оператор (1.46) нечетный, поправка первого порядка к энергии равна нулю, и подуровень, соответствующий $n = 2, l = 1, m = \pm 1$, не расщепляется, т.е. $E_3 = E_4 = E_2^{(0)}$, а вырождение по m остается.

Рассмотрим случай $m = 0$. Орбитальное квантовое число может теперь принимать два значения $l = 0, 1$. Таким образом, при $m = 0$ имеются совпадающие s - и p -подуровни. В этом случае секулярное уравнение примет вид

$$\begin{vmatrix} E_2^{(0)} - E & -3a_0e\mathcal{E}/Z \\ -3a_0e\mathcal{E}/Z & E_2^{(0)} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.48)$$

корни которого $E_{1,2} = E_2^{(0)} \pm 3a_0 e\mathcal{E}/Z$.

По своей структуре уравнение (1.48) проще (1.47).

Таким образом, кулоновский уровень первого возбужденного состояния в слабом однородном электрическом поле расщепляется на 3 компоненты:

одна компонента, соответствующая $2p$ -состоянию с $m = \pm 1$, не смещается (остается 2-кратное вырождение по m);

две другие компоненты, соответствующие $2s$ - и $2p$ -состоянию с $m = 0$, смещаются на $\pm 3a_0 e\mathcal{E}/Z$. Величина расщепления $\delta = 6a_0 |e|\mathcal{E}/Z$ пропорциональна $\mathcal{E}$, т.е. эффект Штарка линеен.

Расщепление можно объяснить нарушением центральной симметрии и отличием потенциала от чисто кулоновского. $\square$

Если на близких уровнях все $V_{km} = \langle k|V|m\rangle = 0$, то в секулярном уравнении (1.37) V_{km} необходимо заменить на

$$V_{km}^{(2)} = \sum_j \frac{\langle k|V|j\rangle \langle j|V|k\rangle}{E_m^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (1.49)$$

где в сумме по j отсутствуют состояния, принадлежащие системе f близких уровней. Тогда секулярное уравнение (1.37) определяет энергию E во втором порядке по V .

Задачи для самостоятельного решения

7. В примере 1.6 найти правильные волновые функции нулевого приближения.

(Ответ: $\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{2s} \mp \Psi_{2p})$, где $\Psi_{2s} \equiv \Psi_{200}$, $\Psi_{2p} \equiv \Psi_{210}$.)

8. Найти расщепление первого возбужденного уровня энергии плоского гармонического осциллятора с массой μ и частотой ω под действием возмущения вида $V = \alpha xy$ ((x, y) — плоскость колебаний).

(Ответ: $E_{\pm} = 2\hbar\omega \pm \frac{\alpha\hbar}{2\mu\omega}$.)

9. Определить расщепление и поляризуемость стационарных уровней плоского ротатора с $m = \pm 1$ в однородном электрическом поле $\mathcal{E}$, лежащем в плоскости вращения ротатора. Момент инерции ротатора I .

(Ответ: $\Delta E = E_+ - E_- = \frac{d^2 \mathcal{E}^2 I}{\hbar^2}$, где $E_{\pm} = \frac{\hbar^2}{2J} + \frac{d^2 \mathcal{E}^2 J}{3\hbar^2} \left[1 \pm \frac{3}{2}\right]$; $\alpha_0^{(\pm)} = -\frac{d^2 \mathcal{E}^2 J}{3\hbar^2} (2 \pm 3)$.)

Глава 2

Применение вариационного метода к приближенным расчетам

В ряде случаев приближенное вычисление первых дискретных состояний квантовых систем может быть проведено с помощью вариационного метода. Вариационный метод вычисления первых собственных значений оператора Гамильтона $\hat{H}$ не использует теорию возмущений и соответственно не требует наличия в задаче малых параметров.

При расчетах энергии *основного* состояния вначале *аналитически* выбирается “пробная функция” $\Psi_0(\xi; \alpha, \beta, \dots)$, содержащая некоторое число неизвестных параметров $\alpha, \beta, \dots$. После вычисления энергетического функционала

$$J(\alpha, \beta, \dots) = \frac{\int \Psi_0^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \Psi_0(\xi; \alpha, \beta, \dots) d\xi}{\int |\Psi_0(\xi; \alpha, \beta, \dots)|^2 d\xi} \quad (2.1)$$

получают выражение $J(\alpha, \beta, \dots)$, зависящее от этих параметров. Оно имеет смысл средней энергии системы в состоянии, задаваемом “пробной функцией” $\Psi_0(\xi; \alpha, \beta, \dots)$. Определение искомых значений параметров сводится к минимизации $J(\alpha, \beta, \dots)$, т.е. к решению системы уравнений

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = \frac{\partial J}{\partial \beta} = \dots = 0.$$

При удачном выборе пробной функции получаемое значение энергии

$$E_0 = J(\alpha_0, \beta_0, \dots)$$

будет близко к истинному значению $E_0^{(0)}$ даже при сравнительно малом числе использованных параметров. Ненормированная волновая функция основного состояния системы будет приближенно совпадать с функцией $\Psi_0(\xi; \alpha_0, \beta_0, \dots)$.

Указанный выше метод отыскания энергии основного состояния носит название *прямого вариационного метода*, или *метода Рунца*. Выбор пробных функций базируется на качественном анализе решений с учетом

симметрии задачи. Пробная функция прежде всего должна удовлетворять стандартным условиям и в случае финитного движения обращаться в нуль на бесконечности. Согласно осцилляционной теореме для основного состояния одномерной системы пробная функция внутри потенциальной ямы не должна обращаться в нуль. Если гамильтониан не меняется при операции инверсии, пробную функцию основного состояния следует выбирать четной. В случае удачного выбора хорошие результаты для энергии получаются уже при использовании одного параметра.

Пробная функция *первого возбужденного* состояния $\Psi_1(\xi; \alpha, \beta, \dots)$ должна один раз обратиться в нуль. Вычисление энергии первого возбужденного состояния сводится к решению вариационной задачи

$$E_1 = \min \frac{\int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_1 d\xi}{\int |\Psi_1|^2 d\xi}$$

при дополнительном условии $\int \Psi_1^* \Psi_0 d\xi = 0$, где Ψ_0 — известная волновая функция основного состояния.

Аналогичным образом вычисляется энергия n -го возбужденного состояния. Соответствующая пробная функция с помощью дополнительных условий подбирается ортогональной к волновым функциям более низких по энергии состояний: $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_{n-1}$.

Заметим, что точные значения энергии $E_n^{(0)}$ и полученные вариационным методом E_n удовлетворяют неравенству

$$E_n^{(0)} \leq E_n. \quad (2.2)$$

Волновые функции, найденные вариационным методом, *не обязаны* быть собственными функциями гамильтониана $\hat{H}$. Они являются таковыми лишь при определенном выборе параметризации пробных функций, позволяющем подбором параметров привести их к точным волновым функциям стационарных состояний. В этом случае (2.2) превращается в строгое равенство.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих применение вариационного метода к вычислению собственных значений и собственных функций гамильтониана некоторых систем. Предлагаем читателю проделать все промежуточные выкладки самостоятельно.

Пример 2.1. *Вычислить вариационным методом энергию основного состояния линейного гармонического осциллятора с массой μ и частотой ω . Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right)$, где $A = \text{const}$, $\alpha > 0$ — вариационный параметр.*

Решение. При выборе пробной функции учтено, что $\Psi(\pm\infty, \alpha) = 0$. Также принято во внимание отсутствие узлов у волновой функции основного состояния и ее четность. Энергетический функционал (2.1) вычисляется с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (2.3)$$

и заданной пробной функцией $\Psi(x, \alpha)$. Приведем его окончательный вид (2.1):

$$J_0(\alpha) = \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{\mu} + \frac{\mu \omega^2}{\alpha} \right).$$

Минимум $J_0(\alpha)$ соответствует значению $\alpha_0 = \mu\omega/\hbar$, поэтому энергия основного состояния

$$E_0 = J_0(\alpha_0) = \frac{1}{2} \hbar \omega,$$

а соответствующая нормированная волновая функция имеет вид

$$\Psi_0(x) = \Psi(x, \alpha_0) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}, \quad (2.4)$$

где $x_0^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}$. По причине удачно выбранной параметризации пробной функции значение энергии и вид волновой функции совпадают с точными выражениями. $\square$

Пример 2.2. *Вычислить вариационным методом энергию основного состояния атома водорода. Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(\mathbf{r}, \beta) = A e^{-\beta r}$ с вариационным параметром $\beta > 0$.*

Решение. Гамильтониан атома водорода имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (2.5)$$

В центрально-симметричном поле определенное значение имеет угловой момент. В основном состоянии угловой момент равен нулю. Следовательно, волновая функция может зависеть *только* от r и не зависит от углов. В связанных состояниях при $r \rightarrow \infty$ волновая функция должна обращаться в нуль. Радиальная волновая функция основного состояния не должна

иметь узлов. Предлагаемая пробная функция удовлетворяет вышеперечисленным условиям.

Энергетический функционал с гамильтонианом (2.5) приводится к виду

$$J_{1s}(\beta) = \frac{2\beta^3 \hbar^2}{\mu} \int_0^\infty e^{-\beta r} \nabla^2 e^{-\beta r} r^2 dr - 4\beta^3 Z e^2 \int_0^\infty e^{-2\beta r} r dr. \quad (2.6)$$

При вычислении первого интеграла в (2.6) имеем

$$\int_0^\infty e^{-\beta r} \nabla^2 e^{-\beta r} r^2 dr = - \int_0^\infty \left(\frac{\partial}{\partial r} e^{-\beta r} \right)^2 r^2 dr = -(4\beta)^{-1}.$$

Второй интеграл в (2.6) легко вычисляется:

$$\int_0^\infty e^{-2\beta r} r dr = (2\beta)^{-2}.$$

Подставляя эти значения в (2.6), получаем:

$$J_{1s}(\beta) = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} - Z e^2 \beta.$$

Из условия минимума $J_{1s}(\beta)$ определяем вариационный параметр $\beta_0 = Z/a_0$. Подставляя найденное значение β_0 в выражения для энергетического функционала и пробной функции, получаем:

$$E_{1s} = J_{1s}(\beta_0) = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0}; \quad \Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (2.7)$$

Выражения для энергии и волновой функции совпадают с точными благодаря удачной параметризации пробной функции. $\square$

Пример 2.3. Вычислить вариационным методом энергию первого возбужденного состояния $2s$ атома водорода. Пробную функцию выбрать в двухпараметрическом виде $\Psi(\mathbf{r}; \alpha, \gamma) = B \left(1 + \gamma \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{\alpha r}{a_0}\right)$ с вариационными параметрами $\alpha > 0$ и $\gamma < 0$.

Решение. Помимо стандартных условий, радиальная волновая функция $2s$ -состояния должна иметь один узел. Данный факт находит отражение в параметризации пробной функции. Дополнительным условием при

минимизации энергетического функционала является требование ортогональности $\Psi(\mathbf{r}; \alpha, \gamma)$ к волновой функции $1s$ -состояния, найденной в предыдущем примере: $\int_0^\infty \Psi^*(\mathbf{r}; \alpha, \gamma) \Psi_{1s}(\mathbf{r}) d^3r = 0$. Несложные вычисления позволяют получить следующую связь между вариационными параметрами α и γ :

$$\gamma = -\frac{1}{3}(Z + \alpha). \quad (2.8)$$

Теперь на основании (2.5) и (2.8) с заданной пробной функцией можно получить энергетический функционал $2s$ -состояния:

$$J_{2s}(\alpha) = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d^3r = \frac{Ze^2}{a_0} \left[-\frac{\alpha}{2} + \frac{7\alpha^2}{6Z} - \frac{Z\alpha^2}{2(\alpha^2 - Z\alpha + Z^2)} \right].$$

Из условия минимума $J_{2s}(\alpha)$ следует $\alpha_0 = Z/2$. Подставляя найденное значение α_0 в выражения для энергетического функционала и пробной функции, имеем:

$$E_{2s} = J_{2s}(\alpha_0) = -\frac{Z^2 e^2}{8a_0}; \quad \Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right).$$

Как и в предыдущем примере, мы получили совпадение с точными результатами. $\square$

Пример 2.4. Вычислить вариационным методом энергию второго возбужденного состояния линейного гармонического осциллятора с массой μ и частотой ω . Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(x; \beta, \gamma) = B(1 - \gamma x^2) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right)$, где $\beta > 0$, $\gamma > 0$ — вариационные параметры.

Решение. Волновая функция второго возбужденного состояния осциллятора является четной, а первого — нечетной, т.е. они будут ортогональны при любой параметризации, учитывающей четность. Поэтому мы должны потребовать от пробной функции ортогональности *только* к волновой функции основного состояния, найденной в примере 2.1: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x; \beta, \gamma) \Psi_0(x) dx = 0$. После интегрирования мы получаем дополнительное условие, связывающее параметры β и γ :

$$\gamma = \beta + x_0^{-2},$$

где $x_0^2 = \frac{\hbar}{\mu\omega}$. Пробная функция параметризована таким образом, чтобы при конечных значениях x дважды обратиться в нуль. Вычисление энергетического функционала $J_2(\beta)$ требует многократного применения формулы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^{2n} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi}$$

и является довольно громоздким. Явный вид функционала здесь не приводится. Его минимум достигается при $\beta_0 = x_0^{-2}$. Окончательное решение выглядит следующим образом:

$$E_2 = \frac{5}{2} \hbar\omega; \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{1}{2x_0\sqrt{\pi}}} \left(1 - 2\frac{x^2}{x_0^2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right).$$

□

Задачи для самостоятельного решения.

10. Частица массы μ находится в δ -образной потенциальной яме $U(x) = -V_0\delta(x)$ ($V_0 > 0$). Вариационным методом получить приближенное значение энергии основного состояния. Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right)$ с параметром α .

(Ответ: $E_0 = -\frac{\mu V_0^2}{\pi \hbar^2}$.)

Замечание: Обратить внимание на размерность величины V_0 .)

11. Движение частицы массы μ , находящейся в однородном поле тяготения, ограничено снизу абсолютно упругой горизонтальной пластиной. Вариационным методом получить приближенное значение энергии основного состояния частицы. Пробную функцию выбрать в следующем виде:

а) $\Psi(z, \alpha) = A z \exp(-\alpha z)$; б) $\Psi(z, \alpha) = B z \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha z^2\right)$,

где α — вариационный параметр. Ось Oz направлена вертикально вверх. Ускорение свободного падения g .

(Ответ: а) $E_0 = \left(\frac{243}{32} \hbar^2 \mu g^2\right)^{1/3}$; б) $E_0 = \left(\frac{81}{4\pi} \hbar^2 \mu g^2\right)^{1/3}$.)

12. Одномерный линейный гармонический осциллятор с массой μ и частотой ω находится в основном состоянии. Вариационным методом по-

лучить приближенное значение энергии осциллятора. Пробную функцию выбрать в следующем виде:

$$a) \Psi(x, \alpha) = A/(1 + x^2/\alpha^2); \quad б) \Psi(x, \alpha) = B/(1 + x^2/\alpha^2)^2,$$

где α — вариационный параметр Ритца. Сравнить с точным значением энергии.

(Ответ: а) $E_0 = \hbar\omega/\sqrt{2} \approx 1,414E_0^{(0)}$; б) $E_0 = \frac{\sqrt{7}}{5}\hbar\omega \approx 1,058E_0^{(0)}$, где $E_0^{(0)} = \hbar\omega/2$ — точное значение энергии основного состояния осциллятора.

Указание: Воспользоваться дифференцированием интеграла $\int_{-\infty}^{+\infty} (\beta + z^2)^{-1} dz = \pi/\sqrt{\beta}$ по параметру β .)

Объяснить, почему вариационное значение энергии в случае б) получается более близким к точному по сравнению со случаем а).

13. Одномерный линейный гармонический осциллятор с массой μ и частотой ω находится в первом возбужденном состоянии. Вариационным методом получить приближенное значение энергии осциллятора. Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(x, \alpha) = A x e^{-\alpha|x|}$ с параметром α .

(Ответ: $E_1 = \sqrt{3}\hbar\omega$).

14*. Одномерный линейный гармонический осциллятор с массой μ и частотой ω находится в основном состоянии. Вариационным методом получить приближенное значение энергии осциллятора. Пробную функцию выбрать в виде $\Psi(x, \alpha) = A e^{-\alpha|x|}$, где α — вариационный параметр Ритца.

(Ответ: $E_0 = \hbar\omega/\sqrt{2}$).

Указание: Воспользоваться связью θ -функции Хевисайда с δ -функцией Дирака: $\theta'(x) = \delta(x)$.)

Глава 3

Нестационарная теория возмущений (теория квантовых переходов)

3.1 Возмущение, действующее в течение конечного промежутка времени

Рассмотрим систему, находящуюся в стационарном состоянии $|i\rangle = \Psi_i(\mathbf{r})$ (i — initial, т.е. “начальное” состояние; зависимость от времени не показана). Пусть в момент времени $t = t_0$ включается дополнительное взаимодействие $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$, зависящее в общем случае от времени и действующее в течение *конечного* промежутка времени; в момент $t = \tau$ оно выключается. Во все последующие моменты времени наша система может быть обнаружена и в другом стационарном состоянии $|f\rangle = \Psi_f(\mathbf{r})$ (f — final, т.е. “конечное” состояние). В таком случае говорят, что *система совершила квантовый переход из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$* . Наблюдаемой характеристикой данного перехода является его вероятность.

Поскольку в нашем случае в промежутке времени $t_0 < t < \tau$ гамильтониан явно зависит от времени, задача расчета данной вероятности будет *нестационарной*. Если внешнее воздействие удовлетворяет условию применимости теории возмущений, вероятность перехода может быть вычислена в рамках *нестационарной теории возмущений*. Ограничимся для простоты рассмотрением переходов только между состояниями дискретного спектра. Амплитуда процесса в *первом порядке ТВ* имеет вид:

$$A_{fi} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{\tau} \langle f | \hat{V}(\mathbf{r}, t) | i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt,$$

где $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ — “частота перехода”; E_i и E_f — соответственно энергии начального и конечного состояний. С амплитудой простым образом связана вероятность перехода:

$$W_{fi} = |A_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^{\tau} \langle f | \hat{V}(\mathbf{r}, t) | i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2. \quad (3.1)$$

Если можно считать, что возмущение $\hat{V}$ “включается” в момент времени $t_0 = -\infty$ и исчезает (“выключается”) при $\tau \rightarrow +\infty$ (так называемый адиабатический способ включения взаимодействия), то полная вероятность перехода (3.1) есть

$$W_{fi} = |A_{fi}|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \langle f | \hat{V}(\mathbf{r}, t) | i \rangle e^{i\omega_{fi}t} dt \right|^2. \quad (3.2)$$

Предлагаем самостоятельно убедиться в безразмерном характере величины W_{fi} . Таким образом, для вычисления вероятности перехода необходимо знать энергетическое представление оператора возмущения по базису невозмущенной задачи.

Пример 3.1. *Линейный гармонический осциллятор с массой μ , частотой ω и зарядом e при $t \rightarrow -\infty$ находился в n -м возбужденном состоянии. Данный осциллятор подвергается воздействию внешнего однородного электрического поля, изменяющегося во времени по закону $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-t/|\tau|}$ ($\tau = \text{const}$), и направленному вдоль оси Ox . Найти в первом порядке теории возмущений вероятности обнаружения осциллятора в различных стационарных состояниях при $t \rightarrow +\infty$.*

Решение. Вероятность возбуждения различных стационарных состояний определяется формулой (3.2). Оператор возмущения имеет следующий вид:

$$\hat{V}(x, t) = -ex\mathcal{E}_0 e^{-t/|\tau|},$$

и его матричные элементы пропорциональны матричным элементам оператора координаты в базисе осциллятора. Согласно примеру 2.4 ч. II,

$$\langle m | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \begin{cases} \sqrt{n+1}, & m = n+1; \\ \sqrt{n}, & m = n-1; \\ 0, & m \neq n \pm 1. \end{cases}$$

В нашем случае $|i\rangle \equiv |n\rangle$, $|f\rangle \equiv |m\rangle$. Частота перехода

$$\omega_{fi} = \omega_{mn} = \frac{1}{\hbar} \left\{ \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} = \omega(m - n).$$

Для вероятности возбуждения имеем:

$$W_{fi} = W_{mn} = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{\hbar^2} |x_{mn}|^2 \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{|t|}{\tau} + i\omega_{mn}t} dt \right|^2 =$$

$$= \frac{2e^2 \mathcal{E}_0^2}{\mu \hbar \omega} \cdot \frac{\tau^2}{(\omega^2 \tau^2 + 1)^2} \begin{cases} n+1, & m = n+1; \\ n, & m = n-1; \\ 0, & m \neq n \pm 1. \end{cases}$$

Таким образом, в первом порядке теории возмущений возбуждаются лишь соседние к n -му состояния осциллятора $|n \pm 1\rangle$; при $n = 0$ возбуждается лишь состояние $|1\rangle$. Обратим внимание на то, что для нашего ответа не выполняется условие $\sum_{m=0}^{\infty} W_{mn} = 1$, поскольку не учитывается вклад слагаемых более высоких порядков малости по возмущению. $\square$

Задачи для самостоятельного решения

15. Использовать условие примера 3.1, заменив функцию $\mathcal{E}(t)$ на

а) $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$; б) $\mathcal{E}(t) = \frac{\mathcal{E}_0}{\frac{t^2}{\tau^2} + 1}$.

(Ответ: $W_{fi} = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{2\mu \hbar \omega} I(\omega) \begin{cases} n+1, & m = n+1; \\ n, & m = n-1; \\ 0, & m \neq n \pm 1, \end{cases}$ где

а) $I(\omega) = \pi \tau^2 e^{-\omega^2 \tau^2 / 2}$; б) $I(\omega) = \pi^2 \tau^2 e^{-\omega \tau}$.)

16. Плоский ротатор с моментом инерции I и электрическим дипольным моментом d в момент времени $t_0 \rightarrow -\infty$ находился в состоянии с $\hat{L}_z = m\hbar$ ($m \neq 0$). Данный ротатор подвергается воздействию внешнего однородного электрического поля, направленного вдоль оси Ox в плоскости вращения, изменяющегося во времени по закону, указанному в предыдущей задаче.

(Ответ: $W_{fi} = \frac{\mathcal{E}_0^2 d^2}{4\hbar^2} \delta_{m', m \pm 1} I(\omega)$, где $I(\omega)$ определено в предыдущем примере.)

3.2 Периодическое возмущение и спонтанное электромагнитное излучение

Важные случаи представляют возмущения, которые имеют постоянные значения между моментами включения и выключения или зависят от времени периодически с частотой ω (например, монохроматическая электромагнитная волна). В этих случаях, если время действия возмущения достаточно велико по сравнению с характерными внутренними временами системы ($\sim \hbar/E_n$), существует постоянная во времени наблюдаемая величина, называемая скоростью перехода. Она показывает число переходов, совершающихся в системе в единицу времени, и может принимать произвольные неотрицательные значения.

Для возмущений, имеющих вид

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = V_{\pm}(\mathbf{r})e^{\pm i\omega t}, \quad (3.3)$$

скорость перехода из состояния $|i\rangle$ в $|f\rangle$

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V}_{\pm} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega) \quad (3.4)$$

(“золотое” правило Ферми). Согласно (3.4), переходы могут осуществляться лишь в те состояния, энергия которых отличается от E_i на величину $\hbar\omega$. Таким образом, при наличии возмущения (3.3) система может либо принимать извне, либо отдавать энергию порциями $\hbar\omega$.

При взаимодействии заряженной системы с монохроматической электромагнитной волной может поглощаться (или *вынужденно* излучаться) квант электромагнитной энергии — фотон. Скорость перехода в этом случае также определяется из (3.3). *Спонтанное* излучение происходит при $E_f > E_i$ в результате взаимодействия с флуктуациями вакуума. Полная проинтегрированная по E_f скорость спонтанного перехода с частотой ω_{fi} в дипольном приближении вычисляется по формуле

$$W_{fi}^{(\text{Sp})} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{if}^3}{\hbar c^3} \left| \langle f | \hat{\mathbf{d}} | i \rangle \right|^2, \quad (3.5)$$

где $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента системы, совершающей квантовый переход (для электрона в атоме $\hat{\mathbf{d}} = -e\mathbf{r}$). Рекомендуем самостоятельно проверить размерность (3.5).

Пример 3.2. Найти вероятность в единицу времени спонтанного излучения фотона водородоподобным ионом с зарядом Z , возбужденным в $2p$ -состояние.

Решение. Полная вероятность спонтанного излучения не может зависеть от проекции орбитального момента на выделенное направление (т.е. от ориентации излучающей системы). Поэтому для определенности предположим, что в начальном состоянии $L_z = 0$, так что волновая функция начального состояния имеет вид

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \Psi_{210}(r, \theta, \varphi) = \frac{r}{2\sqrt{6}a^5} e^{-\frac{r}{2a}} Y_{10}(\theta, \varphi), \quad (3.6)$$

где $a = a_0/Z$. Выпишем также явный вид волновой функции основного $1s$ -состояния, в которое осуществляется переход:

$$\Psi_f(\mathbf{r}) = \Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a^3} e^{-r/a}. \quad (3.7)$$

Для определения вероятности спонтанного излучения в дипольном приближении необходимо вычислить матричный элемент оператора дипольного момента $\hat{\mathbf{d}} = -e\mathbf{r}$ между начальным и конечным состояниями иона. В сферической системе координат

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi). \quad (3.8)$$

Волновые функции Ψ_i и Ψ_f не зависят от φ , поэтому интегрирование по φ обращает матричные элементы $\langle f | x | i \rangle$ и $\langle f | y | i \rangle$ в нуль, а $\langle f | z | i \rangle = \int \Psi_f^* z \Psi_i d^3r \neq 0$. Подставляя под знак интеграла выражения (3.6)–(3.8) и учитывая нормированность сферической функции Y_{10} , получаем

$$\langle f | z | i \rangle = \frac{1}{3\sqrt{2}a^4} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a}} dr = \left(\frac{2}{3}\right)^5 4\sqrt{2}a.$$

Полная вероятность спонтанного излучения в единицу времени (3.5) представляется в виде

$$W_{fi}^{(\text{Sp})} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{if}^3 e^2}{\hbar c^3} |\langle f | z | i \rangle|^2 = \frac{128}{3} \frac{\omega_{if}^3 e^2 a^2}{\hbar c^3} \left(\frac{2}{3}\right)^{10}. \quad (3.9)$$

Подставляя в (3.9) явное выражение для частоты $2p - 1s$ -перехода

$$\omega_{if} = (E_1 - E_2)/\hbar = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{4}\right) \frac{Z^2 e^2}{a_0 \hbar} = \frac{3Z^2 e^2}{8a_0 \hbar},$$

получаем окончательное выражение для вероятности спонтанного излучения:

$$W_{fi}^{(\text{Sp})} = (Z\alpha_e)^4 \left(\frac{2}{3}\right)^8 \frac{c}{a_0}. \quad (3.10)$$

Для атома водорода ($Z = 1$) имеем следующее численное значение: $W_{fi}^{(\text{Sp})} \approx 0.63 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Соответственно, для времени жизни $2p$ -состояния $\tau = 1/W_{fi}^{(\text{Sp})}$ получаем $\tau = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. $\square$

Задачи для самостоятельного решения

17. Определить в дипольном приближении вероятность спонтанного излучения фотона в единицу времени пространственным ротатором, находящимся в первом возбужденном состоянии. Ротатор имеет момент инерции I и дипольный момент d .

(Ответ: $W_{p \rightarrow s}^{(\text{Sp})} = \frac{4}{9} \frac{\hbar^2 d^2}{I^3 c^3}$.)

Указание: $\hat{\mathbf{d}} = \mathbf{n}d$, где $\mathbf{n}$ — орт в направлении, задаваемом углами (θ, φ) в сферической системе координат.)

18*. Определить в дипольном приближении вероятность спонтанного излучения фотона в единицу времени сферическим осциллятором, находящимся в первом возбужденном состоянии. Осциллятор имеет массу μ , частоту ω и заряд e .

(Ответ: $W_{p \rightarrow s}^{(\text{Sp})} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{\mu c^3}$.)

Глава 4

Нерелятивистская теория спина электрона

Опыты Штерна и Герлаха показывают, что электрон, находящийся в s -состоянии, обладает магнитным моментом с проекцией $\pm \frac{e\hbar}{2\mu_e c}$. Данный факт невозможно объяснить в рамках классической механики (см. задачу 19). Согласно результатам экспериментов Эйнштейна – де Хааза, проекция “собственного” механического момента также может принимать только два значения: $\pm \frac{\hbar}{2}$. Поэтому спиновое гироманнитное отношение вдвое больше орбитального! Наконец, спиновые эффекты не имеют классического аналога, так как исчезают при $\hbar \rightarrow 0$.

Таким образом, электрону присущ “собственный” механический момент, не связанный с орбитальным движением и именуемый *спиновым* моментом или просто *спином* (от англ. spin — веретено). Он обладает всеми известными свойствами механического момента: его оператор — псевдовектор, компоненты которого удовлетворяют тем же коммутационным соотношениям, т.е.

$$[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{s}_k, \quad (4.1)$$

$\hat{s}_j$ являются линейными эрмитовыми операторами.

Спиновому моменту, однако, присущ ряд свойств, отличающих его от орбитального момента. Прежде всего его проекция может принимать *только два значения*: $\pm \frac{1}{2}\hbar$, т.е. равняться *полуцелому* числу $\hbar$ (напомним, что наблюдаемая проекция орбитального момента всегда принимает значения, равные целому числу $\hbar$). Но тогда *для квантовомеханического рассмотрения спина нельзя использовать координатное представление!* Действительно, если воспользоваться аналогией с орбитальным моментом, то в координатном представлении собственная функция оператора $\hat{s}_z$ должна иметь вид: $\Psi_{\pm \frac{1}{2}}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm \frac{1}{2}i\varphi}$. Тогда получим: $\Psi_{\pm \frac{1}{2}}(\varphi + 2\pi) = -\Psi_{\pm \frac{1}{2}}(\varphi)$, т.е. функция *неоднозначна!*

Из этих соображений вводится *матричное представление* для описания спиновых состояний микрочастиц. Число наблюдаемых значений s_z равно двум и поэтому в качестве спиновых операторов можно использо-

вать комплексные матрицы размерности 2×2 . В этом случае волновыми функциями будут двухкомпонентные столбцы комплексных чисел — *спиноры*¹. Аргумент у таких функций *дискретен*. Им является номер элемента в спиноре. В дальнейшем там, где это не вносит недоразумений, аргумент спиновой функции мы будем опускать. Стандартные условия, налагаемые на спиноры, сводятся к требованию однозначности и ограниченности их элементов. Формально спиноры в алгебраических выкладках можно рассматривать как матрицы размерности 2×1 . В бра-векторе спинор заменяется эрмитово-сопряженной конструкцией, т.е. превращается в *строку из двух комплексно-сопряженных элементов*.

Пример 4.1. Нормировать спиноры: а) $\chi = A \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ (кроме $a = b = 0$); б)

$$\chi = A \begin{pmatrix} 3 \\ 4i \end{pmatrix}.$$

Решение. а) Нормируем спинор на единицу условием:

$$\langle \chi | \chi \rangle = \chi^\dagger \chi = A \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = A(a^*a + b^*b) = A(|a|^2 + |b|^2) = 1.$$

Отсюда $A = \frac{1}{\sqrt{|a|^2 + |b|^2}}$ (выбрали действительное положительное число).

б) Пользуясь результатом предыдущего пункта задачи, получаем $A = \frac{1}{5}$. □

Оператор спина удобно представить в виде

$$\hat{s} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad (4.2)$$

где $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ — так называемые матрицы Паули. Для них, согласно (4.1) и (4.2), выполняются коммутационные соотношения:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k. \quad (4.3)$$

Поскольку оператор спина эрмитов, матрицы Паули также эрмитовы:

$$\hat{\sigma}_k^\dagger = \hat{\sigma}_k. \quad (4.4)$$

¹Их нельзя отождествлять с физическими векторами, потому что возникают проблемы с введением операции инверсии.

Пример 4.2. Получить явный вид матриц Паули².

Решение. Свойство эрмитовости (4.4) позволяет параметризовать матрицы Паули следующим образом:

$$\hat{\sigma}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} P & Se^{i\delta} \\ Se^{-i\delta} & Q \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Здесь P, Q, S, δ — подлежащие определению *вещественные* параметры, причем $S > 0$.

Из курса линейной алгебры известно, что любую эрмитову матрицу с помощью надлежащего унитарного преобразования можно привести к диагональному виду. Поэтому для упрощения дальнейших расчетов потребуем, чтобы одна из матриц, например, $\hat{\sigma}_z$, была диагональной. Остальные матрицы будут *недиагональными*, так как в противном случае они бы коммутировали, вступая в противоречие с (4.3).

Таким образом, с учетом выражения (4.5) и сделанных замечаний мы будем искать матрицы Паули в виде

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} X_1 & Xe^{i\delta_x} \\ Xe^{-i\delta_x} & X_2 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} Y_1 & Ye^{-i\delta_y} \\ Ye^{i\delta_y} & Y_2 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} Z_1 & 0 \\ 0 & Z_2 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

На параметры в (4.6) налагаются дополнительные условия:

$$(X_{1,2}, Y_{1,2}, Z_{1,2}, X, Y, \delta_{x,y}) = \text{Re}(X_{1,2}, Y_{1,2}, Z_{1,2}, X, Y, \delta_{x,y}); \quad (4.7)$$

$$X > 0, \quad Y > 0; \quad (4.8)$$

$$\hat{\sigma}_z \neq 0. \quad (4.9)$$

Будем искать параметры (4.6), используя коммутационные соотношения (4.3), а также учитывая условия (4.6) — (4.9). Соотношения (4.3) дают 12 уравнений, из которых независимыми являются только 9 вследствие антиэрмитовости коммутатора эрмитовых матриц. Число независимых параметров в (4.6) равно 10, и один из них может быть выбран произвольно. Поэтому мы положим $\delta_x = 0$.

Рассмотрим коммутатор

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.6) в (4.10) и перемножая матрицы по правилам линейной алгебры, получаем 4 уравнения:

$$\begin{aligned} XY \sin \delta_y &= Z_1, \\ XY \sin \delta_y &= -Z_2; \end{aligned} \quad (4.11)$$

² Данный пример является дополнительным для изучения.

$$\begin{aligned} Y e^{i\delta_y} (X_1 - X_2) &= X(Y_1 - Y_2), \\ Y e^{-i\delta_y} (X_1 - X_2) &= X(Y_1 - Y_2) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Из (4.11) с учетом условий (4.8), (4.9) имеем:

$$Z_1 = -Z_2 = Z \neq 0. \quad (4.13)$$

Преобразуя систему (4.12) по формуле Эйлера, мы приходим к уравнениям:

$$Y(X_1 - X_2) \sin \delta_y = 0; \quad Y(X_1 - X_2) \cos \delta_y = 2X(Y_1 - Y_2). \quad (4.14)$$

Матрица $\hat{\sigma}_y$ не может быть вещественной (это нарушит коммутационные соотношения (4.3)), поэтому из (4.14) следует, что

$$X_1 = X_2 = \tilde{X}; \quad Y_1 = Y_2 = \tilde{Y}. \quad (4.15)$$

Более подробной информации о параметрах матриц Паули (4.6) из соотношения (4.10) извлечь нельзя. Необходимо теперь использовать все оставшиеся коммутационные соотношения из (4.3).

Рассмотрим теперь коммутатор

$$[\hat{\sigma}_z, \hat{\sigma}_x] = 2i\sigma_y. \quad (4.16)$$

Подстановка (4.6) в (4.16) с учетом (4.13) и (4.15) дает

$$\tilde{X} = 0; \quad (4.17)$$

$$YZ = -iX e^{i\delta_y} = iX e^{-i\delta_y}. \quad (4.18)$$

Ненулевые значения X , Y и Z (свойства (4.8), (4.9)), а также вещественный диапазон параметров (4.7) приводят к необходимости положить в (4.18).

$$\delta_y = \frac{\pi}{2} \quad (4.19)$$

(взято наименьшее неотрицательное значение).

Воспользуемся, наконец, коммутатором

$$[\hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z] = 2i\sigma_x. \quad (4.20)$$

Подставляя (4.6) в (4.20) и учитывая (4.13), (4.15), (4.17) и (4.19), получаем

$$\tilde{Y} = 0;$$

$$XZ = Y. \quad (4.21)$$

Оставшиеся пока не определенными значения X, Y, Z находим из (4.11), (4.18) и (4.21) подстановкой в них уже найденных параметров. К сожалению, получающаяся при это система

$$XY = Z; \quad YZ = X; \quad ZX = Y$$

однозначно не решается. Если же дополнительно потребовать выполнения условия $Z > 0$ (это соответствует $Z_1 > Z_2$ в (4.6) и (4.13)), то *единственным ненулевым* ее решением будет $X = Y = Z = 1$.

Таким образом, мы нашли явный вид всех матриц Паули. $\square$

Приведем теперь явный вид матриц Паули в представлении с диагональной $\hat{\sigma}_z$ (σ_z -представление):

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Напомним еще раз о том, что матрицы Паули определены неоднозначно. Используя произвольную *унитарную* матрицу $\hat{U}$ размерности 2×2 , можно из (4.22) получить другое представление матриц Паули $\hat{\sigma}' = \hat{U}\hat{\sigma}\hat{U}^{-1}$, которые также удовлетворяют свойству (4.4) и являются самосопряженными. Заметим, что произвольная ненулевая комплексная матрица 2×2 может быть однозначно разложена по “базису”, состоящему из единичной матрицы и трех матриц Паули.

Пример 4.3. *Найти наблюдаемые значения $s_{x,y,z}$ и соответствующие им спинные состояния.*

Решение. Воспользуемся явным видом спинных операторов (см. (4.2), (4.22)).

a) Рассмотрим s_z . Запишем уравнение для собственных функций и собственных значений:

$$\hat{s}_z \chi = s_z \chi.$$

В явном виде это уравнение преобразуется в систему двух линейных алгебраических уравнений относительно комплексных чисел a и b , из которых составляется спинор $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2} a &= s_z a; \\ -\frac{\hbar}{2} b &= s_z b, \end{aligned} \quad (4.23)$$

или в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} - s_z & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} - s_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Как известно из курса линейной алгебры, данная система будет иметь нетривиальное решение лишь в том случае, если потребовать равенство нулю детерминанта матрицы в (4.24) (*почему нас интересуют только нетривиальные решения?*):

$$s_z^2 - \frac{\hbar^2}{4} = 0. \quad (4.25)$$

Данное условие выполняется при таких значениях s_z , которые являются корнями характеристического уравнения (4.25). Их два: $s_z^{(\pm)} = \pm \frac{\hbar}{2}$. Данный факт подтверждается экспериментально.

Собственные спиноры, соответствующие каждому из собственных значений $\hat{s}_z$, можно найти непосредственной подстановкой в систему (4.23):

для $s_z^{(+)} = \frac{\hbar}{2}$ $\frac{\hbar}{2} a = \frac{\hbar}{2} a$; $-\frac{\hbar}{2} b = \frac{\hbar}{2} b$, откуда $a \neq 0$ (выбирается произвольно), $b = 0$;

для $s_z^{(-)} = -\frac{\hbar}{2}$ $\frac{\hbar}{2} a = -\frac{\hbar}{2} a$; $-\frac{\hbar}{2} b = -\frac{\hbar}{2} b$, откуда $b \neq 0$ (выбирается произвольно), $a = 0$.

Таким образом, $\chi_+ = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_- = b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Произвольные пока нормировочные константы a и b находятся из условия нормировки спиноров на единицу $\chi^\dagger \chi = 1$. Окончательный ответ:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

Эрмитовость оператора $\hat{s}_z$ влечет ортогональность собственных функций. Проверим данное утверждение, используя явный вид спиноров (4.26):

$$\chi_+^\dagger \chi_- = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 = 0.$$

Условие полноты спиноров (4.26) сводится к тому, чтобы матрица $\sum_{p=+,-} \chi_p \chi_p^\dagger$ (ее размерность 2×2 — *обратить внимание на место для знака $\dagger$!*) была единичной. Для наших спиноров условие полноты выполняется:

$$\chi_+ \chi_+^\dagger + \chi_- \chi_-^\dagger = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0) + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \ 1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I,$$

и $\chi_{\pm}$ образуют базис в пространстве 2-компонентных спиноров.

Таким образом, задача формально сводится к диагонализации соответствующей матрицы Паули.

б) Рассмотрим теперь оператор $\hat{s}_y$. Для него несколько изменим ход решения. Диагонализуем матрицу $\hat{\sigma}_y$, решая характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} -\sigma_y & -i \\ i & -\sigma_y \end{vmatrix} = 0,$$

относительно σ_y . Получаем два корня: $\sigma_y^{(\pm)} = \pm 1$ — собственные значения матрицы $\hat{\sigma}_y$.

Для нахождения χ_+ решаем систему: $-ib = a; \quad ia = b$.

Более определенно о решении сказать нельзя ничего, и мы получаем $\chi_+ = a \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$, где $a \neq 0$.

Для нахождения χ_- решаем систему $ib = a; \quad ia = -b$ и получаем $\chi_- = a \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$.

После нормировки имеем: $\chi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$.

Проверим ортогональность χ_+ и χ_- :

$$\chi_+^{\dagger} \chi_- = \frac{1}{2} (1 \quad -i) \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = 1^2 + i^2 = 0.$$

Убедимся в полноте:

$$\chi_+ \chi_+^{\dagger} + \chi_- \chi_-^{\dagger} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} (1 \quad -i) + \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} (1 \quad i) \right\} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = I.$$

Теперь собственные значения $\hat{s}_y$ можем найти, пользуясь (4.2): $s_y^{(\pm)} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y^{(\pm)} = \pm \frac{\hbar}{2}$, т.е. наблюдаемые значения s_y — те же, что и у s_z .

Предлагаем самостоятельно рассмотреть оператор s_x . □

Решая этот пример, мы смогли убедиться в том, что собственные значения проекции спина на выделенное направление не зависят от выбора представления. Соответствующие им спиноры, наоборот, определяются представлением; они имеют особенно простой вид в том представлении, которое диагонализует оператор проекции спина: $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Еще одно отличие спина от орбитального момента состоит в том, что спектр квадрата проекции состоит лишь из одного значения $\frac{\hbar^2}{4}$, поэтому

$$\begin{aligned}\hat{s}_i^2 &= \frac{1}{4}\hbar^2\hat{1}; & \hat{s}^2 &= \frac{3}{4}\hbar^2\hat{1}; \\ \hat{\sigma}_i^2 &= I; & \hat{\sigma}^2 &= 3I,\end{aligned}\tag{4.27}$$

где I — единичная матрица 2×2 . Часто ее не пишут, подразумевая на соответствующем месте I .

Помимо коммутаторов, простой вид имеют также и *антикоммутаторы*, составленные из спиновых операторов. Приведем эти соотношения для матриц Паули:

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} = \hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i = 2\delta_{ij}\hat{1}.\tag{4.28}$$

Электроны в состояниях с определенным значением проекции спина на выделенное направление принято называть *поляризованными* в этом направлении.

Пример 4.4. *Электрон поляризован в направлении, задаваемом осью Oz . Найти наблюдаемые значения и вероятности их обнаружения для проекции спина на ось Oz' , составляющую с осью Oz угол θ .*

Решение. Эта задача решается без использования спинowego формализма. Достаточно лишь знать наблюдаемые свойства спина.

По условию, среднее значение проекции s_z совпадает с наблюдаемым и равняется $\frac{\hbar}{2}$. Очевидно, что

$$\langle s_{z'} \rangle = \langle s_z \rangle \cos \theta = \frac{\hbar}{2} \cos \theta.\tag{4.29}$$

Поскольку ось Oz' не совпадает с Oz , проекция спина на нее уже *не будет* иметь определенного значения. Согласно общим свойствам спина, его проекция на любое направление может принимать только два значения: $s_{z'}^{(\pm)} = \pm \frac{\hbar}{2}$ (это ответ на первый вопрос задачи). Пусть в нашем случае вероятность обнаружения электрона с поляризацией вдоль оси Oz' равна w_+ , а вероятность поляризации электрона в противоположном направлении — w_- . Пользуясь теоремой о математическом ожидании, мы получим еще одно выражение, помимо (4.29):

$$\langle s_{z'} \rangle = w_+ s_{z'}^{(+)} + w_- s_{z'}^{(-)} = \frac{\hbar}{2} (w_+ - w_-).\tag{4.30}$$

Приравнивая (4.29) и (4.30), мы получаем первое уравнение для искомых вероятностей w_{pm} :

$$w_+ - w_- = \cos \theta. \quad (4.31)$$

Второе уравнение следует из общего свойства вероятностей:

$$w_+ + w_- = 1. \quad (4.32)$$

Совместное решение уравнений (4.31) и (4.32) дает ответ и на второй вопрос задачи:

$$w_+ = \frac{1 + \cos \theta}{2} = \cos^2 \frac{\theta}{2}; \quad w_- = \frac{1 - \cos \theta}{2} = \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Предлагаем самостоятельно проанализировать ответ при различных значениях угла θ . Рассмотреть, в частности, случаи $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$. $\square$

Задачи для самостоятельного решения

19. Будем предполагать, что электрон представляет собой равномерно заряженный шарик с радиусом, равным классическому радиусу электрона (заряд и массу электрона считать известными). Какова экваториальная скорость точек электрона, если допустить, что спиновый магнитный момент создается простым вращением электрона вокруг своей “оси”?

(Ответ: 342.5с.)

20. Пользуясь явным видом матриц Паули (4.22), проверить свойства (4.10), (4.27) и (4.28).

21. Постулируя (4.10) и зная свойства спектра $\hat{s}_z$ и $\hat{s}^2$, доказать (4.28), не используя явный вид матриц Паули.

(Указание: воспользоваться свойством (4.27).)

22. Исходя из (4.10) и (4.28), доказать тождество:

$$\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j = \delta_{ij} \hat{1} + i \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k.$$

23. Доказать, что $\hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_k = i \sum_k \hat{\sigma}_k$.

24. Доказать тождество, важное в релятивистской теории спина:

$$(\hat{\sigma} \hat{a})(\hat{\sigma} \hat{b}) = (\hat{a} \hat{b}) + i \hat{\sigma} [\hat{a} \times \hat{b}]$$

($\hat{\mathbf{a}}$ и $\hat{\mathbf{b}}$ — произвольные векторные операторы, не действующие на спинорные переменные).

(Указание: Воспользоваться результатом предыдущей задачи.)

25. Атом водорода помещен во внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$. Для электрона найти $\frac{d\hat{s}_x}{dt}$ и $\frac{d\hat{s}_y}{dt}$ (ось Oz направлена вдоль $\mathbf{B}$).

(Ответ: $\frac{d\hat{s}_x}{dt} = \frac{i|e|\hbar}{\hbar\mu} B_z \hat{s}_y$; $\frac{d\hat{s}_y}{dt} = -\frac{i|e|\hbar}{\hbar\mu} B_z \hat{s}_x$.)

Указание: Записать гамильтониан электрона в поле неподвижного кулоновского центра в присутствии внешнего магнитного поля.)

26. Указать вид оператора спина $\hat{s}_n$ на произвольное направление, определяемое единичным вектором $\mathbf{n}$.

(Ответ: $\hat{s}_n = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} \\ \sin \theta \cdot e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$; углы (θ, φ) определяют направление вектора $\mathbf{n}$.)

27. Найти собственные значения оператора $\hat{F} = a + \mathbf{b}\hat{\sigma}$ (a — число, $\mathbf{b}$ — числовой вектор).

(Ответ: $F_{1,2} = a \pm b$.)

28. Упростить выражение $(\mathbf{a}\hat{\sigma})^n$, где $\mathbf{a}$ — числовой вектор, n — целое неотрицательное число.

(Ответ: a^n — для четных n , $a^{n-1}(\mathbf{a}\hat{\sigma})$ — для нечетных n .)

29*. Найти явное выражение оператора вида $\hat{F} = F(a + \mathbf{b}\hat{\sigma})$, где $F(x)$ — произвольная функция переменной x , $a = \text{const}$, $\mathbf{b}$ — числовой вектор. Рассмотреть, в частности, оператор $\hat{F} = \exp(i\mathbf{b}\hat{\sigma})$.

(Ответ:

$$\hat{F} = \frac{F(a+b) + F(a-b)}{2} + \frac{F(a+b) - F(a-b)}{2b} \mathbf{b}\hat{\sigma};$$

$$\exp(i\mathbf{b}\hat{\sigma}) = \cos b + i \sin b \left(\hat{\sigma} \frac{\mathbf{b}}{b} \right).$$

Глава 5

Теория атома гелия

В данной главе под атомом гелия будет подразумеваться ион с двумя электронами. Таким объектом является как собственно атом гелия, так и ионы H^- , Li^+ , Be^{++} , B^{+++} , C^{4+} и т.д.

Для простоты будем рассматривать движение двух электронов в поле неподвижного кулоновского центра с зарядом Ze в пренебрежении спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействием электронов. Гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)} + \hat{V}_{12}, \quad (5.1)$$

где

$$\hat{H}_i^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \quad (5.2)$$

— гамильтониан i -го *изолированного* электрона с массой μ в кулоновском поле (водородный гамильтониан),

$$\hat{V}_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

— оператор кулоновского взаимодействия электронов (знак “плюс” отражает *отталкивающий* характер взаимодействия).

Точное решение стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом (5.1) невозможно, поскольку переменные $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ в операторе $\hat{V}_{12}$ не разделяются, и на практике обычно используются некоторые приближения.

Наиболее общим допущением является представление двухэлектронной волновой функции в виде произведения одноэлектронных функций, меняющего знак при одновременной перестановке координатных и спиновых переменных в соответствии с принципом Паули.

Таким образом, в нерелятивистской постановке задачи двухэлектронную функцию можно представить в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_1, 1; \mathbf{r}_2, 2) = \chi^{(\mp)}(1, 2) \Phi^{(\pm)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.3)$$

$\chi^{(\mp)}(1, 2)$ — спиновая волновая функция, зависящая от переменных “1” и “2”, $\Phi^{(\pm)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — координатная волновая функция переменных $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Знаки “ $\pm$ ” в формуле (5.3) соответствуют симметричной (антисимметричной) функции относительно перестановке переменных и выбираются согласованно.

Антисимметричная спиновая функция соответствует двухэлектронному состоянию с полным спином $S = 0$ (так называемое синглетное спиновое состояние — с *антипараллельными спинами* электронов) и выражается через одночастичные спиновые функции $\chi_{\pm}$ (они задают состояния *одного* электрона с $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$) следующим образом:

$$\chi^{(-)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) - \chi_{+}(2)\chi_{-}(1)]. \quad (5.4)$$

Симметричные спиновые функции задают двухэлектронные состояния с полным спином $S = 1$ (триплетное спиновое состояние — с *параллельными спинами*) и тремя различными проекциями на выделенное направление $S_z = 0, \pm \hbar$:

$$\chi^{(+)}(1, 2) = \begin{cases} [\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{+}(2)\chi_{-}(1)]/\sqrt{2}, & S_z = 0, \\ \chi_{\pm}(1)\chi_{\pm}(2), & S_z = \pm \hbar. \end{cases} \quad (5.5)$$

Координатная двухэлектронная волновая функция $\Phi^{(\pm)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в самом общем случае строится из ортонормированных одноэлектронных функций $\Psi_{1,2}(\mathbf{r})$ аналогично спиновой:

$$\Phi^{(\pm)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_1(\mathbf{r}_2)\Psi_2(\mathbf{r}_1)]. \quad (5.6)$$

Множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ в формулах (5.4)–(5.6) введен для сохранения нормировки (*проверить самостоятельно!*). Индексы 1 и 2 идентифицируют одночастичные состояния электронов. На их месте могут стоять пары квантовых чисел: главного и орбитального. Поэтому для обозначения электронных конфигураций атома гелия можно использовать наборы водородных спектроскопических символов: $(1s)^2$, $1s2s$, $1s2p$ и др. Заметим также, что одноэлектронные функции *не обязаны* в точности совпадать с водородными. Они должны лишь верно отражать угловую зависимость и нужное количество раз обращаться в нуль.

Таким образом, после сделанных допущений задача сводится к нахождению одноэлектронных координатных волновых функций, с которыми затем вычисляется энергия атома гелия. При решении данной задачи в дальнейшем мы используем уже известные нам приближенные методы.

Поскольку операторы $\hat{H}_i^{(0)}$ и $\hat{V}_{12}$ не действуют на спинные переменные, при вычислении их матричных элементов в состояниях (5.3) спинные волновые функции будут опущены, т.е. вместо (5.3) будут фигурировать (5.6) (спин-орбитальным взаимодействием пренебрегается).

5.1 Теория основного состояния атома гелия

Отметим вначале, что координатная волновая функция основного состояния обязана быть симметричной относительно перестановки $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, т.к. в противном случае на *конечном* расстоянии от силового центра $\Phi^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \equiv 0$. Поэтому полный спин основного состояния, согласно (5.3), (5.4), будет нулевым.

Одноэлектронные координатные функции основного состояния атома гелия в силу высокой симметрии основного состояния естественно выбрать одинаковыми и наиболее простыми, т.е. ограничиться s -состояниями, а радиальные функции выбрать так, чтобы они не обращались в нуль на конечных расстояниях. Другими словами, *основное состояние атома гелия будет иметь конфигурацию $(1s)^2$* . Данный выбор можно осуществить различными способами. Рассмотрим некоторые из них.

Пример 5.1. *Вычислить энергию основного состояния атома гелия с зарядом ядра Ze , рассматривая межэлектронное взаимодействие $\hat{V}_{12}$ в качестве возмущения. Найти первый потенциал ионизации атома гелия в основном состоянии.*

Решение. В качестве невозмущенных функций в нашем случае естественно выбрать собственные функции оператора $\hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_2^{(0)}$. Легко показать, что они будут составлены из произведений водородных функций — собственных функций оператора (5.2). Для $(1s)^2$ -состояния

$$\Psi_{(1s)^2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{1s}^{(0)}(\mathbf{r}_1)\Psi_{1s}^{(0)}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}. \quad (5.7)$$

Функция (5.7) нормирована на единицу.

Очевидно, что невозмущенное значение энергии равно удвоенной энергии $1s$ -состояния атома водорода:

$$E_{(1s)^2}^{(0)} = 2E_{1s} = -Z^2 E_a, \quad (5.8)$$

где $E_a = e^2/a_0$ — атомная единица энергии.

Поправка первого порядка к энергии, как следует из (1.5), равняется среднему значению энергии межэлектронного взаимодействия $\hat{V}_{12}$ в состоянии (5.7):

$$\Delta E_{(1s)^2} = \iint \Psi_{(1s)^2}^{(0)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{V}_{12} \Psi_{(1s)^2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2,$$

или после подстановки явного вида функции $\Psi_{(1s)^2}^{(0)}$ и оператора $\hat{V}_{12}$

$$\Delta E_{(1s)^2} = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \iint |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (5.9)$$

Интеграл в выражении (5.9) удобно вычислять с использованием известного разложения:

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} Y_{LM}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{LM}(\theta_2, \varphi_2), \quad (5.10)$$

где $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$, позволяющего достаточно просто провести интегрирование по углам. Подставляя (5.10) в (5.9) и искусственно вводя в подынтегральную функцию множитель

$$4\pi Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}^*(\theta_2, \varphi_2) \equiv 1,$$

получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E_{(1s)^2} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{LM} \frac{1}{2L+1} \iint \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \times \\ &\times \underbrace{\int Y_{LM}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{00}(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1}_{\delta_{L0}\delta_{M0}} \underbrace{\int Y_{00}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{LM}(\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2}_{\delta_{L0}\delta_{M0}} = \\ &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} \frac{1}{r_{>}} e^{-\frac{2Z}{a_0}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (5.11) \end{aligned}$$

При интегрировании в (5.11) по углам мы воспользовались свойством ортогональности сферических функций. Для вычисления радиального интеграла в (5.11) сделаем замену переменных $t_{1,2} = \frac{2Z}{a_0} r_{1,2}$, после чего выражение для поправки к энергии примет вид

$$\Delta E_{(1s)^2} = \frac{1}{2} Z E_a \iint_0^{\infty} \frac{1}{t_{>}} e^{-(t_1+t_2)} t_1^2 t_2^2 dt_1 dt_2. \quad (5.12)$$

Двойной интеграл в выражении (5.12) сводится к повторным, которые вычисляются по формуле Ньютона–Лейбница (*выполнить самостоятельно!*):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_{t_1}^\infty \frac{1}{t_2} e^{-(t_1+t_2)} t_1^2 t_2^2 dt_1 dt_2 = \\ = \int_0^\infty dt_1 \left\{ t_1 e^{-t_1} \int_0^{t_1} t_2^2 e^{-t_2} dt_2 + t_1^2 e^{-t_1} \int_{t_1}^{+\infty} t_2 e^{-t_2} dt_2 \right\} = \frac{5}{4}. \end{aligned}$$

Таким образом, величина поправки $\Delta E_{(1s)^2} = \frac{5}{8} Z E_a$, т.е. пропорциональна *первой* степени Z , а величина энергии основного состояния

$$E_{(1s)^2} = - \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z \right) E_a, \quad (5.13)$$

т.е. несколько выше “невозмущенного” значения за счет кулоновского отталкивания электронов.

При малых Z условие

$$\Delta E_{(1s)^2} \ll E_{(1s)^2}^{(0)} \quad (5.14)$$

не выполняется, и результат даваемый выражением (5.13), возможно, окажется недостаточно точным. С увеличением Z “невозмущенная” энергия $E_{(1s)^2}^{(0)}$ возрастает квадратично и условие (5.14) начинает выполняться. Следовательно, полученное нами выражение (5.13) будет справедливым при больших значениях Z .

Первый потенциал ионизации равняется разности между энергиями $1s$ -состояния соответствующего водородоподобного иона и $(1s)^2$ -состояния исследуемого гелиеподобного иона:

$$I = E_{1s} - E_{(1s)^2} = \frac{1}{2} \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z \right) E_a. \quad (5.15)$$

□

Пример 5.2. Решить предыдущую задачу вариационным методом. Предположить, что действие кулоновского поля ядра на каждый электрон экранируется полем электрона-партнера, и одночастичное состояние электрона рассматривать как водородное в поле точечного “эффективного” заряда Z^*e . Величину Z^* считать вариационным параметром, подлежащим определению.

Решение. Вид пробной функции будет аналогичен (5.7) с заменой $Z \rightarrow Z^*$:

$$\Psi_{(1s)^2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z^*) = \frac{Z^{*3}}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z^*}{a_0}(r_1+r_2)}. \quad (5.16)$$

Для нахождения энергетического функционала необходимо усреднить оператор (5.1) по функциям (5.16) (они уже нормированы на единицу):

$$J_{(1s)^2}(Z^*) = \langle H_1^{(0)} \rangle + \langle H_2^{(0)} \rangle + \langle V_{12} \rangle,$$

Очевидно, что

$$\langle H_1^{(0)} \rangle = \langle T_1 \rangle - Ze^2 \langle r_1^{-1} \rangle,$$

где $\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2$ (см. (5.2)).

Средние значения $\langle T_1 \rangle$ и $\langle r_1^{-1} \rangle$ можно вычислить без дифференцирования и интегрирования, так как (5.16) является собственной функцией гамильтониана, отличающегося от (5.2) заменой $Z \rightarrow Z^*$. Воспользовавшись теоремой о вириале (*выполнить все вычисления самостоятельно*), получим, что $\langle H_1^{(0)} \rangle = \left(\frac{1}{2} Z^{*2} - ZZ^* \right) E_a$. Поскольку оба электрона эквивалентны (их одночастичные конфигурации одинаковы), то $\langle H_2^{(0)} \rangle = \langle H_1^{(0)} \rangle$.

Значение $\langle V_{12} \rangle$ отличается от $\Delta E_{(1s)^2}$, найденного в предыдущей задаче, заменой $Z \rightarrow Z^*$: $\langle V_{12} \rangle = \frac{5}{8} Z^* E_a$.

Мы получаем следующее выражение для энергетического функционала:

$$J_{(1s)^2}(Z^*) = \left(Z^{*2} - 2ZZ^* + \frac{5}{8} Z^* \right) E_a,$$

которое достигает минимума при $Z^* = Z - \frac{5}{16}$. Несложное вычисление дает вариационное значение энергии основного состояния

$$E_{(1s)^2} = J_{(1s)^2}(Z^*) \Big|_{Z^*=Z-\frac{5}{16}} = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_a,$$

отличающееся от результата (5.13), полученного по теории возмущений, при малых Z . Каждый электрон движется в поле заряда Z^*e , меньшего по сравнению с Ze за счет экранировки. Данный эффект оказывается существенным именно при малых значениях Z .

Обратим внимание на то, что даже при “правильном” значении Z функция (5.16) *не является* собственной функцией гамильтониана (5.1). Но этого и не требует вариационный метод. Просто при $Z^* = Z - \frac{5}{16}$ функция (5.16) будет *наиболее близкой* к точной, аналитический вид которой неизвестен.

Вычислим теперь первый потенциал ионизации:

$$I = \frac{1}{2} \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + \frac{25}{128} \right) E_a. \quad (5.17)$$

От потенциала (5.15), найденного по теории возмущений, он отличается константой $\frac{25}{256} E_a$. При больших Z это различие несущественно. $\square$

Сравним потенциалы ионизации, найденные по формулам (5.15) и (5.17) для основных состояний различных двухэлектронных ионов, с экспериментальными значениями. Данные приведены в таблице.

	Потенциалы ионизации I двух- электронных систем (эВ)			
	He	Li ⁺	Be ⁺⁺	C ⁴⁺
По теории возмущений (5.15)	20,4	71,4	150	338
Вариационным методом (5.17)	23,1	74,0	152	391
Экспериментальное значение	24,5	75,6	153,6	393

Видно, что потенциалы, найденные по теории возмущений для малых Z , заметно отличаются от экспериментальных значений. Действительно, в этом случае потенциальные энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом оказываются сравнимыми, и использование теории возмущений будет, вообще говоря, незаконным. С ростом Z притяжение к ядру увеличивается быстрее по сравнению с отталкиванием электронов, теория возмущений становится более оправданной, и мы получаем энергии, близкие к экспериментальным значениям.

Неплохое согласие результатов, полученных вариационным методом, с экспериментальными данными даже для малых Z можно объяснить тем, что функция (5.16) является одной из лучших не только среди произведений одноэлектронных функций, но и оптимальной среди *двухчастичных* функций, зависящих от координат через сумму $r_1 + r_2$.

Отдельного рассмотрения заслуживает случай основного состояния иона H^- . Полученные нами формулы (5.15) и (5.17) при $Z = 1$ дают отрицательное значение первого потенциала ионизации, т.е. неустойчивость H^- относительно распада $H^- \rightarrow H + e^-$. Но эксперимент поз-

воляет регистрировать данные ионы в течение длительного промежутка времени, значительно превосходящего характерные атомные периоды, подтверждая стабильность нашей системы! Данный парадокс объясняется тем, что использованные нами в предыдущих примерах приближения были слишком грубыми: если в гелиеподобном ионе с $Z > 1$ удалить один электрон, то потенциал получившегося водородоподобного иона будет иметь кулоновскую асимптотику; если же удалить один электрон из оболочки иона H^- , получается атом водорода с короткодействующим потенциалом. Получить стабильную конфигурацию иона H^- можно даже в рамках вариационного метода, используя как минимум *двухпараметрическую* пробную функцию¹.

Рассмотренная нами техника без труда может быть обобщена и на случай возбужденных состояний типа $(nl)^2$ с $n > 1$, которые, однако, нестабильны (Обоснование см. в [6]).

5.2 Теория возбужденного состояния атома гелия

В этом параграфе мы рассмотрим двухэлектронные конфигурации типа $nl n'l'$ для несовпадающих пар $(nl) \neq (n'l')$.

Пример 5.3. *Найти энергию возбужденного $nl n'l'$ -состояния гелиеподобного иона с зарядовым числом ядра Z . Кулоновское взаимодействие электронов рассматривать как возмущение. Двухчастичную волновую функцию выбрать в виде симметризованного должным образом произведения одноэлектронных функций.*

Решение. Будем обозначать состояние (nl) одним индексом “1”, а состояние $(n'l')$ — индексом “2”. Предположим, что первый электрон приведен в одночастичное водородное состояние $\Psi_1(\mathbf{r})$ с энергией $E_1^{(0)}$, а второй — в состояние $\Psi_2(\mathbf{r})$ с энергией $E_2^{(0)}$.

Невозмущенная *двухчастичная* волновая функция может быть построена из одночастичных различными способами в зависимости от спинового состояния. Ниже эти способы рассмотрены отдельно.

а) В синглетном состоянии с *антипараллельными* спинами ($S = 0$, $S_z = 0$) согласно (5.3), (5.4) координатная волновая функция будет *симметричной*. Ее вид дается формулой (5.6) со знаком “плюс”. Рекомендуем самостоятельно показать, что невозмущенное значение энергии гелиеподобного иона

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)}. \quad (5.18)$$

¹Подробнее см. [6]

Поправка первого порядка к энергии вычисляется стандартным методом. Используя (5.6), получаем:

$$\begin{aligned}
\Delta E^{(S=0)} &= \langle nln'l' | \hat{W} | nln'l' \rangle = \\
&= \iint \Phi^{(+)*}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \underbrace{\iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_1) \Psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2}_{A_1} + \right. \\
&\quad + \underbrace{\iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_2) \Psi_2^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2}_{A_2} + \\
&\quad + \underbrace{\iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_1) \Psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_2) \Psi_2(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2}_{A_3} + \\
&\quad \left. + \underbrace{\iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_2) \Psi_2^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_2) \Psi_2(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2}_{A_4} \right\}. \quad (5.19)
\end{aligned}$$

Так как в (5.19) по переменным $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ проводится интегрирование, то эти переменные можно переименовывать. Если в слагаемых A_2 и A_4 осуществить переобозначение $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, то A_1 совпадет с A_4 , а A_2 — с A_3 . Выражение (5.19) для поправки к энергии при этом несколько упростится:

$$\Delta E^{(S=0)} = Q + A,$$

где

$$Q = \iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_1) \Psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 - \quad (5.20)$$

энергия прямого кулоновского взаимодействия (“кулоновская” энергия);

$$A = \iint \Psi_1^*(\mathbf{r}_1) \Psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_1(\mathbf{r}_2) \Psi_2(\mathbf{r}_1) d^3r_1 d^3r_2 - \quad (5.21)$$

энергия обменного кулоновского взаимодействия (“обменная” энергия).

Классическим аналогом Q является энергия кулоновского взаимодействия двух непрерывно распределенных зарядов. Наличие “обменной” компоненты A обусловлено тем, что каждый электрон с *некоторой вероятностью* может находиться как в состоянии “1”, так и в состоянии “2”. “Обменная” энергия по своей природе является тоже кулоновской, хотя классического аналога не имеет. Следует заметить, что разбиение энергии взаимодействия электронов на “прямую” и “обменную” компоненты весьма условно, поскольку они обе входят в выражение для полной энергии атома:

$$E_{nl n' l'}^{(S=0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + Q + A. \quad (5.22)$$

Если оба электрона находятся в одинаковых одночастичных состояниях, как, например, в основном состоянии атома гелия, антисимметризация *не требуется*, и “обменная” энергия исчезает.

Состояние атома гелия с антипараллельными спинами принято называть *парасостоянием* или *парагелием*. Основное состояние является парасостоянием.

б) В триплетном состоянии с *параллельными* спинами ($S = 1$, $S_z = 0, \pm \hbar$), согласно (5.3), (5.4), координатная волновая функция будет *антисимметричной*. Ее вид дается формулой (5.6) со знаком “минус”.

Дальнейшие вычисления аналогичны сделанным выше за тем исключением, что в формуле (5.19) второе и третье слагаемые поменяют знак. В конечном итоге для энергии атома гелия имеем:

$$E_{nl n' l'}^{(S=1)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + Q - A, \quad (5.23)$$

где величины Q и A определены соответственно выражениями (5.20) и (5.21).

Состояния атома гелия с параллельными спинами принято называть *ортосостояниями* или *ортогелием*. Поскольку гамильтониан (5.1) не действует на спиновые переменные, энергетические уровни ортогелия в нерелятивистском приближении трехкратно вырождены по величине S_z . Учет спин-орбитального взаимодействия позволяет снять данное вырождение и увидеть *триплетную* структуру уровней ортогелия. $\square$

Чтобы объяснить различие энергий орто- и парагелия, обратимся к виду функции (5.6). В парасостояниях $\Phi^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \neq 0$, и электроны могут находиться на любом расстоянии друг от друга. В ортосостояниях наоборот $\Phi^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \equiv 0$, т.е. электроны, согласно принципу Паули, не могут

сближаться неограниченно, поскольку их спины параллельны. Такое “отталкивание” наблюдалось бы и в случае электрически нейтральных фермионов! Поэтому во втором случае, когда электроны находятся в среднем дальше друг от друга, энергия их кулоновского отталкивания будет меньше, чем в первом. Эта разность энергий

$$\Delta = E_{nl n' l'}^{(S=0)} - E_{nl n' l'}^{(S=1)} = 2A$$

может быть измерена и является ярким экспериментальным подтверждением действия принципа Паули.

Поскольку операторы электромагнитного взаимодействия не изменяют спиновые состояния, *все электромагнитные переходы (даже спонтанные!) между орто- и парасостояниями запрещены*. Поэтому ортогелий с наименьшей энергией будет существовать достаточно долго, не переходя в основное состояние (парагелий). Такие состояния называются *метастабильными*. Они могут распадаться только в том случае, если происходит столкновение с каким-либо третьим электроном, приводящее к обмену спиновыми состояниями с одним из электронов атома гелия.

В данном параграфе были рассмотрены лишь некоторые методы решения многочастичных задач, основанные на выборе приближенных волновых функций в виде должным образом симметризованных произведений одночастичных функций. Наиболее точным методом поиска одноэлектронных функций является *численный* метод Хартри–Фока, который здесь не рассматривается. Дальнейшее повышение точности требует отказа от выбора одноэлектронных функций и усложнения расчетов.

Задачи для самостоятельного решения

30*. Решить задачу примера 5.1 для состояния $1s2s$. Результаты сравнить с экспериментальными данными (см. [6]).

(Ответ:

$$I_{1s2s}^{(S=0)} = \left(\frac{1}{8} Z^2 - \frac{169}{729} \right) E_a, \quad I_{1s2s}^{(S=1)} = \left(\frac{1}{8} Z^2 - \frac{137}{729} \right) E_a.)$$

31*. Решить предыдущую задачу вариационным методом (см. пример 5.2).

(Ответ:

$$E_{1s2s}^{(S=0)} = -\frac{5}{8} \left(Z - \frac{676}{3645} \right)^2 E_a, \quad E_{1s2s}^{(S=1)} = -\frac{5}{8} \left(Z - \frac{548}{3645} \right)^2 E_a.)$$

Глава 6

Упругие столкновения в борновском приближении

Упругие столкновения — это столкновения, при которых не меняется внутреннее состояние сталкивающихся частиц. Напомним, что в системе центра инерции движение двух частиц с массами m_1 и m_2 , взаимодействующих по закону $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — радиус-векторы частиц), можно рассматривать как движение фиктивной частицы с приведенной массой $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ в поле $V(\mathbf{r})$ неподвижного силового центра. Движение системы как целого является свободным.

Процесс рассеяния частицы массы μ на силовом центре с потенциальной энергией $V(\mathbf{r})$ (мишени) заключается в следующем. Начальной стадией процесса является движение частицы по направлению к мишени на бесконечно большом удалении. Влияние потенциала исчезающе мало, и состоянию налетающей частицы можно приписать определенный импульс $\hbar \mathbf{k}_a$. По мере приближения частицы к силовому центру ее состояние меняется, что приводит к неопределенности в импульсе. Конечной стадией процесса является уход рассеянной частицы на большое расстояние от мишени. Ее движение вновь становится свободным и теперь характеризуется импульсом $\hbar \mathbf{k}_b \neq \hbar \mathbf{k}_a$.

Для исследования рассеяния удобно рассматривать не одну частицу, а их поток. Основная характеристика процесса рассеяния — дифференциальное сечение $d\sigma(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$, которое определяется как отношение потока частиц, рассеянных в заданный элемент телесного угла $d\Omega_b$, к плотности потока падающих частиц. Размерность сечения совпадает с размерностью площади (проверить!).

При *упругом* рассеянии $|\mathbf{k}_a| = |\mathbf{k}_b| = k = \sqrt{2\mu E/\hbar}$, где E — энергия свободного движения частицы. Мы будем рассматривать лишь упругое рассеяние частиц с заданной энергией E . Для расчета сечения необходимо вначале найти волновую функцию частицы из уравнения Шредингера

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\mathbf{r}) = \frac{2\mu V(\mathbf{r})}{\hbar^2} \Psi(\mathbf{r}). \quad (6.1)$$

Инфинитный характер движения требует решения уравнения Шредин-

гера (6.1) в непрерывном спектре. От задачи с дискретным спектром данная задача отличается граничными условиями, которые требуют от волновых функций их *неисчезновения на бесконечности*.

Для простоты ограничимся исследованием *короткодействующего* потенциала, который на бесконечности стремится к нулю быстрее кулоновского. Предположим, что $V(\mathbf{r})$ отлично от нуля только в некоторой ограниченной области пространства $|\mathbf{r}| \leq d$. Эту часть пространства будем называть *областью действия сил*. Вне области действия сил частицы движутся свободно и их состояние, согласно принципу причинности, можно описать суперпозицией *плоской* волны

$$\Phi_a(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_a \mathbf{r}), \quad (6.2)$$

удовлетворяющей волновому уравнению (6.1) без правой части, и *сферической расходящейся* волны:

$$\Psi_a(\mathbf{r}) = \Phi_a(\mathbf{r}) + A(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \gg d. \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) задает *граничные условия* для волновой функции непрерывного спектра. Коэффициент $A(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$ называется *амплитудой рассеяния*. Амплитуда связана с сечением простым соотношением

$$d\sigma(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) = |A(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)|^2 d\Omega_b. \quad (6.4)$$

Таким образом, для расчета сечения необходимо найти амплитуду рассеяния. Общая формула, позволяющая получать амплитуду рассеяния по заданному потенциалу, есть

$$A(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_b | V | \Psi_a \rangle, \quad (6.5)$$

где волновые функции $\Phi_b(\mathbf{r})$ и $\Psi_a(\mathbf{r})$ определяются соответственно выражениями (6.2) и (6.3). Прямое вычисление (6.5) затруднено, так как требует использования неизвестной функции $\Psi_a(\mathbf{r})$ (см. (6.3)), и может быть выполнено точно лишь для ограниченного числа потенциалов. Одним из приближенных методов расчета амплитуды является итерационный метод. В качестве нулевого приближения для функции (6.3) используется $\Phi_a(\mathbf{r})$. С ней вычисляется амплитуда (6.5):

$$A^{(B)}(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle, \quad (6.6)$$

где

$$\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b)\mathbf{r}} d^3r \equiv V(\mathbf{q}); \quad (6.7)$$

$\hbar \mathbf{q} = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b$ — импульс, передаваемый при рассеянии рассеивающему центру. Формула (6.6) дает амплитуду рассеяния *в первом борновском приближении*. Подставляя $A^{(B)}(\mathbf{k}_a, \mathbf{k}_b)$ в (6.3), можно получить уточненную функцию $\Psi_b(\mathbf{r})$ и т.д. Мы ограничимся использованием первого борновского приближения. Оно применимо, если выполняется хотя бы одно из двух условий:

$$|\bar{V}(\mathbf{r})| \ll \frac{\hbar^2}{2\mu d^2}$$

или

$$|\bar{V}(\mathbf{r})| \ll \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} kd,$$

где $\bar{V}(\mathbf{r})$ — характерное значение потенциальной энергии в области действия сил.

Как можно видеть из (6.6), (6.7), для решения задачи в первом борновском приближении необходимо перейти к *импульсному представлению потенциальной энергии*.

Полное сечение получается из дифференциального интегрированием последнего по телесному углу.

Пример 6.1. *Записать выражения для дифференциального и полного сечений упругого рассеяния для случая центрального поля.*

Решение. В центральном поле задача расчета сечения становится аксиально-симметричной относительно оси Oz , проходящей через силовой центр в направлении, задаваемом вектором $\mathbf{k}_a$. В сферической системе координат сечение не зависит от угла φ_b , и определяется лишь углом рассеяния θ_b и энергией частиц E .

Амплитуда в первом борновском приближении вычисляется по формуле (6.6). После интегрирования по угловым переменным (выполнить самостоятельно)

$$A(\theta_b) = \frac{2\mu}{q\hbar^2} \int_0^\infty V(r) \sin(qr) r dr, \quad (6.8)$$

где

$$q = |\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a| = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6.9)$$

Таким образом, в первом борновском приближении амплитуда и сечение рассеяния зависят от угла рассеяния θ_b лишь через q .

При вычислении полного сечения рассеяния интегрирование по φ_b дает множитель 2π , а вместо переменной θ_b удобно интегрировать по q . Тогда

$$\sin \theta \, d\theta = \frac{\hbar^2}{2mE} q \, dq, \quad E = \frac{p^2}{2m},$$

и выражение для полного сечения принимает вид

$$\sigma(E) = 2\pi \int_0^\pi \left| A\left(2k \sin \frac{\theta}{2}\right) \right|^2 \sin \theta \, d\theta = \frac{\pi \hbar^2}{\mu E} \int_0^{\frac{\sqrt{8\mu E}}{\hbar}} |A(q)|^2 q \, dq,$$

т.е. в центральном поле полная энергия рассеяния зависит лишь от энергии частицы. $\square$

Пример 6.2. *Вычислить дифференциальное сечение рассеяния частицы экранированным кулоновским полем*

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right).$$

Результат исследовать в пределе $r_0 \rightarrow \infty$.

Решение. Подставляя данный потенциал в (6.7) и учитывая (6.8), получаем:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_b} = \left\{ \frac{2\mu Z_1 Z_2 e^2}{\hbar^2 [4k^2 \sin^2(\theta/2) + r_0^{-2}]} \right\}^2. \quad (6.10)$$

При $r_0 \rightarrow \infty$ экранирование отсутствует и (6.10) переходит в известную формулу Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_b} = \left\{ \frac{\mu Z_1 Z_2 e^2}{2\hbar^2 k^2 \sin^2(\theta/2)} \right\}^2.$$

$\square$

Задачи для самостоятельного решения

32. Вычислить сечение рассеяния на потенциале Гаусса

$$V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right).$$

(*Ответ:* $\frac{d\sigma}{d\Omega_b} = \frac{2\pi\mu^2 r_0^6 V_0^2}{\hbar^4} \exp\left(-4k^2 r_0^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}\right).$)

33. В борновском приближении получить дифференциальное и полное сечение рассеяния частиц сферической прямоугольной потенциальной ямой

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r \leq R, \\ 0, & r > R. \end{cases}$$

Для полного сечения исследовать предельные случаи высоких и низких энергий.

(*Ответ:*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_b} = \frac{4m^2 V_0^2 R^2}{\hbar^4 q^4} \left[\cos qR - \frac{\sin qR}{qR} \right]^2 ;$$

$$\sigma(E) = \frac{2\pi}{k^2} \left(\frac{\mu V_0 R^2}{\hbar^2} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{(2kR)^2} + \frac{\sin(4kR)}{(2kR)^3} - \frac{\sin^2(2kR)}{(2kR)^4} \right].$$

При $E \rightarrow 0$ $\sigma(E) \approx \frac{16\pi\mu V_0^2 R^6}{9\hbar^4}.$

При $E \rightarrow \infty$ $\sigma(E) \approx \frac{\pi\mu V_0^2 R^4}{\hbar^2 E}.$)

34*. Функция Грина свободного движения вычисляется по формуле

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (4\pi^2 i x)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{q e^{iqx}}{k^2 - q^2} dq, \quad (6.11)$$

где $x = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. Легко видеть, что подынтегральная функция в (6.11) имеет 2 полюса на вещественной оси: $q_{\pm} = \pm k$. Их обход возможен четырьмя способами. Показать, что при сдвиге полюсов в комплексную плоскость по правилу $q_{\pm} \rightarrow q_{\pm} \mp i\varepsilon$ ($\varepsilon \rightarrow +0$) волновая функция имеет правильную асимптотику (6.3). Обосновать ошибочность остальных трех способов обхода полюсов при решении задачи упругого рассеяния.

Литература

1. Давыдов А.С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1973. — 704 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. — М.: Высш. шк., 1963. — 620 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. — М.: Наука, 1989. — Т.III: Квантовая механика. — 768 с.
4. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. — М.: Наука, 1971. — Т.II. — 936 с.
5. Флюгге З. Задачи по квантовой механике: в 2 т. — М.: Мир, 1974.
6. Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И. Задачи по квантовой механике. — М.: Наука, 1981. — 648 с.
7. Сборник задач по теоретической физике / Л.Г. Гречко, В.И. Сугаков, О.Ф. Томасевич и др. — М.: Высш. шк., 1972. — 336 с.

Составители:

Алмалиев Александр Николаевич
Копытин Игорь Васильевич
Корнев Алексей Станиславович
Чуракова Татьяна Алексеевна

Редактор Тихомирова О.А.