

§ 33. Стационарное уравнение Шредингера. Метод Фурье

Рассмотрим изолированную систему атомов, которая не обменивается энергией с окружающей средой. Из классической механики известно, что при движении замкнутой (консервативной) системы ее полная энергия E не меняется, поэтому все точки в фазовом пространстве, изображающие состояние системы в разные моменты времени, должны лежать на некоторой *гиперповерхности*, соответствующей начальному значению энергии E . Уравнение этой поверхности в переменных p и q имеет вид:

$$H(p, q) = K(p) + U(q) = E, \quad (33.1)$$

где $H(p, q)$ – функция Гамильтона (или гамильтониан), $K(p)$ – кинетическая энергия, зависящая от обобщенных импульсов, $U(q)$ – потенциальная энергия, зависящая от обобщенных координат.

В декартовых координатах закон сохранения полной энергии E для отдельного электрона с потенциальной энергией U выглядит так:

$$\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) = E, \quad (33.2)$$

где p – импульс электрона, m – масса электрона. Полная энергия E в среднем имеет одно и то же значение в каждой точке траектории электрона. Воспользуемся этим замечательным свойством энергии E для определения средней электронной плотности в атомах.

Как уже отмечалось, в процессе длительного движения за счет флуктуаций импульсов и координат электрон может побывать в самых неожиданных точках пространства и в широком диапазоне значений импульсов и кинетической энергии. Исходя из статистических закономерностей, можно заранее сказать, что чем дальше точка находится от ядра, особенно если речь идет о расстояниях r , значительно превышающих средний радиус атома, тем с меньшей вероятностью можно встретить там электрон. Другими словами, плотность вероятности $w(x, y, z)$ пребывания электрона в различных точках пространства, или функция распределения электронной плотности, должна стремиться к нулю при $r \rightarrow \infty$. Отсюда следует, что функция распределения $w(x, y, z)$ для атома должна быть абсолютно интегрируемой во всем пространстве и для нее может быть введена нормировка в виде (30.5).

Попробуем составить дифференциальное уравнение, из которого можно было бы определить функцию $w(x, y, z)$, с использованием всей известной нам информации об атомах, в том числе и граничных условий для $w(x, y, z)$. При этом мы учтем тот факт, что импульс электрона в различных точках в атоме или молекуле может принимать не произвольные значения, а на него накладывается ограничение при помощи соотношения (33.2). Следовательно, при статистическом подходе можно рассматривать некоторое

пространственное распределение электронов по импульсам в соответствии с выражением (33.2). Учитывая, что импульс является вектором, в дальнейшем будем исследовать векторное поле $\mathbf{p}(x, y, z)$. При этом сразу отметим, что функции распределения электронов по координатам и импульсам в атомах и молекулах будут существенно отличаться от функций распределения, полученных Максвеллом и Больцманом в молекулярной физике.

Характерно, что в статистике Максвелла [16] функция распределения по скоростям не зависит от координат, а зависит от средней температуры газа, которая считается постоянной во всем объеме. Примерно также обстоит дело с функцией распределения Больцмана, которая зависит от координат, т.е. от потенциальной энергии и от температуры. Таким образом, обе функции распределения считаются независимыми и входят в общую функцию распределения по скоростям и по координатам частиц в виде произведения. Естественно, что это является определенным приближением, поскольку средняя кинетическая энергия частиц в потенциальном поле в различных точках пространства обычно не является постоянной. Соотношение (33.2) накладывает ограничения на допустимые значения импульсов частиц в потенциальном поле при заданной полной энергии E и, следовательно, вносит определенное уточнение в статистику электронов по сравнению со статистикой Максвелла-Больцмана.

Таким образом, в рассматриваемой нами статистике электронов мы не используем такого понятия, как температура частиц, которая была бы постоянной во всем рассматриваемом объеме, а учитываем тот факт, что кинетическая энергия электрона при его заданной полной энергии E является функцией координат в соответствии с уравнением (33.2).

Данная статистика более пригодна к внутриатомным движениям, где в малых областях пространства с относительно малым количеством электронов имеются очень сильные и неоднородные электромагнитные поля, и где становится невозможно представлять распределения электронов по скоростям (или импульсам) и координатам раздельно. Кроме этого, для отдельного электрона в атоме можно указать определенные интегралы движения, такие, как полная энергия E , модуль полного момента количества движения L и проекция этого момента на ось симметрии L_z , чего нет в статистике Максвелла - Больцмана за исключением полной энергии E .

Теперь рассмотрим более подробно, нежели это было выполнено в §3 (см. стр. 121-125), некоторые специфические особенности, присущие спектральному методу Фурье, в приложении к нашей задаче. Состояние системы частиц описывается совокупностью $6N$ канонических переменных q и p , подчиняющихся уравнениям Гамильтона. Полагая совокупность канонических переменных случайной величиной, как это имеет место при статистическом рассмотрении динамической микромодеи, каждому микросостоянию (q, p) сопоставляем некоторую плотность вероятности, или функцию распределения $w(q, p, t)$, которая статистически описывает движение фазовых точек в фазовом пространстве.

Как уже было отмечено, согласно теореме Лиувилля движение фазового ансамбля в фазовом пространстве можно по аналогии с гидродинамикой рассматривать как движение несжимаемой фазовой жидкости. Это означает следующее: если распределение случайной величины по координате $w(x)$ сжимается в несколько раз по оси x , то во столько же раз распределение случайной величины по импульсам $v(p_x)$ расширяется по оси импульсов p_x , сохраняя тем самым фазовый объем Γ . В силу независимости уравнений движения в проекциях то же самое, очевидно, можно сказать и про остальные оси координат:

$$\Delta x \Delta p_x = \text{const} . \quad (33.3)$$

Аналогичный результат можно получить и из теории адиабатических инвариантов [14]. Смысл этой теории заключается в том, что при адиабатических процессах в системе, совершающей финитное движение, т.е. при медленном изменении некоторого параметра λ , характеризующего систему или внешнее воздействие, сохраняется в среднем некоторая величина I , называемая адиабатическим инвариантом. На языке формул это запишется как

$$\left\langle \frac{dI}{dt} \right\rangle = 0 , \quad (33.4)$$

где I обозначает интеграл

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint pdq , \quad (33.5)$$

вычисленный по траектории движения при заданных E и λ .

Интегралу (33.5) может быть придан наглядный геометрический смысл, если воспользоваться понятием фазовой траектории системы. В случае одной степени свободы фазовое пространство сводится к двумерной системе координат (p, q) , и фазовая траектория системы, совершающей периодическое движение, представляет собой замкнутую кривую в этой плоскости. Интеграл (33.5), взятый вдоль этой кривой, представляет собой заключенную внутри нее площадь. Он может быть записан и как двойной интеграл по двумерной плоской области

$$I = \frac{1}{2\pi} \iint dpdq , \quad (33.6)$$

т.е. по аналогии с теоремой Лиувилля (30.1).

Отсюда можно заключить, что переменные q и p при движении системы в фазовом пространстве ведут себя по аналогии с сопряженными переменными в преобразованиях Фурье и к ним можно применить спектральный метод Фурье. Другими словами, функция распределения системы частиц по импульсам будет вести себя подобно спектру Фурье по пространственным частотам. При этом импульс p_x с точностью до некоторого размерного

коэффициента может служить аналогом пространственной частоты f_x для сопряженной переменной x .

По аналогии с функцией распределения электронов по координатам $w(x, y, z)$ вида (30.2) рассмотрим функцию распределения электронов по импульсам $v(p_x, p_y, p_z)$, для которой справедливо соотношение

$$v(p_x) = |\varphi(p_x)|^2, \quad (33.7)$$

где $\varphi(p_x)$ – комплексная амплитуда функции распределения по импульсам.

В соответствии с методом Фурье частотный спектр $c(f_x)$ функции $\Phi(x)$ можно найти с помощью интеграла

$$c(f_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp(-2\pi i f_x x) dx. \quad (33.8)$$

Для обратного преобразования Фурье, как известно, имеем

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(f_x) \exp(2\pi i f_x x) df_x, \quad (33.9)$$

при этом выполняется равенство Парсеваля

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |c(f_x)|^2 df_x. \quad (33.10)$$

Для функций распределения $w(x)$ и $v(p_x)$ имеется аналогичное соотношение нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(p_x)|^2 dp_x = 1. \quad (33.11)$$

Продолжая аналогию для сопряженных переменных x и p_x , мы можем записать

$$\varphi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x) \exp\left(\frac{-2\pi i p_x x}{h}\right) dx, \quad (33.12)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(p_x) \exp\left(\frac{2\pi i p_x x}{h}\right) dp_x, \quad (33.13)$$

где $h = 2\pi\hbar$ – размерный коэффициент, определяемый из эксперимента.¹ В соотношениях (33.12) и (33.13) хорошо видно, что переменная $\frac{p_x}{h}$ играет такую же роль, что и пространственная частота f_x в (33.8) и (33.9), т.е. p_x аналогично $hf_x = \hbar k_x$. Теперь становятся понятными соотношения, очень часто используемые в атомной физике как постулат,

$$p_x = \hbar k_x, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} . \quad (33.14)$$

Согласно методу Фурье динамическую переменную в уравнении можно заменить производной от комплексной амплитуды по сопряженной переменной. Например, всем хорошо знакомы дифференциальные уравнения для частных производных по времени в методе Фурье

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = i\omega \Phi = 2\pi i f \Phi; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = (i\omega)^2 \Phi = -\omega^2 \Phi, \quad (33.15)$$

где частота ω выступает в роли сопряженной переменной для t .

По аналогии с (33.15) для переменной x в методе Фурье справедливы уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = 2\pi i f_x \Phi, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -(2\pi f_x)^2 \Phi . \quad (33.16)$$

Теперь в соответствии с (33.14) заменяем пространственную частоту f_x в (33.16) через импульс p_x по формуле

$$p_x = \hbar k_x = \hbar 2\pi f_x . \quad (33.17)$$

В итоге получаем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = i p_x \frac{\Phi}{\hbar}, \quad -i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial x} = p_x \Phi, \quad -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = p_x^2 \Phi . \quad (33.18)$$

С помощью соотношений (33.18) задача на нахождение средних значений импульсов может быть решена полностью в конфигурационном пространстве, т.е. минуя переменные импульсов p_x .

С использованием уравнений (33.18) закон сохранения полной энергии электрона в атоме

¹ Повсеместно приняты следующие величины: $h = 6,626176(36) \cdot 10^{-34}$ Дж·с; соответственно, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545887(57) \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

$$\frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) = E \quad (33.19)$$

запишется для трех координат в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi(x, y, z) + U(x, y, z) \Phi(x, y, z) = E \Phi(x, y, z) \quad (33.20)$$

Таким образом, мы получаем **стационарное уравнение Шредингера**, опираясь только на **теорему Лиувилля** для функций распределения электронов по координатам и по импульсам, **спектральный метод Фурье и закон сохранения полной энергии в атомных системах**.²

При выводе статистического уравнения Шредингера (33.20) нами были использованы наиболее общие свойства движения электронов в атомных системах, т.е. движения в центральных кулоновских полях ядер, поэтому оно может быть справедливо для общего анализа различных атомных, молекулярных и других систем, где не учитываются разного рода релятивистские эффекты. С помощью данного уравнения мы можем отыскать функцию $\Phi(x, y, z)$ как комплексную амплитуду функции распределения электронов $w(x, y, z)$ для конкретного вида функции потенциальной энергии $U(x, y, z)$ и заданной полной энергии E электрона.

Необходимо подчеркнуть еще одну особенность данной задачи. Условие нормировки (30.5) требует, чтобы функция Φ на бесконечности обращалась в нуль. Подобные ограничения на функцию называются граничными условиями, а задача с такими условиями называется краевой. Как правило, решение подобных задач сводится к отысканию собственных функций и собственных значений некоторого параметра уравнения, удовлетворяющего частному решению линейного дифференциального уравнения (задача Штурма - Лиувилля). В качестве собственных значений в данной задаче могут выступать различные интегралы движения электронов в центральных полях (полная энергия E , модуль момента количества движения L , а также проекция механического момента на ось симметрии системы L_z).

§ 34. О квантовании уровней энергии в атомах

В современной физике сложилось упрощенное схематическое (модельное) представление о квантовых переходах-прыжках электронов между дискретными уровнями энергии в атомах и молекулах на основе

² Это уравнение используется для вычисления стационарной электронной плотности, а также целого ряда других характеристик в атомах и молекулах. Уравнение (33.20) было постулировано Шредингером в 1926 г. на основе корпускулярно-волновых представлений де Бройля и до последнего времени не могло быть выведено в рамках квантовой теории.

опытов, когда были обнаружены линейчатые спектры излучения ряда веществ. Возможно, что очень похожие процессы происходят и в ядрах. Попытаемся разобраться в этом более детально, опираясь на богатый накопленный опыт в спектроскопии и исходя из классических представлений в рамках электродинамики Максвелла-Лоренца.

Квантование по энергии, а точнее формирование дискретных уровней энергии в атомах происходит в соответствии со стационарным статистическим уравнением Шредингера, т.е. в стационарном состоянии атомной системы или в веществе, когда все переходные процессы в основном уже закончены.

На опыте достаточно узкие спектральные линии излучения или поглощения наблюдаются в охлажденных кристаллах, активированных переходными элементами таблицы Менделеева, в слабо возбужденных холодных газах и т.д. В охлажденных системах и при отсутствии больших внешних возмущений у системы атомов имеется достаточно времени, чтобы прийти в равновесное состояние и сформировать дискретные энергетические уровни.

Однако эти уровни могут значительно ушириться и даже вообще исчезнуть в сильно нагретых кристаллах и газах. В этом случае всякое квантование уровней энергии может полностью отсутствовать, и вещество будет излучать в сплошном спектре частот, напоминающем спектр излучения абсолютно черного тела.

В качестве примера достаточно привести поведение ртутной газоразрядной лампы низкого давления. При малом разрядном токе и холодных парах ртути спектр излучения такой лампы состоит из очень узких характерных линий. Однако по мере прогрева лампы и повышения давления паров ртути происходит значительное уширение данных линий. В ртутных лампах сверхвысокого давления при высокой температуре лампы ее спектр свечения является сплошным и приближается к спектру излучения абсолютно черного тела, а наиболее яркие ртутные линии превращаются в полосы свечения. Это происходит из-за того, что в результате очень частых столкновений атомов между собой уровни энергии электронных оболочек не успевают “проквантоваться”, что опровергает гипотезу обязательного квантования уровней энергии в атомах.

Дипольное излучение света в системе атомов происходит на разностных средних частотах движений электронов в оболочках, т.е. на частотах биений электронной плотности, если это не запрещено правилами отбора для дипольного излучения в данных электронных конфигурациях. При этом энергия для излучения атомов черпается из кулоновского поля ядер при переходе электронов с более удаленных орбит на орбиты, расположенные ближе к ядру.

Таким образом, в процессе излучения света атомами можно выделить два характерных явления, которые становятся как бы взаимоисключающими. С одной стороны, при малых возмущениях атомы стремятся выстроить дискретные уровни энергии в своих электронных оболочках. С другой же

стороны, эта дискретная система уровней постепенно разрушается за счет потери энергии на излучение.

Согласно выводам классической электродинамики, потеря энергии на излучения электронами на атомных орбитах происходит достаточно медленно – с добротностью осцилляторов около 10^7 . В таких условиях у атомов имеется достаточно времени для формирования узких дискретных уровней энергии. Поэтому в холодных газах уширение уровней энергии, а, следовательно, и спектральных линий происходит, в основном, за счет конечного радиационного времени жизни возбужденных электронов на данных уровнях. Подобное уширение спектральных линий называется радиационным уширением.

Весь набор опытных данных в спектроскопии говорит о том, что как излучение, так и поглощение электромагнитных волн в атомных системах не является результатом некоторых квантовых прыжков электронов с уровня на уровень, а происходит по обычным законам классической электродинамики, но с учетом статистических закономерностей в сложных системах. Так называемые “квантовые эффекты” и другие дискретные закономерности в оптических спектрах появляются в сложных атомных системах в соответствии с законами классической статистической физики.

§ 35. Связь энергии с частотой. Динамическое уравнение Шредингера

Рассмотрим систему, состоящую из большого числа атомов, т.е. вещество. Распределение электронной плотности в веществе при стационарном движении электронов описывается стационарной функцией распределения $w(x, y, z)$, уравнение для которой мы вывели в § 30. Отметим, что под стационарным распределением следует понимать усредненную за бесконечное время наблюдения плотность электронной плазмы в веществе. Однако из-за статистического характера движения электронов электронная плотность не остается постоянной, а непрерывно флуктуирует во времени за счет естественного орбитального движения электронов в атомах и молекулах. Таким образом, для установления более полной динамической картины поведения электронной плазмы необходимо учитывать временную зависимость функции распределения. При этом функция распределения будет иметь вид: $w(x, y, z, t)$. Требуется определить характер этой зависимости и, в частности, зависимость от времени комплексной амплитуды функции распределения $\Phi(x, y, z, t)$.

С этой целью воспользуемся законом сохранения полного заряда или числа частиц в веществе, который в дифференциальной форме известен как уравнение непрерывности для плотности заряда ρ и плотности электрического тока $\mathbf{j} = \mathbf{v}\rho$, где \mathbf{v} - средняя скорость электронов,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0 . \quad (35.1)$$

Используя статистический метод описания, выразим плотность электрического заряда через функцию распределения электронной плотности $w(x, y, z, t)$ и заряд электрона e

$$\rho(x, y, z, t) = ew(x, y, z, t) = e|\Phi(x, y, z, t)|^2 . \quad (35.2)$$

Подставив это выражение в (35.1) и сократив заряд e , получим уравнение непрерывности для функции распределения электронной плотности

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Phi|^2 + \operatorname{div} |\Phi|^2 \mathbf{v} = 0 . \quad (35.3)$$

Данное уравнение на языке статистической механики может быть интерпретировано следующим образом. Первый член уравнения означает изменение функции распределения или электронной плотности во времени в данной точке пространства. Второй член имеет смысл потока функции распределения или потока плотности вероятности через малую сферу, окружающую данную точку, в соответствии с определением дивергенции вектора. Вполне естественно, что от функции распределения некоторой физической величины (заряда, массы, энергии и т.д.) можно всегда перейти к описанию поведения во времени самой физической величины в терминах механики сплошных сред [17].

Таким образом, использование той или иной функции распределения является мостиком или связующим звеном между описанием движения дискретных объектов в статистической механике и в механике непрерывных сред, которые всегда являются некоторой идеализацией реального вещества, состоящего из атомов и молекул. Недооценка этого подхода породила в квантовой теории представление об отдельной частице как о протяженном (размытом) в пространстве объекте: например, волна де Бройля, волновой пакет или электрон в виде облака, хотя речь идет, как правило, всего лишь о функции распределения, то есть плотности вероятности местонахождения частицы в заданном объеме.

С целью определения временной зависимости $\Phi(x, y, z, t)$ приведем уравнение (35.3) к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} (\Phi^* \Phi) = -\operatorname{div} (\Phi^* \Phi \mathbf{v}) . \quad (35.4)$$

Преобразуем правую часть (35.4) к симметричной форме с заменой скорости \mathbf{v} на импульс электрона $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi\Phi^*) = -\frac{1}{2m} \operatorname{div}(\Phi^*\mathbf{p}\Phi + \Phi\mathbf{p}\Phi^*). \quad (35.5)$$

Теперь воспользуемся методом Фурье, применявшимся нами для вывода стационарного уравнения Шредингера (33.18), и произведем замену импульса \mathbf{p} в (35.5) дифференциальным оператором³ в соответствии с выражением

$$\mathbf{P}\Phi = -i\hbar\nabla\Phi. \quad (35.6)$$

Подставив (35.6) в (35.5) и выполнив дифференцирование, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Phi\Phi^*) = \frac{i\hbar}{2m}(\Phi^*\Delta\Phi + \Phi\Delta\Phi^*). \quad (35.7)$$

Для приведения уравнения к удобному виду с целью совместного его решения со стационарным уравнением Шредингера (33.18) умножим все члены (35.7) на $i\hbar$, раскроем скобки в левой части, а в правую часть прибавим и вычтем слагаемое $\Phi^*U\Phi$. После соответствующей перегруппировки слагаемых в получившемся уравнении имеем

$$i\hbar\Phi^* \frac{\partial\Phi}{\partial t} - \left[i\hbar\Phi^* \frac{\partial\Phi}{\partial t} \right]^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Phi^*\Delta\Phi + \Phi^*U\Phi - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi^*\Delta\Phi + \Phi^*U\Phi \right]^* \quad (35.8)$$

Данное сложное уравнение состоит из двух комплексно сопряженных частей более простого уравнения

$$i\hbar \frac{\partial\Phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi + U\Phi, \quad (35.9)$$

³ В принципе, по поводу линейных операторов можно было бы вообще воздержаться от комментария, т.к. данный математический объект знаком любому студенту, начиная с первого семестра, по линейной алгебре, а со второго семестра – по теории дифференциальных уравнений. Более того, можно было бы записать все уравнения, так ни разу и не прибегнув к алгебре операторов, если бы не одно обстоятельство... Мы имеем в виду тщательно насаждаемое мнение, что «математический аппарат квантовой механики резко отличается от математического аппарата классической механики». И даже более того, оказывается, «что все взаимоотношения между механическими величинами в квантовой области могут быть выражены на языке операторов определенного класса. В этом заключается фундаментальное значение введения операторов в квантовую механику». Поразительно, но в глазах (или умах?) студентов прививается четкий стереотип: нет операторов – это “классика”, есть операторы – это “кванты”.

где произведено сокращение на Φ^* .

Мы получили полностью классическим путем динамическое уравнение Шредингера, которое было введено им также в виде постулата, исходя из волновых соображений в 1926 году. Если потенциальная энергия $U(x, y, z)$ не зависит от времени, то в уравнении (35.9) можно произвести разделение переменных, записав функцию Φ в виде произведения временной и пространственной функций

$$\Phi(x, y, z, t) = B(t)\Pi(x, y, z). \quad (35.10)$$

Подставим это выражение в уравнение (35.9)

$$i\hbar\Pi \frac{dB}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}B\Delta\Pi + UB\Pi \quad (35.11)$$

и поделим обе части уравнения (3.11) на $B\Pi$

$$i\hbar \frac{1}{B} \frac{dB}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta\Pi}{\Pi} + U. \quad (35.12)$$

Хорошо видно, что левая часть уравнения (35.12) зависит только от времени, а правая часть – только от координат. Для любых значений t и координат это возможно только в том случае, если обе части уравнения равны некоторой константе E , называемой параметром разделения. В результате мы получаем два независимых уравнения

$$i\hbar \frac{dB}{dt} = EB \quad (35.13)$$

и

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Pi + U\Pi = E\Pi. \quad (35.14)$$

Второе уравнение является стационарным уравнением Шредингера, которое было выведено нами ранее методом Фурье. Уравнение (35.13) легко решается и приводит к следующей временной зависимости функции $B(t)$:

$$B(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = \exp(-i\omega t), \quad (35.15)$$

где $\omega = \frac{E}{\hbar}$ – боровская частота. Данное уравнение могло быть получено и на основе гармонического Фурье-анализа из соотношения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = i \omega \Phi . \quad (35.16)$$

Проанализируем различные варианты решения уравнений (35.13) и (35.14). Если параметр разделения E является комплексным, то функция $V(t)$ будет изменяться во времени по модулю, что приведет к изменению электронной плотности в данной области пространства, т.е. соответствует нестационарному процессу, а полная энергия не является интегралом движения системы. При этом будет происходить либо поглощение, либо излучение электромагнитной энергии в зависимости от характеристик системы. В том же случае, если параметр разделения является действительной величиной, модуль функции $V(t)$ становится постоянным и зависимость $V(t)$ является гармонической с частотой колебаний ω . Это соответствует стационарному движению электронов в атомах и молекулах, т.е. параметры движения в системе остаются постоянными.

§ 36. Функции распределения электронов по импульсам в периодических структурах

Рассмотрим поведение электронов в периодической атомной структуре. Предположим, что атомы расположены в упорядоченной линейной цепочке с бесконечной протяженностью и расстояния между центрами атомов равны a (рис. 36.1). Подобные цепочки атомов можно наблюдать в достаточно крупных совершенных монокристаллах, состоящих из однородных атомов.

Допустим также, что электроны в атомах цепочки движутся по некоторым стационарным орбитам, в результате чего устанавливается равновесное распределение электронов в пространстве. Естественно ожидать, что в данном случае распределение электронных облаков имеет пространственную периодичность с периодом, равным a .

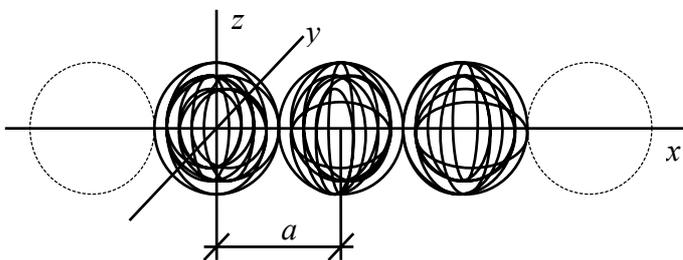


Рис. 36.1. Упорядоченное расположение атомов вдоль одной из кристаллографических осей в монокристалле

Таким образом, как функция распределения электронов по координатам $w(x, y, z)$, так и комплексная амплитуда функции распределения $\Phi(x, y, z)$ для цепочки атомов имеют пространственную периодичность с периодом a .

Разложим периодическую функцию $\Phi(x, y, z)$ в ряд Фурье в комплексной форме по пространственным гармоникам по оси x , полагая при этом, что по

осям y и z предварительно произведено усреднение электронной плотности,

$$\Phi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(inkx), \quad (36.1)$$

где $k = \frac{2\pi}{a}$ – пространственная частота первой гармоники, C_n – коэффициенты разложения или амплитуды Фурье-гармоник. Если функция $\Phi(x)$ нормирована на отрезке от $-\frac{a}{2}$ до $\frac{a}{2}$, то коэффициенты C_n ряда (36.1) можно определить посредством интегрирования на этом отрезке

$$C_n = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \Phi(x) \exp(-inkx) dx. \quad (36.2)$$

Достаточным условием применимости разложения Фурье являются некоторые математические ограничения, сводящиеся к тому, что функция $\Phi(x)$ должна быть непрерывной или иметь конечное число разрывов, а также в пределах одного периода иметь конечное число максимумов и минимумов (условие Дирихле). Вполне естественно, что большинство функций распределения удовлетворяют этим условиям.

Можно предположить, что распределение электронной плотности в реальных периодических структурах имеет сравнительно гладкий характер, т.е. не имеет очень резких перепадов, как и большинство других распределений в статистической физике. В таком случае ряд Фурье (36.1) будет быстро спадать с увеличением n , т.е. не будет иметь в своем составе очень высокочастотных пространственных гармоник.

Хорошо известно, что слагаемые ряда Фурье являются взаимно ортогональными функциями при интегрировании их по оси x . Таким образом, ряд (36.1) можно рассматривать как разложение функции $\Phi(x)$ по собственным ортогональным функциям $\Phi_n(x)$, причем квадрат модуля коэффициента $|C_n|^2$ означает спектральный вклад n -й гармоники в общий частотный спектр.

Существенно отметить, что согласно (36.1) функция распределения электронов по координатам в периодической структуре имеет дискретный частотный спектр. Можно ожидать, что и функция распределения электронов по импульсам также будет дискретной.

Подставив значение функции $\Phi(x)$ из ряда Фурье (36.1) в выражение функции $\varphi(p_x)$ (33.12), мы можем вычислить ее явный вид

$$\varphi(p_x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp \left[i \left(nk - \frac{p_x}{\hbar} \right) x \right] dx. \quad (36.3)$$

Воспользовавшись свойствами дельта – функции $\delta(x)$

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx) dx \quad (36.4)$$

и вычислив интеграл (36.3) по x , получаем

$$\varphi(p_x) = \frac{2\pi}{\sqrt{h}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \delta \left(nk - \frac{p_x}{\hbar} \right). \quad (36.5)$$

Мы действительно получили дискретный спектр функции $\varphi(p_x)$, причем импульсы электронов p_x могут принимать здесь лишь значения

$$p_{xn} = n\hbar k, \quad (n = 1, 2, \dots, \infty). \quad (36.6)$$

Отсюда можно заключить, что такая электронная система в периодической структуре может обмениваться лишь дискретными импульсами, кратными $\hbar k$, что и объясняет, в конечном итоге, дифракцию любых частиц на монокристаллах, а также условия Вульфа – Брэгга (29.1)-(29.2) и соотношения (29.3) – (29.4).

§ 37. Что скрывается за понятием спин электрона?

Историческая справка

Разработка теории спина электрона имеет довольно длинную историю. С чего же все началось?

Первая квантовая теория Н. Бора давала строгое и адекватное описание только водородных и водородоподобных атомов, а все его попытки немедленного распространения теории на системы с более чем одним электроном успеха не имели [18-20].

В начале своей работы Бор обратился к эллиптическим орбитам электрона, но затем рассматривал почти исключительно частный случай кругового движения. Он также полагал, что скорость электрона мала по сравнению со скоростью света и не учитывал изменение массы электрона при его движении. Когда же в 1914 г. Куртис обнаружил небольшие систематические расхождения между значениями длин волн водородных линий по теории Бора и их экспериментальными значениями, Бор учел зависимость массы электрона от его скорости по формуле Лоренца и получил поправку к уровням энергии атома водорода.

В поправочную формулу Бора еще не входили орбитальные квантовые числа, но в ней учитывалась форма траектории электрона, и неявно входила постоянная тонкой структуры, введенная позднее Зоммерфельдом. Величина поправки имела тот же знак, что и обнаруженное Куртисом отклонение от закона Бальмера, но объяснить можно было лишь одну треть наблюдаемого отклонения. Это была, видимо, первая робкая попытка объяснить тонкую структуру уровней энергии атомов.

Первым большим достижением старой квантовой теории было обобщение боровской теории атома водорода, сделанное Зоммерфельдом [21]. Еще в 1891 г. Майкельсон обнаружил, что линии серии Бальмера не являются истинно одиночными. На это открытие, конечно, несовместимое с теорией Бора, либо не обращали внимания, либо не считали его веским аргументом против теории Бора, поскольку речь шла об очень малых величинах. Зоммерфельд, однако, заподозрил, что боровский анализ атома водорода, основанный на единственном квантовом условии – квантовании момента импульса, – верен лишь приближенно. Поэтому он надеялся, что обобщение подхода, т.е. рассмотрение двух степеней свободы, соответствующих двумерному движению электрона в плоскости орбиты, приведет к более полному согласию с экспериментом и в то же время укажет, как следует подходить к системам с несколькими степенями свободы.

Зоммерфельд постулировал, что стационарные состояния системы с f степенями свободы определяются из условий, что «фазовый интеграл для каждой координаты является целым кратным кванта действия» [21], т.е. для $k = 1, 2, \dots, f$

$$\oint p_k dq_k = n_k h, \quad (37.1)$$

где p_k – обобщенный импульс, соответствующий координате q_k , n_k – положительное целое число, интегрирование выполняется на период q_k .

Зоммерфельд применил свои условия квантования для рассмотрения атома водорода с учетом зависимости массы электрона от его скорости движения по орбитам. Открытие Зоммерфельда, которое привело к известной теории тонкой структуры водородного спектра, находившейся в полном согласии с наблюдениями, произвело большое впечатление и отодвинуло в тень другие работы.

Согласно простой модели, электрон в атоме водорода движется по эллиптической орбите, плоскость которой неподвижна. Большим шагом вперед в теории Зоммерфельда было то, что он рассмотрел свою задачу с учетом изменения массы электрона при движении. Он показал, что, как и в случае любого периодического движения под действием центральной силы, орбита электрона при изменении его массы представляет собой “розетку” или, выражаясь точнее, электрон движется по эллипсу, один из фокусов которого находится в ядре, а перигелий медленно прецессирует.

Зоммерфельдом была введена в обращение постоянная тонкой структуры $\alpha = \frac{2\pi e^2}{\hbar c}$. Поправка к уровням энергии атома с множителем α^2 в теории

Зоммерфельда зависела от формы орбиты электрона и показывала, что эти уровни действительно являются мультиплетами.

Зоммерфельд получил ожидаемый им результат: теоретическое объяснение тонкой структуры водородных линий. Зоммерфельдовская теория тонкой структуры вскоре стала предметом обширных и подробных исследований. Он как бы предсказал путь, на котором следует искать полное решение данной задачи. Разумеется, не все Зоммерфельдом было учтено и, в частности, статистический характер данной задачи.

Нет необходимости подробно останавливаться на теории Зоммерфельда и связанных с ней событиях того времени, поскольку в дальнейшем появилась более изящная теория Дирака, которая и учла основные тонкости в этой задаче.

§ 38. Характер движения электрона в кулоновском поле атомного ядра

Для прояснения ситуации со спином электрона обратимся к более детальной картине движения электрона под воздействием флуктуаций поля вакуума и кулоновского поля атомного ядра (рис.38.1). Это движение состоит из двух независимых между собой частей:

а) своеобразного квазиброуновского движения под воздействием случайных волн вакуума;

б) движения центра тяжести электрона, а точнее электронного облака по инерции по эллиптической орбите вокруг ядра с некоторым постоянным средним орбитальным моментом L .

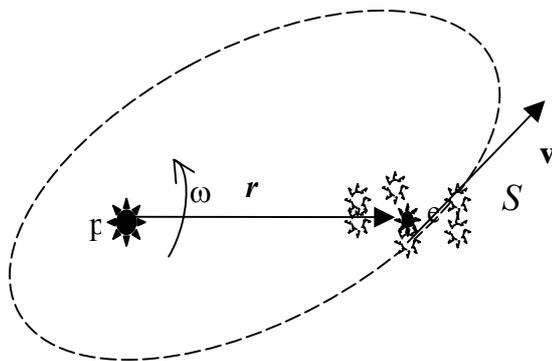


Рис.38.1. Движение электронного облака со средней скоростью дрейфа v с учетом квазиброуновского движения под действием случайных волн вакуума в атоме водорода при наличии среднего орбитального момента L , не равного нулю.

Квазиброуновское движение электрона в вакууме рассматривают еще как дрожание электрона под воздействием флуктуаций поля вакуума, в результате чего формируется размытое электронное облако с некоторой функцией распределения электронной плотности. Траектория электрона при этом, взамен простой, становится “размазанной”. Это движение действительно напоминает случайные колебания волчка с поворотами относительно орбиты электрона.

Размытость траектории электрона в атоме, как многим хорошо знакомо из радиоспектроскопии, дает дополнительно Лэмбовский сдвиг определенных уровней энергии в водородоподобных атомах. Но это дополнительное квазиброуновское движение электрона дает и некоторую добавку механического момента S к орбитальному моменту L .

В атомной спектроскопии добавку механического момента S исторически называли спином электрона по аналогии с волчком или веретеном, хотя никакого внутреннего вращения в электроне, конечно, в эксперименте обнаружить нельзя, поскольку вся электродинамика Максвелла-Лоренца построена с учетом только поступательного перемещения электрона в полях, и проверена эта теория многократно и с большой точностью.

Разница в этих двух рассмотренных движениях электрона заключается в следующем. При орбитальном перемещении центра тяжести электронного облака орбитальный механический момент L электрона может принимать сколь угодно большие значения в соответствии с параметрами орбиты, т.е. квантовыми числами n и l траектории. Для квазиброуновского же движения электрона под воздействием постоянных флуктуаций поля вакуума среднеквадратичный механический момент S имеет всегда одно и то же ненулевое среднее значение и определяется в соответствии с теоремой Лиувилля минимально возможным фазовым объемом для электрона.

Вполне естественно, что при отсутствии внешнего направленного поля, т.е. для свободного электрона, этот добавочный механический момент S не имеет определенной ориентации и колеблется случайным образом во всех направлениях. При этом его проекция на какое-либо выделенное направление в среднем равна нулю. Если орбитальный момент электрона в атоме в среднем равен нулю, то остается лишь неустранимое квазиброуновское движение электрона вокруг ядра под воздействием флуктуаций поля вакуума (рис.38.2). Дальше электрон в кулоновском поле ядра уже падать не может.

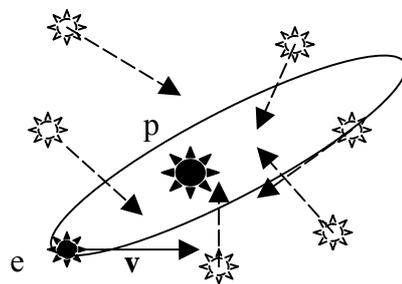


Рис.38.2 Движение электрона в атоме водорода с учетом его квазиброуновского движения под действием случайных волн электромагнитного вакуума при нулевом среднем орбитальном моменте.

Однако при помещении электрона в магнитное поле проекция спина S может приобрести некоторое конечное ненулевое значение. Согласно статистической теории Дирака, где учтена зависимость массы электрона от его скорости в эфире, проекция спинового момента S электрона на

выделенную ось симметрии в магнитном поле может принимать лишь два значения: $\pm \hbar/2$.

Итак, в соответствии с теорией Дирака полный механический момент I электрона в атоме складывается из орбитального момента L и некоторой добавки к моменту S , о которой мы упомянули выше, т.е.

$$I = L + S. \quad (38.1)$$

В работе [22] в рамках теории Дирака рассмотрено взаимодействие электрона с нулевыми колебаниями электромагнитного вакуума. В следующем параграфе будут приведены основные результаты этих расчетов.

§ 39. Статистический подход к решению задачи

Используя методы статистической физики, т.е. рассматривая функции распределения электронной плотности в атомной системе, эффект, обусловленный квазиброуновским движением электрона в поле ядра, можно учесть более корректно.

Применим формулу Лоренца для зависимости массы электрона m от скорости v

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (39.1)$$

Возведя обе части равенства в квадрат и группируя определенным образом слагаемые, получаем соотношение

$$(mc^2)^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4, \quad (39.2)$$

где $p = mv$ – импульс электрона. Далее полагаем, что при движении электрона в поле с потенциальной энергией U интегралом движения является полная энергия электрона E , которая равна

$$E = K + U, \quad (39.3)$$

где K – кинетическая энергия электрона, равная

$$K = mc^2 - m_0 c^2. \quad (39.4)$$

Подставляя выражения (39.3) и (39.4) в (39.2), получаем уравнение Клейна-Гордона

$$(E - U + m_0 c^2)^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4. \quad (39.5)$$

Таким образом, с учетом зависимости массы электрона от скорости получается квадратичное уравнение не только по отношению к импульсам, как это было в уравнении Шредингера, но и по отношению к полной энергии E электрона в атоме. Такое уравнение очень неудобно для использования операторного метода или Фурье-анализа, поэтому Дирак предложил в 1935 г. вместо уравнения (39.5) использовать линейное по отношению к гамильтониану матричное уравнение вида

$$H = \alpha_0 m_0 c^2 + c\alpha_1 p_x + c\alpha_2 p_y + c\alpha_3 p_z + U(r), \quad (39.6)$$

где H – матричный гамильтониан Дирака. Линейность уравнений достигается благодаря использованию специальных антикоммутирующих четырехрядных матриц Дирака α_i , составленных из двухрядных антикоммутирующих матриц Паули по вполне определенной схеме [22]. В результате использования этих матриц выполняются соотношения (39.1) – (39.5).

Для нахождения количественных спектральных характеристик атомов требуется решить матричное статистическое уравнение для комплексной амплитуды функции распределения электронной плотности Ψ

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi, \quad (39.7)$$

где H – матричный гамильтониан Дирака (39.6).

В соответствии с числом строк и столбцов матриц α_i комплексная амплитуда Ψ функции распределения электронов должна иметь вид столбца, состоящего из четырех компонент

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}, \quad (39.8)$$

понимая под комплексно сопряженной функцией эрмитово сопряженную матрицу, состоящую из одной строки

$$\Psi^+ = (\Psi_1^* \ \Psi_2^* \ \Psi_3^* \ \Psi_4^*). \quad (39.9)$$

Математический аппарат Дирака подробно изложен в работе [22]. Этот аппарат достаточно громоздкий, поэтому здесь мы постараемся представить только краткий анализ и физическую сущность данного метода.

Оказывается, что, еще не решая уравнение (39.7), можно получить некоторые полезные результаты. В уравнении Шредингера, где не

учитывается зависимость массы электрона от скорости, а также квазигброуновское движение электрона в вакууме, сохраняется орбитальный момент количества движения электрона

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \mathbf{p}] . \quad (39.10)$$

Но в теории Дирака этот орбитальный момент (39.10) не коммутирует с гамильтонианом (39.6), т.е. не является интегралом движения. С составляющей механического момента

$$L_z = (xp_y - yp_x) \quad (39.11)$$

не коммутируют второй и третий члены гамильтониана (39.6). Покажем это расчетом

$$HL_z - L_zH = c\alpha_1 p_y (p_x x - xp_x) - c\alpha_2 p_x (p_y y - yp_y). \quad (39.12)$$

Принимая во внимание, что

$$(p_x x - xp_x) = (p_y y - yp_y) = -i\hbar, \quad (39.13)$$

получаем из (39.12)

$$(HL_z - L_zH) = -ic\hbar(\alpha_1 p_y - \alpha_2 p_x) \neq 0. \quad (39.14)$$

При этом заметим, что составляющую момента L_z можно записать в виде оператора

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (39.15)$$

и поэтому в случае центральных сил с осевой симметрией L_z коммутирует с потенциальной энергией $U(r)$.

Учитывая линейность используемых уравнений, необходимо найти такую линейную добавку \mathbf{S} к орбитальному моменту вида (39.10), которая позволила бы полному моменту \mathbf{I} коммутировать с гамильтонианом Дирака (39.6) и, следовательно, учесть зависимость массы электрона от скорости и спиновую добавку к орбитальному моменту. Тогда полный момент количества электрона в атоме \mathbf{I} с учетом броуновской добавки \mathbf{S} будет выглядеть так:

$$\mathbf{I} = \mathbf{L} + \mathbf{S} . \quad (39.16)$$

Исторически броуновская добавка \mathbf{S} к орбитальному моменту получила название спин электрона, а ее физический смысл прояснился значительно позднее.

Следует отметить, что Дирак блестяще справился с поставленной задачей. Он нашел спиновую добавку \mathbf{S} , используя четырехрядные матрицы, в результате чего полный механический момент электрона в атоме стал коммутировать с гамильтонианом, т.е. превратился в интеграл движения в атоме. Матрицы Дирака имеют следующий вид:

$$\sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma_n' & 0' \\ 0' & \sigma_n' \end{pmatrix} \quad (n=1,2,3), \quad (39.17)$$

$$\alpha_n = \begin{pmatrix} 0' & \sigma_n' \\ \sigma_n' & 0' \end{pmatrix} \quad (n=1,2,3), \quad \alpha_0 = \begin{pmatrix} I' & 0' \\ 0' & -I' \end{pmatrix}, \quad (39.18)$$

где σ_n' – двухрядные матрицы Паули

$$\sigma_1' = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2' = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad 0' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (39.19)$$

Используя матрицы Дирака с гамильтонианом (39.6), получаем

$$H\sigma_3 - \sigma_3H = -2ic(\alpha_2p_x - \alpha_1p_y). \quad (39.20)$$

Далее, взяв добавку \mathbf{S} к орбитальному моменту в виде

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad (39.21)$$

с учетом выражения (39.20) можно получить [22]

$$H I_z - I_z H = H(L_z + \sigma_3) - (L_z + \sigma_3)H = 0, \quad (39.22)$$

т.е. условие коммутации и, следовательно, сохранения для I_z .

Таким образом, мы видим, что коэффициент $1/2$ в выражении (39.21) для броуновской добавки к механическому моменту, т.е. для спина электрона появился вполне обоснованно. Кроме этого, вполне понятно, что спиновая добавка \mathbf{S} к орбитальному моменту электрона в атоме не имеет ничего общего с внутренним движением в электроне, а отражает факт дополнительного квазиброуновского движения электрона под воздействием флуктуаций поля вакуума, иными словами – случайных волн эфира. Следовательно, мы не имеем никакой информации о каких-либо внутренних свойствах электрона кроме его поступательного перемещения под воздействием разнообразных полей.

Дальнейшее решение операторных матричных уравнений Дирака для полного механического момента электрона в атоме \mathbf{I} , а также его составляющих \mathbf{L} и \mathbf{S} , приводит к следующему результату [22]. Для квантового числа j , соответствующего полному механическому моменту, существует только два решения, а именно, $j=l+1/2$ и $j=l-1/2$, где l – орбитальное квантовое число, что полностью согласуется с экспериментом.