

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Курс лекций
Часть 2

2-е издание, исправленное и дополненное

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2011

Утверждено научно-методическим советом физического факультета
31 марта 2011 г., протокол № 3

Авторы: И.В. Копытин, А.С. Корнев, Н.Л. Манаков, М.В. Фролов

Рецензент д-р физ.-мат. наук С.Д. Кургалин

Курс лекций подготовлен на кафедре теоретической физики физического факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов 4 курса д/о и в/о.

Для специальностей: 010700 — Физика, 010801 — Радиофизика и электроника, 010803 — Микроэлектроника и полупроводниковые приборы

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Квазиклассическое приближение	6
1.1. Связь квантовой механики с классической	6
1.2. Квазиклассическое приближение	8
1.3. Метод ВКБ	10
1.4. Граничные условия в методе ВКБ	13
1.5. Формула квантования Бора–Зоммерфельда. Нормировка квазиклассических волновых функций	16
1.6. Прохождение частицы через потенциальный барьер в квазиклассическом приближении	20
Глава 2. Стационарная теория возмущений	23
2.1. Теория возмущений для невырожденного уровня	24
2.2. Теория возмущений при наличии двух близких уровней	29
2.3. Теория возмущений при наличии вырождения	32
Глава 3. Вариационный метод	34
3.1. Вариационный принцип	34
3.2. Вариационный метод Ритца	36
3.3. Вариационный вывод уравнения Шредингера для стационарных состояний	38
Глава 4. Теория квантовых переходов	39
4.1. Квантовые переходы	39
4.2. Нестационарная теория возмущений	42
4.3. Адиабатическое и внезапное возмущения	43
4.4. Гармонические и постоянные возмущения. «Золотое правило Ферми»	45
Глава 5. Излучение и поглощение света	49
5.1. Гамильтониан взаимодействия квантовой системы с электромагнитным излучением	49
5.2. Дипольное приближение	51

5.3.	Правила отбора для дипольных переходов	53
5.4.	Поглощение и вынужденное излучение света	55
5.5.	Спонтанное излучение	57
5.6.	Фотоэффект	60
Глава 6.	Элементы теории рассеяния	62
6.1.	Рассеяние как квантовый переход в низшем порядке теории возмущений	62
6.2.	Задача рассеяния частиц и граничное условие для волновой функции непрерывного спектра	64
6.3.	Точное выражение для амплитуды рассеяния	66
6.4.	Функция Грина свободного движения	67
6.5.	Первое борновское приближение для амплитуды рассеяния и условия его применимости	69
6.6.	Рассеяние на кулоновском потенциале	72
Приложение	74
А.	Дельта-функция Дирака	74
Б.	Функции Бесселя	75

Введение

Настоящее пособие представляет собой вторую часть курса лекций по дисциплине «Квантовая теория», читаемого студентам всех специальностей физического факультета, и посвящено изложению приближенных методов квантовой теории и их приложениям.

Первая глава знакомит читателя с квазиклассическим приближением и его приложениями к решению одномерного уравнения Шредингера. Во второй и третьей главах обсуждаются стационарная теория возмущений и вариационный метод. В четвертой главе излагается теория квантовых переходов на основе нестационарной теории возмущений. В пятой главе теория квантовых переходов используется для анализа взаимодействия квантовой системы с классическим электромагнитным полем. В шестой главе обсуждаются постановка задачи и приближенные методы (борновское разложение амплитуды рассеяния) в квантовой теории рассеяния.

Ниже приводятся численные значения фундаментальных физических констант (в системе СИ), встречающихся в настоящем пособии:

- постоянная Планка $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с;
- масса электрона $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг;
- масса протона $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ кг;
- элементарный заряд $|e| = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл;
- скорость света в вакууме $c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с.

Глава 1.

Квазиклассическое приближение

Аналитическое решение стационарного уравнения Шредингера существует лишь для весьма ограниченного круга потенциалов (осцилляторный, кулоновский и некоторые другие), так что в большинстве случаев для определения волновых функций и спектра энергий требуется использование численных методов. Поэтому важным вопросом квантовой теории является развитие методов приближенного решения уравнения Шредингера с той или иной точностью в замкнутом (*аналитическом*) виде, основанного на ряде допущений (приближений), связанных с характером конкретной задачи (или целого класса таких задач). Несмотря на то, что все приближенные методы имеют ограниченную область применимости, зависящую от характера сделанных приближений, они позволяют качественно, а порой и количественно, описать конкретный квантовый процесс. Одним из приближенных методов решения квантовомеханических задач является *квазиклассическое приближение*. Как будет показано ниже, в некоторых случаях (например, при плавном изменении потенциала внешнего поля) поведение квантовой системы определяется классическими законами, а квазиклассическое решение уравнения Шредингера с асимптотической точностью (т. е. решение тем ближе к точному, чем точнее выполняются условия применимости) определяет точное решение. Более того, несмотря на название, квазиклассическое приближение позволяет предсказать ряд эффектов, не имеющих классических аналогов (например, туннельный эффект), а также с экспоненциальной точностью рассчитать их наблюдаемые характеристики.

1.1. Связь квантовой механики с классической

Вначале рассмотрим вопрос о соотношении квантового и классического описания движения микрочастицы и покажем, что классическое описание является предельным случаем квантового.

Рассмотрим средние значения координаты $\langle x \rangle$ и импульса $\langle p \rangle$ квантовой частицы, которая находится в состоянии $\Psi(x, t)$ в поле с потенциальной энергией $V(x)$ (для простоты ограничимся одномерным случаем). Изменение $\langle x \rangle$ и $\langle p \rangle$ с течением времени определяется соотноше-

ниями:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \langle p \rangle; \quad \frac{d}{dt} \langle p \rangle = - \left\langle \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle, \quad (1.1)$$

называемыми *теоремами Эренфеста*¹. Из соотношений (1.1) следует:

$$m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = - \left\langle \frac{dV(x)}{dx} \right\rangle \equiv \langle F \rangle, \quad (1.2)$$

где $F \equiv -\frac{dV}{dx}$ — классическая сила, действующая на частицу со стороны поля.

Уравнение (1.2) есть квантовый аналог уравнения Ньютона, однако следует отметить принципиальную разницу между (1.2) и вторым законом Ньютона. Действительно, в законе Ньютона сила, действующая на частицу, вычисляется *локально* в точке $\langle x \rangle$, в которой находится частица, в то время как в «квантовое уравнение Ньютона» (1.2) входит сила, *усредненная по всему пространству*, а не $F(\langle x \rangle)$. Однако, если состояние $\Psi(x, t)$ локализовано в малой области Δ_x , включающей точку $\langle x \rangle$, то соотношение (1.2) можно упростить. Основной вклад в интеграл для среднего значения дает область Δ_x , поэтому, считая $V(x)$ плавной функцией внутри области локализации частицы, разложим производную dV/dx в ряд Тейлора по степеням $x - \langle x \rangle$:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{dV(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle} + \frac{d^2V(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle^2} (x - \langle x \rangle) + \frac{1}{2} \frac{d^3V(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle^3} (x - \langle x \rangle)^2 + \dots, \quad (1.3)$$

где

$$\frac{d^n V(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle^n} \equiv \left. \frac{d^n V(x)}{dx^n} \right|_{x=\langle x \rangle},$$

и подставим (1.3) в (1.2). Учитывая условия нормировки волновой функции на единицу, а также нулевой вклад линейного по $x - \langle x \rangle$ слагаемого при усреднении (1.3), имеем:

$$m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = - \frac{dV(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle} - \frac{1}{2} \frac{d^3V(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle^3} \langle (\Delta x)^2 \rangle + \dots \quad (1.4)$$

Отсюда видно, что условие перехода теоремы Эренфеста (1.2) во второй закон Ньютона определяется неравенством:

$$\left| \frac{dV(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle} \right| \gg \left| \frac{d^3V(\langle x \rangle)}{d\langle x \rangle^3} \right| \Delta_x^2. \quad (1.5)$$

¹ Соотношения (1.1) легко получаются, если воспользоваться определением оператора производной по времени физической величины F : $d\hat{F}/dt = \partial\hat{F}/\partial t + (i/\hbar)[\hat{H}, \hat{F}]$.

Итак, движение «центра масс» пространственного распределения частицы тем лучше описывается уравнением Ньютона, чем слабее потенциал зависит от координаты и чем ближе это распределение к точечному. Следует отметить, что вследствие принципа неопределенности пространственная локализация волновой функции приводит к разбросу значений импульса частицы и, как следствие, к нарушению классического понимания кинетической энергии. Поэтому, помимо соотношения (1.5), должно выполняться равенство:

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} + \frac{\langle (\Delta p)^2 \rangle}{2m} \approx \frac{\langle p \rangle^2}{2m}. \quad (1.6)$$

Чтобы выполнялось (1.6), необходимо выполнение условия

$$\langle p \rangle^2 \gg \langle (\Delta p)^2 \rangle. \quad (1.7)$$

Таким образом, *квантовая частица ведет себя подобно классической, если движется в достаточно плавном потенциале с большим импульсом.*

В заключение приведем численную оценку границ применимости классических законов на примере движения частицы массы m по круговой орбите радиуса a вокруг силового центра, создающего потенциал α/r . Подставляя явный вид $V(r) = (m\alpha)/r$ в (1.5), получим:

$$a^2 \gg \langle (\Delta x)^2 \rangle,$$

что вместе с (1.7) дает следующее неравенство

$$a^2 p^2 \gg \langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \sim \hbar^2 / 4.$$

Очевидно, что для макроскопических объектов (для которых $ap/\hbar \gg 1$) данное неравенство выполняется с высокой степенью точности.

1.2. Квазиклассическое приближение

Выясним теперь, как выглядит волновая функция квантовой частицы с массой m в поле $V(\mathbf{r}, t)$ в пределе, когда ее квантовое описание с помощью уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.8)$$

наиболее близко к классическому, и получим более строгое условие применимости квазиклассического подхода. Для этого представим волновую функцию в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r}, t) \right], \quad (1.9)$$

где $S(\mathbf{r}, t)$ — некоторая новая неизвестная функция. Подстановка (1.9) в уравнение (1.8) приводит к следующему уравнению для $S(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S = 0. \quad (1.10)$$

Если пренебречь последним слагаемым, пропорциональным \hbar , уравнение (1.10) совпадает по форме с классическим уравнением Гамильтона–Якоби:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.11)$$

где S имеет смысл классического действия. Если потенциальная энергия не зависит от времени [$V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$], то в уравнениях (1.10) и (1.11) пространственные и временные переменные разделяются, и $S(\mathbf{r}, t)$ можно представить в виде:

$$S(\mathbf{r}, t) = S_0(\mathbf{r}) - Et, \quad (1.12)$$

где $S_0(\mathbf{r})$ — так называемое укороченное действие. Подставляя (1.12) в (1.10), получим:

$$\frac{(\nabla S_0)^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 S_0 = E, \quad (1.13)$$

что отличается от соответствующего классического уравнения Гамильтона–Якоби для укороченного действия

$$\frac{(\nabla S_0)^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E \quad (1.14)$$

отсутствием в левой части слагаемого, пропорционального \hbar [сравни (1.10) с (1.11)].

Исследуем более подробно переход от (1.13) к (1.14). Легко видеть, что он возможен при выполнении неравенства

$$\hbar |\nabla^2 S_0| \ll (\nabla S_0)^2. \quad (1.15)$$

С учетом соотношения $\nabla S_0 = \mathbf{p}$, где \mathbf{p} — классический импульс, определяемый соотношением²

$$\mathbf{p}^2 = 2m[E - V(\mathbf{r})], \quad (1.16)$$

² Классический импульс является функцией координат, и его не следует отождествлять с квантовым импульсом частицы, который совместно неизмерим с координатой.

условие (1.15) принимает вид:

$$\boxed{\hbar |\operatorname{div} \mathbf{p}| \ll p^2.} \quad (1.17)$$

Учитывая, что $\lambda = 2\pi\hbar/p = 2\pi\hbar/\sqrt{2m(E - V(\mathbf{r}))}$ — длина волны де Бройля, неравенство (1.17) может быть переписано через длину волны де Бройля:

$$\boxed{|\operatorname{div} \lambda| \ll 2\pi,} \quad (1.18)$$

или силу $\mathbf{F} = -\operatorname{grad} V$:

$$\boxed{p^3 \gg \hbar m |\operatorname{grad} V|.} \quad (1.19)$$

Если L — характерный размер области движения частицы (в случае финитного движения), то (учитывая, что в этом случае можно использовать следующую оценку: $d\lambda/dx \sim \lambda/L$) условие (1.18) можно сформулировать иначе:

$$\boxed{\lambda \ll L,} \quad (1.20)$$

т. е. *квазиклассическое описание квантовой системы возможно в том случае, если характерные размеры области движения намного превышают длину волны де Бройля частицы.*

При выполнении условия (1.17) уравнение Шредингера переходит в уравнение Гамильтона–Якоби, т. е. движение частицы становится почти классическим (или *квазиклассическим*). В качестве *малого безразмерного параметра* здесь удобно рассматривать \hbar/S_0 . Таким образом, переход от квантовой механики к классической осуществляется формальным взятием предела $\hbar \rightarrow 0$ [напомним, что переход от релятивистской физики к нерелятивистской происходит при $c \rightarrow \infty$].

1.3. Метод ВКБ

Квазиклассическое приближение как практический метод приближенного решения уравнения Шредингера наиболее полно разработано для случая одномерного движения, которым мы и ограничимся ниже. В этом случае соотношения (1.9), (1.13) для частицы с массой m в потенциале $V(x)$ принимают вид:

$$\Psi(x, t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \sigma(x) - \frac{i}{\hbar} Et\right] = \Psi(x) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} Et\right], \quad (1.21)$$

$$\frac{(\sigma')^2}{2m} + V(x) - E - \frac{i\hbar}{2m} \sigma'' = 0. \quad (1.22)$$

Решение уравнения (1.22) будем искать в виде разложения неизвестной функции $\sigma(x)$ по степеням малого параметра \hbar :

$$\sigma(x) = \sigma_0(x) + \frac{\hbar}{i} \sigma_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2(x) + \dots \quad (1.23)$$

Данная процедура называется методом *Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна* (ВКБ). Подставим разложение (1.23) в (1.22) и приравняем к нулю слагаемые с одинаковыми степенями малого параметра \hbar . Для степени «0» получаем:

$$\sigma'_0 = \pm \sqrt{2m[E - V(x)]} = \pm p(x) \quad (1.24)$$

— классический импульс, откуда

$$\sigma_0(x) = \pm \int^x p(x') dx'. \quad (1.25)$$

Слагаемые степени «1» связаны следующим уравнением:

$$\sigma'_1 = -\frac{1}{2} \frac{\sigma''_0}{\sigma'_0} = \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{\sqrt{|\sigma'_0|}} \stackrel{(1.24)}{=} \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}},$$

откуда

$$\sigma_1 = \ln \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} + \text{const.} \quad (1.26)$$

Слагаемые второго порядка малости используются редко, и мы их не учитываем. Подставляя явный вид $\sigma_0(x)$ и $\sigma_1(x)$ в (1.21) и (1.23), для волновой функции $\Psi(x)$ получаем:

$$\Psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[+\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right], \quad (1.27)$$

где C_1 и C_2 — некоторые константы в соответствии с тем, что общее решение уравнения 2-го порядка для $\Psi(x)$ содержит две произвольные константы.

Характер полученной волновой функции (1.27) существенно зависит от знака разности $E - V(x)$. В так называемой *классически доступной* области движения, где $E > V(x)$, импульс является вещественным, и волновая функция (1.27) *осциллирует* с изменением x . Совершенно иная ситуация наблюдается в *классически недоступной* области, где $E < V(x)$. Здесь импульс становится мнимым ($p(x) = i|p(x)|$), а волновая функция, в отличие от (1.27), имеет вид суперпозиции двух *вещественных* экспонент:

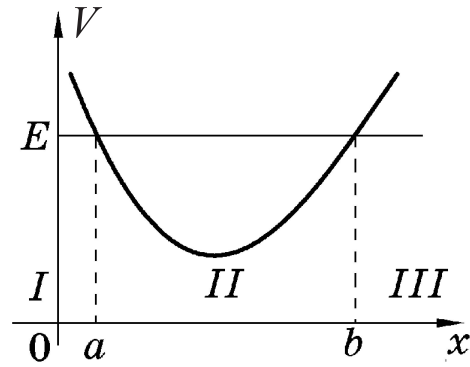


Рис. 1.1

$$\Psi(x) = \frac{C'_1}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int^x |p(x')| dx' \right] + \frac{C'_2}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[+\frac{1}{\hbar} \int^x |p(x')| dx' \right]. \quad (1.28)$$

В соответствии с общей теорией линейных однородных дифференциальных уравнений второго порядка каждое из решений содержит по две произвольные константы, значение которых определяется соответствующими граничными условиями. Из-за специфической структуры функций (1.27), (1.28) данный метод иногда называют методом *фазовых интегралов*. Нижние пределы фазовых интегралов могут быть выбраны произвольно ввиду наличия неопределённых предэкспоненциальных констант. Из условия применимости квазиклассического приближения следует, что экспоненты, фигурирующие в (1.27), (1.28), являются быстро меняющимися функциями координат, в то время как предэкспоненциальные множители $1/\sqrt{|p(x)|}$ изменяются медленно, поэтому *при дифференцировании функции $\Psi(x)$ предэкспоненциальные множители можно рассматривать как константы*.

На рис. 1.1 (частица с энергией E в потенциальной яме $V(x)$) область II ($a < x < b$) является классически доступной, а области I и III ($x < a$, $x > b$) — классически недоступными. Границы классически доступной области называются *классическими точками поворота*. Их координаты определяются из решения уравнения

$$V(x) = E.$$

Точка поворота называется *левой (правой)*, если классически доступная область находится *справа (слева)* от нее. На рис. 1.1 точка a (b) является *левой (правой)* классической точкой поворота.

1.4. Граничные условия в методе ВКБ

Практическое использование квазиклассических волновых функций возможно лишь в том случае, когда известна связь осциллирующего решения (1.27) с экспоненциальным (1.28) при переходе через точки поворота, т. е. связь между константами C_1, C_2, C'_1, C'_2 . Однако для непрерывной в точке поворота потенциальной энергии $V(x)$ обычная процедура сшивания функций, заключающаяся в приравнивании их логарифмических производных в соседних областях, является незаконной, поскольку в окрестности этой точки условия применимости квазиклассического приближения (1.19) *не выполняются* ($p = 0$). В этом случае используют так называемые *формулы сопряжения*.

Получим формулу сопряжения для левой точки поворота a (рис. 1.2). Выделим около нее область $[a_1, a_2]$, в которой квазиклассическое приближение неприменимо (эта область на рисунке заштрихована). В областях I ($x < a_1$) и II ($x > a_2$) можно использовать функции квазиклассического приближения (1.28) и (1.27) соответственно. Будем обозначать их $\Psi_I(x)$ и $\Psi_{II}(x)$. В качестве нижнего предела фазовых интегралов удобно взять $x' = a$. Чтобы $\Psi_I(x)$ убывала вглубь классически недоступной области I, необходимо в (1.28) положить $C'_1 = 0$, $C'_2 \equiv C \neq 0$:

$$\Psi_I(x) = \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p(x')| dx' \right]. \quad (1.29)$$

Справа от точки поворота ($x > a_2$) осциллирующую функцию $\Psi_{II}(x)$ тоже удобно записать в вещественной форме:

$$\Psi_{II}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \alpha \right], \quad (1.30)$$

вводя в (1.27) вместо произвольных постоянных C_1 и C_2 новые постоянные A и α : $C_1 = (-i/2)A \exp(i\alpha)$, $C_2 = (i/2)A \exp(-i\alpha)$.

Если область $[a_1, a_2]$ достаточно мала, потенциальную энергию внутри нее можно линеаризовать, разлагая $V(x)$ в ряд в точке $x = a$:

$$V(x) \approx E - F(x - a), \quad F = \left| \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=a} \right|. \quad (1.31)$$

Точное решение уравнения Шредингера в однородном поле F (1.31)

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + F(x - a) \right] \Psi(x) = 0 \quad (1.32)$$

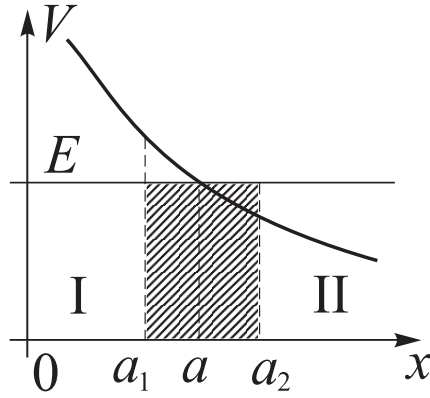


Рис. 1.2

известно в аналитическом виде и выражается через функцию Эйри (см. приложение Б):

$$\Psi(x) = B \operatorname{Ai}(\xi), \quad \xi = \left(\frac{2mF}{\hbar^2} \right)^{1/3} (a - x). \quad (1.33)$$

Для корректного перехода из области I в область II необходимо, чтобы внутри интервала $[a_1, a_2]$ и функция $\Psi_I(x)$, и функция $\Psi_{II}(x)$ непрерывно переходили в (1.33).

Согласно (1.19), границы области, в которой надо использовать решение (1.33) уравнения (1.32), определяются неравенством (получить его самим!):

$$|x - a|^{3/2} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{mF}}, \quad \text{или} \quad |\xi| \gg 1.$$

Нас интересуют решения (1.32) только на границах этой области. Следовательно, функцию Ψ на границах области можно выразить через асимптотические выражения для функций Эйри при $|\xi| \gg 1$ (см. приложение Б). При $x > a$ $p(x) = \sqrt{2mF(x - a)}$, следовательно,

$$\frac{2}{3} \hbar \xi^{3/2} = \frac{2}{3} \sqrt{2mF(x - a)^3} = \int_a^x p(x') dx'.$$

При $x < a$ $p(x) = \sqrt{2mF(a - x)}$, следовательно,

$$\frac{2}{3} \hbar |\xi|^{3/2} = \frac{2}{3} \sqrt{2mF(a - x)^3} = \int_x^a |p(x')| dx'.$$

Итак, квазиклассическое решение на границах интервала $[a_1, a_2]$, полученное как предельный случай точного решения уравнения Шредингера во всём интервале $[a_1, a_2]$, можно записать (с точностью до

нормировочного множителя) в виде:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p(x')| dx' \right], & \text{при } x \lesssim a_1; \\ \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right], & \text{при } x \gtrsim a_2. \end{cases} \quad (1.34)$$

Сравнивая (1.34) с (1.29) и (1.30), мы видим, что волновая функция $\Psi_I(x)$ будет непрерывно переходить в $\Psi_{II}(x)$, если

$$B = A, \quad 2C = A, \quad \alpha = \frac{\pi}{4}.$$

Таким образом, для левой точки поворота формула сопряжения выглядит следующим образом:

$$\frac{B}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p(x')| dx' \right] \rightarrow \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (1.35)$$

Формулу сопряжения для правой точки поворота b можно получить из (1.35), если изменить направление оси Ox на противоположное и в качестве фиксированного предела интегрирования взять b :

$$\frac{D}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \leftarrow \frac{D}{2\sqrt{|p(x)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_b^x |p(x')| dx' \right]. \quad (1.36)$$

Следует отметить, что формулы сопряжения (1.35)–(1.36) верны только «в одном направлении», т. е. при переходе из классически недоступной области в классически доступную.

Альтернативой линеаризации потенциала для вывода формул сопряжения является обход классической точки поворота в комплексной плоскости z (вещественной осью которой является ось x) на достаточно большом расстоянии от $x = a$, удовлетворяющем условиям применимости квазиклассического приближения (метод Цваана). Данный метод разбирается, например, в [1] доп. Он приводит к тем же самым формулам сопряжения (1.35), (1.36).

Если же в точке поворота потенциал терпит разрыв, то квазиклассическое приближение будет применимо в сколь угодно малой ее окрестности. Поэтому в такой ситуации формулы сопряжения не требуются. Необходимо произвести обычное сшивание логарифмических производных (без дифференцирования предэкспоненциальных множителей).

1.5. Формула квантования Бора–Зоммерфельда. Нормировка квазиклассических волновых функций

Классическая частица в потенциальной яме, изображенной на рис. 1.1, совершает финитное (колебательное) движение при произвольном значении энергии $E > V_{min}$. В квантовой теории энергия частицы в потенциальной яме принимает ряд определенных дискретных значений — говорят, что энергия квантуется. Поэтому интересным представляется вопрос о выводе соотношения для квантовых уровней энергии частицы в потенциальной яме в квазиклассическом приближении.

Как было показано выше, в классически недоступных областях (I и III на рис. 1.1) волновая функция экспоненциально затухает при удалении от точки поворота (см., например, выражение (1.29)). В то же время в классически доступной области (II на рис. 1.1) она осциллирует и может быть записана двумя способами, исходя из формул сопряжения (1.35) или (1.36)):

$$\Psi_{II}(x) = \frac{B}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right], \quad (1.37)$$

или

$$\tilde{\Psi}_{II}(x) = \frac{D}{\sqrt{p(x)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (1.38)$$

Функции $\Psi_{II}(x)$ и $\tilde{\Psi}_{II}(x)$ обеспечивают «плавный» (в смысле, поясненном в предыдущем разделе) переход между областями I→II и II→III в соответствии с (1.35), (1.36), а в области II, очевидно, они должны быть идентичными, что и обеспечит однозначную определенность полной квазиклассической волновой функции во всех областях I–III. Достаточным условием для этого является равенство функций $\Psi_{II}(x)$ и $\tilde{\Psi}_{II}(x)$ и их производных в произвольной (но достаточно удаленной от точек поворота a и b) точке $x = x_i$. Это условие дает систему двух линейных уравнений для определения коэффициентов B и D (точнее их отношения, поскольку система однородная), которую мы запишем в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^{x_i} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) & - \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_i}^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) \\ \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^{x_i} p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) & \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_i}^b p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (1.39)$$

При записи этих уравнений было учтено, что квазиклассические волновые функции $\Psi_{II}(x)$ и $\tilde{\Psi}_{II}(x)$ являются быстроосциллирующими, поэтому производная этих функций определяется главным образом производной от $\sin(\dots)$ (вклад производной от плавной функции $1/\sqrt{p(x)}$ пренебрежимо мал на фоне производной от быстроосциллирующей функции и при получении (1.39) не учитывался). Однородное матричное уравнение (1.39) имеет нетривиальное решение только при условии обращения в нуль детерминанта матрицы уравнения (1.39). Это условие даёт:

$$\sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' + \frac{\pi}{2} \right) = 0,$$

откуда (учитывая, что значение фазового интеграла не может быть отрицательным, т. к. $p(x) \geq 0$) получаем:

$$\boxed{\int_a^b p(x') dx' = \pi \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, \dots} \quad (1.40)$$

С учётом (1.40) из (1.39) получается связь между B и D : $B = (-1)^n D$.

Равенство (1.40) определяет в квазиклассическом приближении допустимые значения энергии E (она параметрически входит в классический импульс и определение точек поворота), так что (1.40) представляет собой трансцендентное уравнение для $E(n) \equiv E_n$. Это так называемое *правило квантования Бора–Зоммерфельда*³. Как следует из (1.40), фаза волновой функции (1.37) в интервале (a, b) изменяется на $\pi(n + 1/2)$. Следовательно, сама волновая функция внутри классически доступной области меняет свой знак ровно n раз. Таким образом, квантовое число n определяет число узлов волновой функции. Согласно условиям применимости квазиклассического приближения (см. (1.20)), решение (1.40) является хорошим приближением только в том случае, если между точками a и b укладывается достаточно много длин волн, т. е. $n \gg 1$.

Формула (1.40) позволяет также установить ещё один важный результат, если её переписать в виде контурного интеграла

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(x') dx' = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (1.41)$$

взятого по замкнутой классической траектории частицы. Этот интеграл численно равен площади, охватываемой траекторией в плоскости

³ Заметим, что в старой квантовой теории Бора–Зоммерфельда правило квантования постулировалось и слагаемое $1/2$ в правой части (1.40) было пропущено.

(p, x) — фазовом пространстве частицы. Разделив эту площадь на клетки площадью $2\pi\hbar$ каждая, мы получим всего n клеток. Но n есть число квантовых состояний с энергиями, не превышающими значения E_n , соответствующего рассматриваемой фазовой траектории. Таким образом, можно сказать, что в квазиклассическом случае каждому квантовому состоянию системы соответствует клетка в фазовом пространстве площадью $2\pi\hbar$. Другими словами, число квантовых состояний, приходящихся на элемент объема фазового пространства $\Delta p \Delta x$, есть

$$\frac{\Delta p \Delta x}{(2\pi\hbar)}.$$

Понятие о «клетках» в фазовом пространстве применимо и в общем случае системы с s степенями свободы, только теперь на элемент $\Delta\mathcal{V}$ $2s$ -мерного фазового объема приходится

$$\frac{\Delta\mathcal{V}}{(2\pi\hbar)^s} = \frac{\Delta q_1 \dots \Delta q_s \Delta p_1 \dots \Delta p_s}{(2\pi\hbar)^s}$$

квантовых состояний. В частности, для электрона (в конечном объеме квантования $V = L^3$) число состояний, приходящихся на интервал импульсов $d\mathbf{p}$ (от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$), есть

$$\boxed{\frac{V d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V p^2 dp d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}.} \quad (1.42)$$

Исходя из правила квантования Бора–Зоммерфельда, можно выяснить общий характер распределения уровней в энергетическом спектре. Пусть ΔE есть расстояние между двумя соседними уровнями, т. е. уровнями с отличающимися на единицу квантовыми числами n . Поскольку ΔE мало (при больших n) по сравнению с самой энергией E , то изменением положения точек поворота a и b (или деформацией контура интегрирования в (1.41)) при переходе от E к $E + \Delta E$ можно пренебречь. Поэтому разность выражений (1.41) для двух соседних уровней (с квантовыми числами $n+1$ и n) можно записать следующим образом:

$$2\pi\hbar = \oint p(E + \Delta E) dx - \oint p(E) dx \approx \Delta E \oint \frac{\partial p}{\partial E} dx.$$

Но $\partial E / \partial p = v = p/m$ — классическая скорость, так что

$$\oint \frac{\partial p}{\partial E} dx = \oint \frac{dx}{v} = T. \quad (1.43)$$

В результате для ΔE получаем следующее соотношение:

$$\Delta E \approx \frac{2\pi\hbar}{T} = \hbar\omega.$$

Здесь T и ω — период и частота колебательного движения классической частицы с энергией E в потенциальной яме. Таким образом, расстояние между соседними уровнями оказывается равным $\hbar\omega$. Хотя частота ω (как и период T) зависит от E , для целого ряда соседних уровней (разность номеров n которых мала по сравнению с самим n) соответствующие частоты ω можно приближенно считать одинаковыми. Поэтому мы приходим к выводу, что в каждом небольшом участке квазиклассической части спектра уровни расположены *эквидистантно*, с интервалом $\hbar\omega$.

Вычислим теперь нормировочный множитель в квазиклассической волновой функции. Поскольку волновая функция в классически недоступных областях ($x < a$ и $x > b$) экспоненциально затухает, вклад в нормировочный интеграл от этих областей экспоненциально мал. Таким образом, имеем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \approx \int_a^b |\Psi_{II}(x)|^2 dx = 1. \quad (1.44)$$

Подставляя явный вид $\Psi_{II}(x)$ (см. (1.37)) в (1.44) и учитывая, что квазиклассическая функция быстро осциллирует (это означает, что квадрат синуса может быть заменен на $1/2$), получим:

$$B = \left[\frac{1}{2} \int_a^b \frac{dx}{p(x)} \right]^{-1/2} = \left[\frac{4m}{T} \right]^{1/2} = \left[\frac{2m\omega}{\pi} \right]^{1/2}, \quad (1.45)$$

где T — классический период колебаний частицы с заданной энергией в яме, определяемый соотношением (1.43).

Появление периода классического движения в нормировке (1.45) не случайно и связано с вопросом в чем состоит «классичность» квазиклассической волновой функции (1.37)⁴. Действительно, согласно (1.37), (1.45), вероятность обнаружения частицы на интервале dx (усредненная по $n+1$ осцилляциям квадрата синуса на интервале (a, b)) есть

$$dW(x) = |\Psi_{II}(x)|^2 dx \approx \frac{2m}{T} \frac{dx}{p(x)} = \frac{2}{T} \frac{dx}{v(x)}$$

в точном соответствии с классическим результатом $dW_{cl}(x) = 2 dx / (T v(x)) = 2 dt / T$, где dt — время, проводимое частицей на интервале dx .

⁴ А также с физическим истолкованием множителя $1/\sqrt{p(x)}$ в квазиклассических волновых функциях.

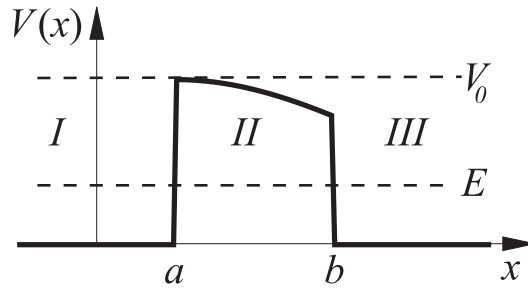


Рис. 1.3

1.6. Прохождение частицы через потенциальный барьер в квазиклассическом приближении

Рассмотрим частицу, движущуюся в потенциале $V(x)$, принимающем максимальное значение V_0 (см. рис. 1.3). Если энергия частицы $E < V_0$, то с точки зрения классической механики барьер является идеальным «зеркалом», т. е. все частицы полностью отражаются от барьера. В квантомеханическом рассмотрении возможно проникновение частицы через потенциальный барьер в область за барьером. В этом случае говорят о *туннельном эффекте*. Отметим, что туннельный эффект имеет чисто квантовую природу и в предельном переходе $\hbar \rightarrow 0$ (переход к классической механике) его вероятность равна нулю.

Для оценки вероятности туннелирования используем квазиклассическое приближение. Область движения частицы можно разделить на три части: I, II и III, указанные на рис. 1.3. Для упрощения вычислений будем полагать, что потенциал равен нулю для $x < a$ и $x > b$, следовательно, состояние частицы в областях I и III описывается плоскими волнами (волнами де Бройля.) Будем считать, что до падения на барьер частица находилась в области I, так что в области I решение уравнения Шредингера должно описывать как падающие на барьер частицы с импульсом p_0 (описываемые функцией $\exp[ip_0x/\hbar]$), так и частицы, отраженные от барьера (описываемые функцией $\exp[-ip_0x/\hbar]$). Таким образом, волновая функция в этой области должна быть представлена в виде суперпозиции двух волн:

$$\Psi_I(x) = A e^{ip_0x/\hbar} + B e^{-ip_0x/\hbar}. \quad (1.46)$$

В то же время, в области III волновая функция описывает лишь частицы, прошедшие через потенциальный барьер и улетающие в положительном направлении. Таким образом, при $x > b$ волновая функция имеет вид:

$$\Psi_{III}(x) = C e^{ip_0x/\hbar}. \quad (1.47)$$

Коэффициент прохождения D определяется как отношение плотности потока проходящих частиц к плотности потока падающих частиц, что дает:

$$D = |C/A|^2 \quad (1.48)$$

(см. [3] осн., ч. 2, п. 1.3). Если барьер, создаваемый *плавно* меняющимся потенциалом $V(x)$, достаточно широк (в соответствии с (1.19)), то в классически недоступной подбарьерной области II (см. рис. 1.3) точная волновая функция может быть заменена квазиклассической:

$$\Psi_{II}(x) = \frac{\alpha}{\sqrt{\varkappa(x)}} e^{\mathcal{P}(x)/\hbar} + \frac{\beta}{\sqrt{\varkappa(x)}} e^{-\mathcal{P}(x)/\hbar}, \quad (1.49)$$

где

$$\mathcal{P}(x) = \int_a^x \varkappa(x') dx' = \int_a^x \sqrt{2m[V(x') - E]} dx', \quad (1.50)$$

а α и β – некоторые константы, подлежащие определению путем сшива-ния решений (и их первых производных) на границах барьера. Так как потенциал $V(x)$ отличен от нуля вплоть до точек поворота, то квази-классическое приближение можно использовать и в бесконечно малой окрестности точек a и b . В этом случае сшивку волновых функций и их первых производных можно произвести непосредственно в точках a и b обычным методом (с учетом правила дифференцирования квазиклас-сических функций, т. е. считая предэкспоненциальные функции $\sqrt{\varkappa(x)}$ слабо меняющимися):

$$\begin{cases} (A e^{ip_0 a/\hbar} + B e^{-ip_0 a/\hbar}) \sqrt{p_a} & = \alpha + \beta, \\ (A e^{ip_0 a/\hbar} - B e^{-ip_0 a/\hbar}) i p_0 & = \sqrt{p_a}(\alpha - \beta), \\ \alpha e^\gamma + \beta e^{-\gamma} & = C e^{ip_0 b/\hbar} \sqrt{p_b}, \\ \sqrt{p_b}(\alpha e^\gamma - \beta e^{-\gamma}) & = C e^{ip_0 b/\hbar} i p_0, \end{cases} \quad (1.51)$$

где

$$p_a = \sqrt{2m[V(a) - E]}, \quad p_b = \sqrt{2m[V(b) - E]}, \quad \gamma = \mathcal{P}(b)/\hbar.$$

С учетом условия квазиклассичности (1.19) полагаем, что

$$\gamma \gg 1. \quad (1.52)$$

Разрешая систему (1.51) относительно переменных A и C (проде-лать вычисления самостоятельно), при условии (1.52) получим:

$$\frac{C}{A} = \frac{4 e^{-\gamma - ip_0(b-a)/\hbar}}{\left(\frac{1}{\sqrt{p_a}} - \frac{\sqrt{p_a}}{ip_0}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{p_b}} - \frac{\sqrt{p_b}}{ip_0}\right)}$$

или для коэффициента D :

$$D = D_0 e^{-2\gamma}, \quad D_0 = \frac{16}{\frac{p_b}{p_a} + \frac{p_a p_b}{p_0^2} + \frac{p_0^2}{p_a p_b} + \frac{p_a}{p_b}}. \quad (1.53)$$

Отметим, что явный вид слабо зависящего от энергии предэкспоненциального множителя зависит от вида потенциала, в то время как зависимость $e^{-2\gamma/\hbar}$ является универсальной для *всех* потенциалов. Следовательно, с экспоненциальной точностью имеем:

$$D \sim \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[V(x) - E]} dx \right]. \quad (1.54)$$

Универсальный результат (1.54) для потенциала произвольного вида может быть получен также и с помощью использования формул сопряжения (см. § 50 в [1] доп.).

Глава 2.

Стационарная теория возмущений

Точное аналитическое решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

определяющего энергию и волновые функции стационарных состояний, возможно только для некоторых простейших потенциальных полей, соответствующих идеализированным системам (например, прямоугольная бесконечно глубокая потенциальная яма, линейный гармонический осциллятор, заряженная частица в кулоновском поле точечного заряда). При исследовании реальных атомных и ядерных систем приходится прибегать к приближенным методам вычисления собственных значений и собственных функций гамильтониана. В предыдущей главе был рассмотрен один из таких методов, не требующий численного интегрирования уравнения Шредингера, — квазиклассическое приближение. Другой аналитический метод, называемый теорией возмущений (ТВ), развит для случая, когда гамильтониан \hat{H} рассматриваемой задачи может быть представлен в виде:

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

где \hat{H}_0 — гамильтониан идеализированной задачи, допускающей точное аналитическое решение, а $\hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{H}_0$ — 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 собственные функции гамильтониана \hat{H} через известное решение задачи с гамильтонианом \hat{H}_0 . Формализм теории возмущений различается в зависимости от того, какое (вырожденное или невырожденное) состояние гамильтониана \hat{H}_0 используется в качестве «нулевого» приближения для решения задачи. Ниже эти случаи рассматриваются отдельно.

2.1. Теория возмущений для невырожденного уровня

Пусть значения энергий $E_l^{(0)}$ и волновые функции $\Psi_l^{(0)}$ «невозмущенной» системы с гамильтонианом \hat{H}_0 известны:

$$\hat{H}_0 \Psi_l^{(0)} = E_l^{(0)} \Psi_l^{(0)}. \quad (2.1)$$

Для решения задачи целесообразно переписать исходное стационарное уравнение Шредингера

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

в энергетическом представлении, выбирая в качестве базиса решение «невозмущенной» задачи (2.1). Разлагая искомую функцию Ψ по известному базису гамильтониана \hat{H}_0 :

$$\Psi = \sum_n \underbrace{a_n}_? \Psi_n^{(0)}, \quad (2.3)$$

подставляя (2.3) в (2.2) с учетом (2.1), умножая на $\Psi_m^{(0)*}(\xi)$ и интегрируя по ξ , вместо дифференциального уравнения (2.2) получаем эквивалентную ему бесконечную систему алгебраических уравнений для коэффициентов $\{a_n\}$ (см. также ч. 1, п. 3.4):

$$\left[\underbrace{E}_? - E_m^{(0)} \right] \underbrace{a_m}_? = \sum_n V_{mn} \underbrace{a_n}_?, \quad (2.4)$$

где

$$V_{mn} = \int \Psi_m^{(0)*}(\xi) \hat{V}(\xi) \Psi_n^{(0)}(\xi) d\xi \quad (2.5)$$

— матричный элемент оператора возмущения \hat{V} . В дираковских обозначениях

$$V_{mn} = \langle m | \hat{V} | n \rangle; \quad a_n = \langle n | \Psi \rangle; \quad |n\rangle \equiv \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle. \quad (2.6)$$

Отыскание энергии E и коэффициентов a_n в общем случае сводится к диагонализации бесконечной матрицы системы (2.4). Однако в случае малого \hat{V} спектр E_l и собственные функции Ψ_l оператора \hat{H} мало отличаются от $E_l^{(0)}$ и $\Psi_l^{(0)}$, что позволяет развить достаточно эффективный *приближенный* метод решения (2.4). Для этого выделим безразмерный

малый параметр λ в операторе \hat{V} явно ¹:

$$\hat{V} = \lambda \hat{W}, \quad V_{mn} = \lambda W_{mn}, \quad (2.7)$$

и будем искать решения матричного уравнения Шредингера (2.4) в виде разложения в ряд по степеням λ :

$$E_l = E_l^{(0)} + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots; \quad (2.8)$$

$$a_m = a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots \quad (2.9)$$

Сущность *теории возмущений* состоит в последовательном вычислении поправок $\{E_l^{(k)}\}$ и $\{a_m^{(k)}\}$ в разложениях (2.8) и (2.9) с использованием решений уравнения Шредингера для невозмущенной системы.

Если состояние невозмущенной системы с энергией $E_l^{(0)}$ невырожденное, то и состояние с энергией E_l также будет невырожденным, причем

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi = \Psi_l^{(0)}.$$

Поэтому в соответствии с (2.3) в разложении (2.9) необходимо положить

$$\boxed{a_m^{(0)} = \delta_{ml}}. \quad (2.10)$$

Дальнейший ход решения задачи состоит в подстановке (2.8)–(2.10) в систему (2.4)

$$\begin{aligned} [E_l^{(0)} - E_m^{(0)} + \lambda E_l^{(1)} + \lambda^2 E_l^{(2)} + \dots][\delta_{ml} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots] = \\ = \lambda \sum_n W_{mn} [\delta_{nl} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots] \end{aligned} \quad (2.11)$$

и приравняв слагаемых с одинаковыми степенями λ в правой и левой части (2.11). Следует рассмотреть случаи $m = l$ и $m \neq l$.

1. При $m = l$ получаем первую систему связанных уравнений для $\{E_l^{(k)}\}$ и $\{a_n^{(k)}\}$:

$$\left. \begin{aligned} E_l^{(1)} &= W_{ll}; \\ E_l^{(2)} + E_l^{(1)} a_l^{(1)} &= \sum_n W_{ln} a_n^{(1)}; \\ &\dots \end{aligned} \right\}. \quad (2.12)$$

¹ Явный вид этого параметра зависит от конкретной задачи. Пусть, например, $\hat{V} = -e\mathcal{E}x$, где e — заряд электрона, \mathcal{E} — напряженность внешнего электрического поля, действующего на систему с гамильтонианом \hat{H}_0 . Вводя боровский радиус a_0 и атомную единицу напряженности электрического поля $\mathcal{E}_0 = |e|/a_0^2 \approx 5,1 \times 10^9$ В/см, \hat{V} можно переписать в виде: $\hat{V} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \frac{x}{a_0} \frac{e^2}{a_0}$; в случае слабого поля \mathcal{E} (то есть $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0$) величина $\lambda \equiv \mathcal{E}/\mathcal{E}_0 \ll 1$ может рассматриваться как малый параметр.

2. При $m \neq l$ получаем вторую систему, аналогичную (2.12):

$$\left. \begin{aligned} a_m^{(1)} [E_l^{(0)} - E_m^{(0)}] &= W_{ml}; \\ E_l^{(1)} a_m^{(1)} + [E_l^{(0)} - E_m^{(0)}] a_m^{(2)} &= \sum_n W_{mn} a_n^{(1)}; \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\}. \quad (2.13)$$

Каждое k -е уравнение систем (2.12) и (2.13) соответствует слагаемым порядка λ^k в (2.4).

Из (2.8), (2.12) следует, что в первом порядке теории возмущений (т.е. учитывая лишь члены порядка λ) энергия квантовой системы выражается формулой

$$E = E_l^{(0)} + \lambda \underbrace{E_l^{(1)}}_{W_{ll}} \stackrel{(2.7)}{=} E_l^{(0)} + V_{ll}. \quad (2.14)$$

Таким образом, поправка к энергии изолированного уровня в первом порядке теории возмущений равна среднему значению оператора возмущения V в соответствующем невозмущенном состоянии:

$$\boxed{\Delta E_l^{(1)} = V_{ll} = \int \Psi_l^{(0)*}(\xi) \hat{V} \Psi_l^{(0)}(\xi) d\xi.} \quad (2.15)$$

Используя первое уравнение (2.13) и соотношение (2.3), находим волновую функцию Ψ_l в первом порядке по величине возмущения:

$$\Psi_l = (1 + \lambda \underbrace{a_l^{(1)}}_?) \Psi_l^{(0)} + \lambda \sum_m' \frac{W_{ml}}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (2.16)$$

Штрих над знаком суммы с энергетическим знаменателем означает отсутствие слагаемого с $m = l$. Это так называемая *спектральная сумма*. Легко видеть ее *ортогональность невозмущенному состоянию*. Величина $\lambda a_l^{(1)}$ определяется из условия нормировки функции Ψ_l . Функции $\Psi_l^{(0)}$ предполагаются нормированными, поэтому из условия нормировки с точностью до λ^2 следует соотношение:

$$a_l^{(1)} + a_l^{(1)*} = 0.$$

Следовательно $a_l^{(1)}$ — чисто мнимое (то есть $a_l^{(1)} = i\alpha_l$, так что $1 + i\lambda\alpha_l \approx \approx e^{i\lambda\alpha_l}$) и, так как волновые функции определяются с точностью до

фазового множителя, можно положить $a_l^{(1)} = 0$. Итак, в первом порядке теории возмущений волновая функция определяется выражением:

$$\Psi_l = \Psi_l^{(0)} + \sum'_m \frac{V_{ml}}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (2.17)$$

Подставляя далее значение $a_m^{(1)}$ из первого уравнения (2.13) во второе уравнение (2.12), находим величину $E_l^{(2)}$:

$$E_l^{(2)} = \sum'_m \frac{W_{lm}W_{ml}}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Таким образом, во втором порядке теории возмущений энергия l -го стационарного состояния выражается формулой:

$$E_l = E_l^{(0)} + \Delta E_l^{(1)} + \Delta E_l^{(2)} = E_l^{(0)} + V_{ll} + \sum'_m \frac{|V_{lm}|^2}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.18)$$

Из (2.18) следует, что поправка второго порядка к энергии $\Delta E_0^{(2)}$ основного состояния всегда отрицательна (энергия $E_0^{(0)}$ наименьшая из всех возможных).

Полученные формулы для поправок к энергиям и волновым функциям легко переписать и в дираковских обозначениях:

$$\Delta E_l^{(1)} = \langle l | \hat{V} | l \rangle; \quad (2.19)$$

$$\Delta E_l^{(2)} = \sum'_m \frac{\langle l | \hat{V} | m \rangle \langle m | \hat{V} | l \rangle}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad (2.20)$$

$$|\Delta \Psi_l^{(1)}\rangle = \sum'_m \frac{|m\rangle \langle m | \hat{V} | l \rangle}{E_l^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2.21)$$

Формулы (2.19)–(2.21) иногда можно использовать и при наличии вырождения начального состояния с энергией $E_l^{(0)}$. Пусть невозмущенное значение энергии $E_l^{(0)}$ вырождено с кратностью f , т. е.

$$\hat{H}_0 \Psi_{lk}^{(0)} = E_l^{(0)} \Psi_{lk}^{(0)},$$

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

$$\langle l'k' | V | nk \rangle = B_{k,l'l} \delta_{k'k}. \quad (2.22)$$

Физически это означает, что интеграл движения, обуславливающий вырождение в невозмущенной задаче, после наложения возмущения по-прежнему остается интегралом движения. В данном случае при $k \neq k'$, $l' = l$ числители спектральных сумм в (2.20), (2.21) вместе со знаменателями обращаются в 0, т. е. появляется неопределенность $\frac{0}{0}$. Если такие слагаемые положить равными нулю, то при выполнении условия (2.22) можно по-прежнему пользоваться теорией возмущений для невырожденных уровней, рассматривая квантовое число k как *параметр*. Другими словами, задачу нужно решать независимо для каждого *фиксированного* значения k , пользуясь теорией возмущений для невырожденных уровней. При этом поправки к энергии могут зависеть от параметра k (*снятие вырождения*).

Если в уравнении Шредингера с гамильтонианом (2.1) 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 (2.19) при вычислении $\Delta E_n^{(1)}$ ограничиваются $\Psi_n^{(0)}$, в (2.21) при нахождении $\Delta E_n^{(2)}$ в волновой функции оставляют $\Delta \Psi_n^{(1)}$ и т. д.²

Ряды теории возмущений (2.8), (2.9) могут быть как сходящимися, так и *асимптотическими*. В качестве примера можно рассмотреть возмущение вида λx^3 , действующее на линейный гармонический осциллятор. В этом случае движение становится инфинитным. Поэтому, начиная с некоторого слагаемого, ряды (2.8), (2.9) *расходятся*. Предлагаем проверить это самостоятельно.

В большинстве случаев формулы (2.19)–(2.21) оказываются достаточными для приближенного решения задачи. Условие их применимости сводится, очевидно, к выполнению неравенства

$$|V_{nm}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|. \quad (2.23)$$

На практике обычно поступают следующим образом. Вначале находят поправку первого порядка к энергии по формуле (2.19). Если она оказывается ненулевой, решение задачи завершают. Если $E_n^{(1)} = 0$ (что может быть обусловлено определенной симметрией оператора \hat{V} и функций $\Psi_n^{(0)}$), это еще не означает, что поправка отсутствует вообще. 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

² Вообще, зная лишь поправки к волновой функции вплоть до $\Psi_n^{(k)}$, можно получить поправки к энергии до $E_n^{(2k+1)}$.

поправка к энергии $E_n^{(k)}$ становится ненулевой, вычисления прекращаются. Данная процедура иногда называется поиском поправок в первом исчезающем порядке теории возмущений.

2.2. Теория возмущений при наличии двух близких уровней

Прежде чем развить метод теории возмущений при наличии вырождения, рассмотрим частный случай предыдущего формализма — случай двух близких уровней. Он позволяет исследовать также и особенности решения задачи при наличии двукратного вырождения невозмущенного значения энергии $E_l^{(0)}$.

Из формул (2.20), (2.21) следует, что если среди собственных значений гамильтониана \hat{H}_0 есть одно или несколько близких к $E_l^{(0)}$ (на столько, что для них перестает выполняться условие (2.23)), то поправки к волновой функции и энергии l -го уровня будут велики из-за малости энергетических знаменателей, и пользоваться этими формулами нельзя. Если, однако, число собственных значений \hat{H}_0 , близких к $E_l^{(0)}$, невелико, то можно изменить метод вычислений так, чтобы исключить появление больших поправок. Покажем это на примере двух близких уровней.

Пусть оператор \hat{H}_0 имеет два близких собственных значения $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$, которым соответствуют собственные функции $\Psi_1^{(0)}$ и $\Psi_2^{(0)}$, а все остальные собственные значения расположены далеко от них. При вычислении поправки к волновой функции по формуле (2.20) мы убедимся, что из-за малого знаменателя $E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$ вклад функции $\Psi_2^{(0)}$ будет велик. Поэтому целесообразно *уже в нулевом приближении* искать решение в виде линейной комбинации невозмущенных волновых функций, соответствующих близким энергиям:

$$\Psi = a\Psi_1^{(0)} + b\Psi_2^{(0)}, \quad (2.24)$$

т. е. ограничиться в энергетическом представлении только вкладом состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Стационарное уравнение Шредингера в таком упрощенном представлении принимает вид системы двух алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)a + H_{12}b &= 0; \\ H_{21}a + (H_{22} - E)b &= 0, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где

$$H_{mn} = E_m^{(0)}\delta_{mn} + \langle m | \hat{V} | n \rangle, \quad m, n = 1, 2. \quad (2.26)$$

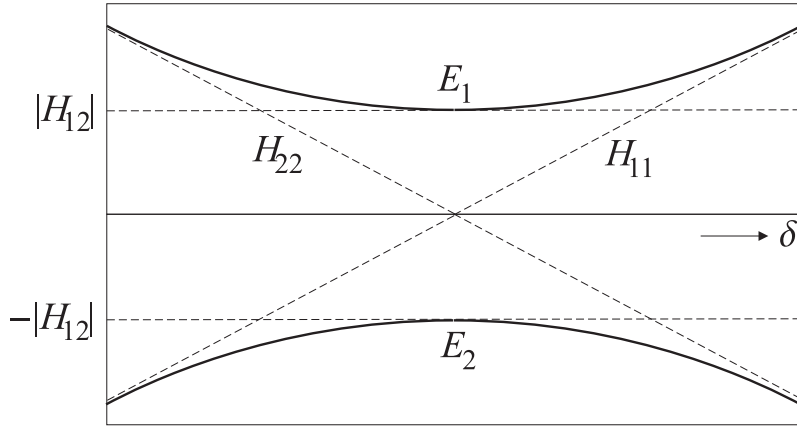


Рис. 2.1

Из условия нетривиальной разрешимости системы (2.25) находим два значения энергии:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}, \quad (2.27)$$

где знак «плюс» относится к уровню E_1 , а «минус» — к E_2 .

Если для данных состояний выполняется условие

$$|H_{11} - H_{22}| \gg |H_{12}|, \quad (2.28)$$

то из (2.27) следуют значения энергии

$$E_1 = H_{11} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}} \stackrel{(2.26)}{=} E_1^{(0)} + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^{(0)} + V_{11} - (E_2^{(0)} + V_{22})};$$

$$E_2 = H_{22} + \frac{|H_{12}|^2}{H_{22} - H_{11}} \stackrel{(2.26)}{=} E_2^{(0)} + V_{22} + \frac{|V_{12}|^2}{E_2^{(0)} + V_{22} - (E_1^{(0)} + V_{11})},$$

совпадающие с точностью до слагаемых $\sim V^2$ с результатом теории возмущений для невырожденных уровней (2.18).

Для противоположного (2.28) условия

$$|H_{11} - H_{22}| \ll |H_{12}| \quad (2.29)$$

имеем:

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \left\{ |H_{12}| + \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{8|H_{12}|} \right\}. \quad (2.30)$$

На рис. 2.1 на основе формулы (2.27) показаны энергии E_1 и E_2 как функции разности $\delta = H_{11} - H_{22}$ для некоторого фиксированного значения H_{12} . Значения H_{11} и H_{22} указаны штриховыми линиями. Поправки

второго порядка к значениям энергии изображаются на рисунке разностью между сплошной и ближайшей штриховой линией. Интересно, что поправки второго порядка к значениям H_{11} и H_{22} всегда увеличивают расстояния между уровнями. В связи с этим иногда говорят об «отталкивании уровней», понимая под этим явлением увеличение расстояния между двумя близкими уровнями, когда в операторе Гамильтона учитываются слагаемые, которые отбрасываются в более упрощенной задаче.

Из уравнений (2.25) можно найти отношение коэффициентов a и b , определяющих волновую функцию (2.24):

$$\left(\frac{a}{b}\right)_1 = \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2}; \quad \left(\frac{a}{b}\right)_2 = -\operatorname{tg} \frac{\beta}{2},$$

где

$$\beta = \operatorname{arctg} \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}}. \quad (2.31)$$

Таким образом, нормированные волновые функции состояний, соответствующих энергиям E_1 и E_2 , будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \Psi_1^{(0)} \cos \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \sin \frac{\beta}{2}; \\ \Psi_2 &= -\Psi_1^{(0)} \sin \frac{\beta}{2} + \Psi_2^{(0)} \cos \frac{\beta}{2}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Если выполняется условие (2.28), то из (2.31) следует, что $\beta \approx 0$ и $\Psi_1 \approx \Psi_1^{(0)}$, $\Psi_2 \approx \Psi_2^{(0)}$, т.е. при наличии возмущения *одно из невозмущенных состояний будет давать доминирующий вклад* (другими словами, уровни $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$ фактически будут «далекими»). Наоборот, если выполняется условие (2.29), то $\beta = \pi/2$, поэтому $\Psi_1^{(0)}$ и $\Psi_2^{(0)}$ выступают в (2.32) с равными долями (это и есть случай «истинно близких» уровней в узком смысле слова).

Если теперь для отыскания поправок к энергии E_1 (или E_2) и волновой функции Ψ_1 (или Ψ_2) использовать найденные в нулевом приближении уровни энергии

$$E_1, \quad E_2, \quad E_3^{(0)}, \quad E_4^{(0)}$$

и волновые функции

$$\Psi_1, \quad \Psi_2, \quad \Psi_3^{(0)}, \quad \Psi_4^{(0)},$$

то в энергетических знаменателях спектральных сумм (2.20), (2.21) *не будет встречаться малая разность* $E_1 - E_2$, так как числитель соответствующего слагаемого $\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle$ равен нулю в силу того, что обе

функции Ψ_1 и Ψ_2 являются решениями стационарного уравнения Шредингера с полным гамильтонианом (2.1). Следовательно, определение поправок более высокого порядка можно далее вести обычным методом теории возмущений для невырожденных «далеких» уровней.

2.3. Теория возмущений при наличии вырождения

Результаты предыдущего параграфа остаются справедливыми и при совпадении энергии двух уровней, т. е. при наличии двукратно-го вырождения ($E_1^{(0)} = E_2^{(0)}$). Легко обобщить эти результаты и на случай f -кратного вырождения уровня $E_l^{(0)}$. Соответствующие невозмущенные волновые функции теперь нужно снабдить дополнительным индексом $k = 1, 2, \dots, f$:

$$\Psi_l^{(0)} \rightarrow \Psi_{lk}^{(0)}.$$

Рассмотрим теперь случай, когда условие (2.22) не выполняется. Тогда необходимо отказаться от (2.10) и в качестве функции нулевого приближения взять линейную комбинацию

$$\Psi_l = \sum_{k=1}^f a_k \Psi_{lk}^{(0)}. \quad (2.33)$$

Другими словами, воспользуемся «редуцированным» энергетическим представлением, ограничившись лишь невозмущенными вырожденными состояниями, относящимися к одному и тому же уровню $E_l^{(0)}$. В этом представлении после подстановки (2.33), умножения на $\Psi_{lm}^{(0)*}$ и интегрирования по ξ уравнение Шредингера с гамильтонианом (2.1) превращается в систему f линейных однородных алгебраических уравнений относительно $\{a_k\}$:

$$\sum_{k=1}^f (H_{mk} - E_l \delta_{mk}) a_k = 0, \quad (2.34)$$

где $m = 1, \dots, f$;

$$H_{mk} = \langle lm | \hat{H} | lk \rangle;$$

E_l — подлежащее определению «возмущенное» значение энергии.

Условием нетривиальной разрешимости системы (2.34) является обращение в нуль ее детерминанта:

$$\det \| H_{mk} - E_l \delta_{mk} \| = 0. \quad (2.35)$$

Раскрывая определитель в левой части (2.35), получим уравнение степени f относительно E_l (оно называется вековым, или *секулярным*³).

³ Термин заимствован из небесной механики.

Ввиду эрмитовости матрицы H_{mk} это уравнение имеет f вещественных корней. Если все корни различны, то f -кратно вырожденный уровень $E_l^{(0)}$ невозмущенной системы расщепляется на f различных подуровней E_{lk} (полное снятие вырождения возмущением \hat{V}), n -му подуровню будет соответствовать функция

$$\Psi_{ln} = \sum_{k=1}^f a_{kn} \Psi_k^{(0)}, \quad (2.36)$$

коэффициенты $\{a_{kn}\}$ которой определяются из системы уравнений (2.34) при подстановке вместо E_l значения E_{ln} , найденного из (2.35). Нормированные функции (2.36) называются *правильными функциями нулевого приближения*. Если же один или несколько корней уравнения являются кратными, то вырождение снимается частично. При этом волновые функции (2.36) определяются неоднозначно. Каждому g -кратному корню уравнения (2.35) будут соответствовать g линейно независимых комбинаций (2.36), которые тем не менее можно ортогонализировать.

Развитая в данном разделе техника применима и при выполнении условия (2.22). При этом, однако, матрица H_{mk} будет диагональной и можно пользоваться более простыми формулами.

Легко заметить, что правильные функции нулевого приближения (2.36) приводят к появлению поправок *первого порядка* к уровню $E_l^{(0)}$ (сравнить со случаем двукратного вырождения в предыдущем разделе).

Для получения поправок более высокого порядка в спектральные суммы (2.20), (2.21) необходимо включить состояния, относящиеся к *другим невозмущенным энергетическим уровням*. В частности, поправки *второго порядка* к энергии f -кратно вырожденного уровня $E_l^{(0)}$ при *нулевых* матричных элементах $\langle lk | \hat{V} | lm \rangle$ также вычисляются из решения секулярного уравнения (2.35), в котором производится замена:

$$\langle lk | \hat{V} | lm \rangle \rightarrow \sum_{j \neq l} \frac{\langle lk | \hat{V} | j \rangle \langle j | \hat{V} | lm \rangle}{E_m^{(0)} - E_j^{(0)}}.$$

Суммирование не распространяется на вырожденные состояния, принадлежащие уровню $E_l^{(0)}$.

Глава 3.

Вариационный метод

Еще один метод приближенного решения стационарного уравнения Шредингера основан на использовании наперед заданного (из общих соображений, основанных на учете особенностей каждой конкретной задачи) вида волновой функции, содержащего то или иное число произвольных параметров, и последующем подборе значений этих параметров. Это так называемый *вариационный метод*. Мы ограничимся его применением лишь к финитному движению (хотя его можно адаптировать и к задачам рассеяния).

3.1. Вариационный принцип

Основное состояние

Пусть \hat{H} — гамильтониан, у которого дискретный спектр ограничен снизу собственным значением E_0 (энергия основного состояния). Вариационный принцип основывается на следующем неравенстве:

$$E_0 \leq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (3.1)$$

где Ψ_0 — произвольная (из \mathbb{L}^2) функция, удовлетворяющая условию нормировки:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1. \quad (3.2)$$

Доказательство (3.1) легко провести, если разложить произвольную квадратично-интегрируемую функцию Ψ_0 по полной ортонормированной системе собственных функций $\{\Phi_n\}$ оператора \hat{H} ¹:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n^{(0)} |\Phi_n\rangle, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n^{(0)}|^2 = 1, \quad (3.3)$$

где

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n, \quad E_{n>0} \geq E_0. \quad (3.4)$$

¹ Заметим, что набор коэффициентов $\{c_n^{(0)}\}$ является энергетическим представлением состояния Ψ_0 .

Подставляя (3.3) в матричный элемент $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ и учитывая (3.4) и ортонормированность собственных функций $\{\Phi_n\}$, приходим к неравенству (3.1):

$$\langle E \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n^{(0)}|^2 E_n \geq E_0 \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n^{(0)}|^2}_1 = E_0.$$

Таким образом, на языке вариационного исчисления истинная волновая функция основного состояния Φ_0 является экстремалью функционала $J(\Psi_0, \Psi_0^*) = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, а энергия основного состояния E_0 есть минимальное значение этого функционала, соответствующее функции $\Psi_0 = \Phi_0$.

Возбужденные состояния

Соотношение типа (3.1) нетрудно получить и для случая возбужденных состояний. Так, для *первого* возбужденного состояния (с точной энергией E_1) произвольную волновую функцию Ψ_1 нужно выбрать так, чтобы в разложении (3.3) отсутствовало слагаемое с $n = 0$ (поскольку Ψ_1 должна быть ортогональной точной функции Φ_0):

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n^{(1)} |\Phi_n\rangle, \quad \sum_{n=1}^{\infty} |c_n^{(1)}|^2 = 1. \quad (3.5)$$

Повторяя теперь вывод неравенства (3.1), получаем его модификацию для случая первого возбужденного состояния:

$$\boxed{E_1 \leq \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle}. \quad (3.6)$$

Аналогичным образом, для k -го возбужденного состояния из разложения функции Ψ_k по базису $\{\Phi_n\}$ необходимо исключить все слагаемые с $n = 0, \dots, (k-1)$, обеспечив тем самым ортогональность Ψ_k ко всем точным функциям $\Phi_0 \dots, \Phi_{k-1}$. Приведем окончательный результат:

$$\boxed{E_k \leq \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle}. \quad (3.7)$$

Соотношения (3.1), (3.6), (3.7) составляют основу вариационного метода, поскольку они позволяют сформулировать вариационный принцип: *при произвольном выборе волновой функции Ψ среднее значение энергии всегда будет ограниченным снизу точным значением энергии соответствующего стационарного состояния*². Это означает, что

² Зависящего от дополнительных условий, налагаемых на Ψ .

сущность вариационного метода состоит в решении вариационной задачи:

$$E = \min \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

при дополнительных условиях нормировки

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (3.9)$$

и ортогональности искомой функции Ψ волновым функциям всех ниже лежащих возбужденных состояний. Матричный элемент в правой части (3.8) называется *энергетическим функционалом* $J(\Psi, \Psi^*)$.

В практических приложениях сформулированный выше вариационный принцип может использоваться двояко, в зависимости от того, какая информация об искомой волновой функции нас интересует. Наиболее часто в вариационном методе используют пробные (варьируемые) функции заданного аналитического вида с неизвестными параметрами, оптимальные значения которых и получаются в результате вариационной процедуры (так называемый метод Ритца). Однако можно варьировать и *форму* (т. е. аналитический вид) искомой волновой функции, как это обычно делается, например, в вариационном выводе уравнений классической механики. В этом случае вариационный принцип не позволяет получить явные выражения для волновых функций, а дает лишь уравнения для этих функций. Ниже кратко описаны оба варианта вариационного метода.

3.2. Вариационный метод Ритца

Прямой вариационный метод (или *метод Ритца*) сводится к выбору «пробной функции» $\Psi(\xi; \alpha, \beta, \dots)$ с заданным аналитическим видом и *конечным* числом неизвестных параметров α, β, \dots . Получающийся при этом энергетический функционал

$$J(\alpha, \beta, \dots) = \frac{\int \Psi^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \Psi(\xi; \alpha, \beta, \dots) d\xi}{\int \Psi^*(\xi; \alpha, \beta, \dots) \Psi(\xi; \alpha, \beta, \dots) d\xi} \quad (3.10)$$

будет функцией этих параметров (обратим внимание, что знаменатель функционала (3.10) автоматически учитывает условие нормировки (3.9), (3.15)).

В соответствии с (3.8), при произвольных параметрах (α, β, \dots) значение функционала $J(\alpha, \beta, \dots)$ ограничено снизу точным значением энергии. Поэтому $J(\alpha, \beta, \dots)$ должен иметь локальный минимум, положение которого $(\alpha_0, \beta_0, \dots)$ вычисляется из решения уравнений

$$\left. \frac{\partial J}{\partial \alpha} \right|_{\alpha_0, \beta_0, \dots} = \left. \frac{\partial J}{\partial \beta} \right|_{\alpha_0, \beta_0, \dots} = \dots = 0. \quad (3.11)$$

В случае возбужденных состояний систему (3.11) необходимо дополнить условиями ортогональности пробной функции $\Psi(\xi; \alpha, \beta, \dots)$ волновым функциям Ψ_l состояний с меньшими значениями энергии. Так, для k -го возбужденного состояния потребуется учесть k дополнительных условий:

$$\int \Psi_l^*(\xi) \Psi(\xi; \alpha_0, \beta_0, \dots) d\xi = 0, \quad l = \underbrace{0, 1, \dots, k-1}_{k \text{ штук}}. \quad (3.12)$$

Заметим, что часть равенств (3.12) может выполняться тождественно вследствие определенной симметрии.

После подстановки найденных значений $(\alpha_0, \beta_0, \dots)$ в энергетический функционал и пробную функцию получаем соответственно *вариационное значение энергии*

$$E_{\text{var}} = J(\alpha_0, \beta_0, \dots)$$

и *вариационную волновую функцию*

$$\Psi_{\text{var}}(\xi) = \Psi(\xi; \alpha_0, \beta_0, \dots).$$

При произвольном выборе пробной функции вариационное значение энергии соотносится с точным в соответствии с (3.8):

$$E_{\text{var}} \geq E. \quad (3.13)$$

Вариационная функция *не обязана* удовлетворять уравнению Шредингера (последнее случается лишь, если удалось угадать правильный аналитический вид точного решения с точностью до произвольных констант – варьируемых параметров)³. Чем ближе вариационная функция к точной, тем неравенство (3.13) ближе к строгому равенству. Если же вариационная функция совпадает с точной, получится и точное значение энергии. Поэтому залогом успешного использования метода Ритца является удачный выбор пробной функции. Необходимо учитывать симметрию задачи, правильное асимптотическое поведение пробной функции, а также выбирать ее в соответствии с осцилляционной теоремой (если речь идет об одномерной задаче). Примеры решения конкретных вариационных задач с анализом пробных функций содержатся, например, в [3] из списка основной литературы (гл. 3).

Метод Ритца эффективен при исследовании основного и нескольких первых возбужденных состояний.

³ Выбирая, например, для основного состояния осциллятора пробную функцию в виде $\Psi_0(x; \alpha, \beta) = \alpha \exp(-\beta x^2)$.

3.3. Вариационный вывод уравнения Шредингера для стационарных состояний

В качестве примера использования вариационного метода с варьированием формы волновой функции получим уравнение Шредингера для стационарных состояний квантовой системы с гамильтонианом \hat{H} . В соответствии с (3.8), (3.9), для этого необходимо методами вариационного исчисления минимизировать функционал

$$J = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi \quad (3.14)$$

при дополнительном условии

$$\int \Psi^* \Psi d\xi = 1, \quad (3.15)$$

налагаемом на варьируемые функции Ψ и Ψ^* (ввиду комплексности Ψ , в общем случае они рассматриваются как независимые). Это математическая задача поиска условного экстремума. Она сводится к задаче безусловного экстремума введением неопределенного множителя Лагранжа, который мы обозначим буквой E , и варьированием следующего функционала:

$$\tilde{J} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\xi - E \int \Psi^* \Psi d\xi = \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\xi. \quad (3.16)$$

Теперь функционал \tilde{J} варьируется по функциям Ψ и Ψ^* , которые рассматриваются как независимые:

$$\delta \tilde{J} = \delta \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\xi = \int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\xi + \int \Psi^* (\hat{H} - E) \delta \Psi d\xi.$$

Условие минимума функционала \tilde{J} сводится к обращению в нуль его вариации или, с учетом самосопряженности гамильтониана, к равенству

$$\int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\xi + \int \delta \Psi (\hat{H} - E)^* \Psi^* d\xi = 0. \quad (3.17)$$

Равенство (3.17) выполняется при произвольных независимых вариациях $\delta \Psi$ и $\delta \Psi^*$ при условии, что Ψ и Ψ^* удовлетворяют стационарным уравнениям Шредингера:

$$(\hat{H} - E) \Psi = 0, \quad (\hat{H}^* - E) \Psi^* = 0.$$

Таким образом, в нашей задаче множитель Лагранжа соответствует энергии стационарного состояния.

Глава 4.

Теория квантовых переходов

В данной главе будет рассмотрено действие *переменного* внешнего поля $\hat{V}(\xi, t)$ на систему с заданным стационарным гамильтонианом $\hat{H}_0(\xi)$. В этом случае система описывается *нестационарным уравнением Шредингера*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi, t) = [\hat{H}_0(\xi) + \hat{V}(\xi, t)]\Psi(\xi, t) \quad (4.1)$$

и уже не имеет стационарных состояний, поскольку полный гамильтониан системы

$$\hat{H}(\xi, t) = \hat{H}_0(\xi) + \hat{V}(\xi, t) \quad (4.2)$$

не является интегралом движения (так как $\partial\hat{H}(\xi, t)/\partial t \neq 0$). Данная глава знакомит читателя с наиболее известным приближенным методом решения уравнения (4.1) – нестационарной теорией возмущений, а также с общими свойствами таких нестационарных систем.

4.1. Квантовые переходы

Пусть внешнее возмущение $\hat{V}(\xi, t)$ (рассматриваемое как функция времени) включается в момент времени $t = 0$, а выключается в момент $t = \tau$ (рис. 4.1).

Будем считать, что до момента времени $t = 0$ система находилась в одном из стационарных состояний гамильтониана $\hat{H}_0(\xi)$ с энергией E_i . Обозначим его $|i\rangle$ и будем называть *начальным* состоянием (по-английски initial – отсюда и обозначение). В промежутке времени $0 \leq t \leq \tau$ гамильтониан зависит от времени, поэтому энергия *не будет иметь определенного значения*. Начиная с момента $t = \tau$, гамильтониан системы вновь становится стационарным: ($\hat{H}(\xi, t \geq \tau) = \hat{H}_0(\xi)$). Поэтому ее состояние в

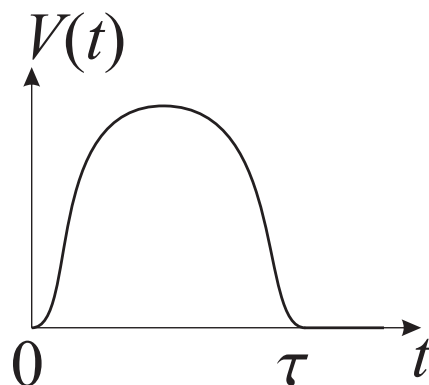


Рис. 4.1

любой момент времени $t \geq \tau$ может быть представлено в виде суперпозиции стационарных состояний гамильтониана $\hat{H}_0(\xi)$ с *постоянными* коэффициентами, зависящими от времени τ действия внешнего возмущения как от параметра:

$$\Psi(\xi, t > \tau) = \sum_k a_k(\tau) \psi_k(\xi) e^{iE_k t/\hbar}. \quad (4.3)$$

Очевидно, что это состояние является нестационарным, а коэффициент $a_k(\tau)$ определяет амплитуду вероятности обнаружения системы в стационарном состоянии $|k\rangle$ после прекращения действия внешнего поля. Если $|k\rangle$ отличается от $|i\rangle$, то говорят, что, вследствие действия внешнего возмущения $\hat{V}(\xi, t)$, *система совершила квантовый переход* из начального состояния $|i\rangle$ с энергией E_i в *конечное* состояние $|k\rangle$ с энергией E_k . Часто конечные (англ. final) состояния обозначаются $|f\rangle$, а их энергии – E_f . Факт квантового перехода не противоречит закону сохранения энергии, поскольку при наличии переменного внешнего воздействия (т. е. в интервале времени $\Delta t = \tau$) энергия не сохраняется,

$$\frac{d\hat{H}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \hat{V}(\xi, t) \neq 0,$$

и изменение энергии квантовой системы $\Delta E_{fi} = E_f - E_i$ (которое может быть как положительным, так и отрицательным) компенсируется за счёт внешнего поля. Задачей теории квантовых переходов является *вычисление вероятности того или иного квантового перехода* $i \rightarrow f$, которая, как следует из вышесказанного, дается квадратом модуля амплитуды перехода $a_f(\tau) \equiv a_{fi}(\tau)$:

$$W_{fi} = |a_{fi}(\tau)|^2. \quad (4.4)$$

Подчеркнем, что это выражение дает *полную* вероятность перехода за все время действия возмущения и удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_f W_{fi} = \sum_f |a_{fi}(\tau)|^2 = 1, \quad (4.5)$$

в котором суммирование включает и вероятность того, что система останется в исходном состоянии (слагаемое с $f = i$).

Для расчета вероятностей квантовых переходов вначале необходимо решить нестационарное уравнение Шредингера (4.1) с *начальным условием*

$$\Psi(\xi, 0) = \psi_i(\xi), \quad (4.6)$$

где $\psi_i(\xi)$ – одно из решений «невозмущённого» стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k.$$

Неизвестную *нормированную* функцию $\Psi(\xi, t)$ удобно искать в виде разложения по базису стационарных состояний невозмущенного гамильтониана H_0 :

$$\Psi(\xi, t) = \sum_k a_k(t) \psi_k(\xi) e^{iE_k t/\hbar}, \quad (4.7)$$

в котором *неизвестные* коэффициенты $a_k(t)$ зависят от времени вплоть до $t = \tau$, а далее остаются постоянными и дают искомые амплитуды переходов $a_{ki}(\tau)$. Отметим также, что $a_k(t)$ нормированы условием

$$\sum_k |a_k(t)|^2 = 1, \quad (4.8)$$

не зависящим от времени.

Уравнения для коэффициентов $a_f(t)$ получаются подстановкой разложения (4.7) в уравнение Шредингера (4.1), умножением его слева на $\psi_f^*(\xi) e^{iE_f t/\hbar}$ и последующим интегрированием по координатам. С учетом ортонормированности невозмущенных волновых функций это даёт для искомых коэффициентов бесконечную *систему обыкновенных линейных дифференциальных уравнений 1-го порядка*:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_f(t) = \sum_k V_{fk}(t) e^{i\omega_{fk} t} a_k(t), \quad (4.9)$$

где

$$V_{k'k}(t) = \int \psi_{k'}^*(\xi) \hat{V}(\xi, t) \psi_k(\xi) d\xi \quad (4.10)$$

— матричный элемент оператора возмущения в базисе невозмущенных волновых функций,

$$\omega_{k'k} = (E_{k'} - E_k)/\hbar \quad (4.11)$$

— так называемая *частота перехода* $k \rightarrow k'$.

Отметим, что система (4.9) эквивалентна нестационарному уравнению Шредингера (4.1). Иначе говоря, (4.9) есть уравнение Шредингера (4.1), записанное в *представлении взаимодействия* (см. ч.1, пп. 3.5, 3.8). Как видно, именно это представление для описания эволюции квантовой системы во времени оказывается наиболее удобным в теории квантовых переходов. Решение сформулированной выше задачи с начальным условием (задачи Коши) для уравнения Шредингера в частных производных (4.1) в представлении Шредингера эквивалентно решению «уравнения Шредингера» (4.9) в представлении взаимодействия с начальным условием (сравни с (4.6)):

$$a_f(0) = \delta_{fi}. \quad (4.12)$$

Конечно, как уравнение (4.1), так и эквивалентная ему система уравнений (4.9) не могут быть решены точно при произвольной зависимости $V(\xi, t)$ (или $V_{k'k}(t)$) от времени. Поэтому ниже будут рассмотрены основные приближенные методы расчёта вероятностей квантовых переходов.

4.2. Нестационарная теория возмущений

В ряде случаев оператор взаимодействия с внешним полем $\hat{V}(\xi, t)$ можно рассматривать как малое возмущение, и тогда удастся развить формальный аппарат *нестационарной* теории возмущений. Действительно, если возмущение $\hat{V}(\xi, t)$ содержит малый параметр λ (аналогично случаю стационарной теории возмущений в Гл. 2), то в «нулевом» порядке по λ в правой части системы (4.9) можно положить $a_k(t)$ равным его значению при $t = 0$, т. е. начальному условию: $a_k(t) \approx a_k^{(0)}(t) = \delta_{ki}$. В левой же части (4.9) $a_f(t)$ представим в виде суммы $a_f(t) \approx a_f^{(0)}(t) + a_f^{(1)}(t)$, где $a_f^{(1)}(t)$ имеет малость порядка λ . Тогда выражение для $a_f^{(1)}(t)$ имеет следующий простой вид:

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} dt', \quad (4.13)$$

а результирующее выражение для коэффициентов $a_f(t)$ с учетом членов нулевого и первого порядка по возмущению $\hat{V}(\xi, t)$ есть

$$a_f(t) \approx \delta_{fi} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} dt'. \quad (4.14)$$

Заметим, что при $t > \tau$ верхний предел интеграла в этом выражении заменяется на τ и $a_f(t)$ перестает зависеть от t , принимая постоянное значение $a_f(\tau)$. Условие применимости теории возмущений для расчета амплитуды перехода требует выполнения неравенства

$$1 \gg \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|. \quad (4.15)$$

В итоге для вероятности перехода (4.4) в первом порядке теории возмущений получаем:

$$W_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau V_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'} dt' \right|^2, \quad f \neq i. \quad (4.16)$$

С помощью итерационной процедуры можно получить $a_f(t)$ и в более высоких порядках теории возмущений (что может оказаться необходимым, например, если $a_f^{(1)}(t)$ обращается в нуль при заданных $|i\rangle$ и $|f\rangle$). Так, для нахождения поправок 2-го порядка нужно в левую часть (4.9) подставить $a_f(t)$ в виде $a_f(t) \approx \delta_{fi} + a_f^{(1)}(t) + a_f^{(2)}(t)$, а в правой части слагаемое с $a_f^{(2)}(t)$ следует опустить, поскольку оно имеет малость порядка λ^3 . Учитывая явный вид (4.13) для $a_f^{(1)}(t)$, легко получается выражение для $a_f^{(2)}(t)$ в виде повторного интеграла (получить его самим).

4.3. Адиабатическое и внезапное возмущения

Ниже мы будем рассматривать вероятности квантовых переходов, используя первый порядок теории возмущений. В этом случае вероятность перехода из состояния $|i\rangle$ в $|f\rangle$ дается соотношением (4.16). Это соотношение может быть упрощено в двух предельных случаях – очень плавного («адиабатического») и очень быстрого («внезапного») изменения возмущения $\hat{V}(\xi, t)$ во времени. Для этого преобразуем соотношение (4.16), используя метод интегрирования по частям с учётом того, что $\hat{V}(\xi, t)$ обращается в нуль при $t = 0$ и $t = \tau$:

$$i\omega_{fi} \int_0^\tau V_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t} dt = \underbrace{e^{i\omega_{fi}t} V_{fi}(t)}_0 \Big|_0^\tau - \int_0^\tau e^{i\omega_{fi}t} \frac{\partial}{\partial t} V_{fi}(t) dt.$$

После сделанных преобразований вероятность перехода определяется соотношением

$$W_{fi} = \frac{1}{(\hbar\omega_{fi})^2} \left| \int_0^\tau e^{i\omega_{fi}t'} \frac{\partial}{\partial t} V_{fi}(t) dt' \right|^2, \quad (4.17)$$

также содержащим интегрирование по времени, но уже от частной производной по времени матричного элемента оператора возмущения.

Как видно, в соотношении (4.17) скорость изменения матричного элемента фигурирует вместе с осциллирующей экспонентой, что позволяет выделить два предельных случая «внезапного» и «адиабатического» возмущения. С одной стороны, соотношение (4.17) содержит величину, определяющую характерные времена ($T \sim \omega_{fi}^{-1}$) и энергии ($E = \hbar\omega_{fi}$) для данной квантовой системы, с другой же – скорость изменения матричного элемента, характеризующую изменение внешнего поля, определяемого потенциалом $\hat{V}(\xi, t)$. Нетрудно составить безраз-

мерный параметр β , определяющий режим «внезапного» и «адиабатического» возмущения:

$$\beta = \frac{T}{E} \left(\frac{\partial}{\partial t} V_{fi}(t) \right) \sim \frac{1}{\hbar\omega_{fi}^2} \frac{\partial}{\partial t} V_{fi}(t). \quad (4.18)$$

Если $\beta \ll 1$, т.е. внешнее поле изменяется достаточно медленно по сравнению с характерными изменениями в квантовой системе ($\sim E/T$), то говорят об адиабатическом возмущении; в противоположном случае, $\beta \gg 1$, говорят, что возмущение включается внезапно.

В случае адиабатического возмущения производная от матричного элемента является медленно меняющейся функцией времени и может быть вынесена из-под знака интеграла. В этом случае интеграл по t' элементарно вычисляется, и мы имеем:

$$W_{fi} \approx \frac{4}{\hbar^2\omega_{fi}^4} \left| \frac{\partial}{\partial t} V_{fi}(t) \right|^2 \sin^2(\omega_{fi}\tau/2), \quad (4.19)$$

причем, ввиду адиабатичности перехода, значение производной может быть выбрано в произвольный момент времени, например, в точке максимального значения производной. Очевидно, так как $\beta \ll 1$, то и $W_{fi} \ll 1$. Таким образом, вероятность переходов под действием адиабатического возмущения мала.

Если включение возмущения происходит внезапно, то в значение интеграла (4.17) основной вклад дает малый промежуток времени $\Delta t \ll \omega_{fi}^{-1}$, в течение которого происходит максимальное изменение возмущения. В этом случае экспонента слабо изменяется за это время и может быть вынесена из-под знака интеграла. Оставшийся интеграл вычисляется элементарно, и мы имеем:

$$W_{fi} \approx \frac{|V_{fi}(t_0)|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}, \quad (4.20)$$

где t_0 – момент времени, соответствующий максимальному значению взаимодействия при его внезапном включении.

Соотношение (4.20) позволяет вычислить вероятности перехода под действием внезапных, но малых по абсолютной величине возмущений. В данном случае малость возмущения необходима для выполнения общих условий применимости теории возмущений. В некоторых случаях возмущение нельзя считать малым по абсолютной величине, так что формализм теории возмущений становится неприменимым и задачу приходится решать точно. Рассмотрим пример задачи, для которой вероятность квантового перехода можно получить без использования

теории возмущений. Пусть система находится в одном из стационарных состояний ψ_m гамильтониана \hat{H}_0 . В момент времени $t = 0$ происходит внезапное изменение гамильтониана, и далее он остается равным \hat{H} (оба гамильтониана явно не зависят от времени)¹. Пусть $\{\varphi_n\}$ — стационарные состояния гамильтониана \hat{H} . Найдем вероятность переходов между состояниями ψ_m и φ_n . В момент времени $t = 0$ волновая функция может быть представлена в виде:

$$\psi_m = \sum_n A_{nm} \varphi_n, \quad (4.21)$$

где

$$A_{nm} = \int \varphi_n^* \psi_m d^3r \quad (4.22)$$

и определяет точную (без использования теории возмущений) амплитуду перехода в случае внезапного возмущения.

4.4. Гармонические и постоянные возмущения. «Золотое правило Ферми»

Важный случай представляют переходы под действием постоянного или периодического возмущений, действующих в течение времени τ . Рассмотрим вначале гармоническое возмущение, оператор которого в общем случае имеет вид

$$\hat{V}(\xi, t) = \hat{V}_+(\xi) e^{-i\omega t} + \hat{V}_-(\xi) e^{i\omega t}, \quad (4.23)$$

где $\hat{V}_+(\xi) = \hat{V}_-^\dagger(\xi)$, ввиду самосопряженности оператора $\hat{V}(\xi, t)$. Как мы увидим ниже, две части оператора $\hat{V}(\xi, t)$ описывают два различных процесса, поэтому вычисления будем производить не для полного оператора $\hat{V}(\xi, t)$, а для одной из его частей: $\hat{V}_\pm(\xi, t) = \hat{V}_\pm(\xi) e^{\mp i\omega t}$. Подставляя явный вид операторов $\hat{V}_\pm(\xi, t)$ в (4.16) и выполняя элементарное вычисление интеграла по t , получим:

$$W_{fi}^{(\pm)}(\tau) = \frac{4}{\hbar^2} |V_{\pm,fi}|^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} \mp \omega)\tau/2]}{(\omega_{fi} \mp \omega)^2}. \quad (4.24)$$

По поводу выражения (4.24), которое формально является осциллирующей функцией времени действия возмущения τ , нужно иметь в виду следующие соображения. В большинстве случаев гармоническое

¹ Такая ситуация реализуется, например, при бета-распаде ядра, в результате которого заряд кулоновского поля ядра, действующего на атомные электроны, скачком увеличивается на единицу.

возмущение представляет собой монохроматический световой импульс достаточно большой длительности $\tau \gg T_a$ (по сравнению с характерными «временами движения» в квантовой системе, которые имеют порядок $T_a \approx \hbar/|\omega_{fi}|$). При малых временах t с момента включения импульса ($t \ll T_a$) вероятность перехода растет пропорционально t^2 , что для случая монохроматического возмущения легко увидеть из (4.24), разложив квадрат синуса при $\tau \ll T_a$. Однако при $\tau \gg T_a$, что как раз и имеет место для случая реальных монохроматических импульсов (как, впрочем, и для большинства других типов нестационарных возмущений), вероятность оказывается линейной функцией времени, т. е. пропорциональна длительности возмущения. Поэтому в таких случаях для описания квантовых переходов удобнее использовать *вероятность перехода в единицу времени* или *скорость квантового перехода* P_{fi} , имеющую размерность сек^{-1} и формально определяемую предельным выражением

$$P_{fi} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{W_{fi}(\tau)}{\tau} \quad (4.25)$$

или эквивалентной ему формулой с производной

$$P_{fi} = \frac{dW_{fi}(t)}{dt}. \quad (4.26)$$

Вычисляя производную по τ от $W_{fi}^{(\pm)}(\tau)$ в (4.24) и переходя в полученном результате к пределу $\tau \rightarrow \infty$, находим:

$$P_{fi}^{(\pm)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\pm,fi}|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega), \quad (4.27)$$

где мы использовали одно из предельных соотношений для δ -функции (см. приложение А)

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin ax}{x}.$$

Наличие δ -функции в (4.27) отражает закон сохранения энергии при взаимодействии монохроматического возмущения с квантовой системой: в первом порядке теории возмущений обмен энергией может осуществляться лишь на фиксированную величину — $\hbar\omega$. Таким образом, энергия системы может либо увеличиться на $\hbar\omega$, и в этом случае говорят о поглощении кванта с энергией $\hbar\omega$ (соответствующая вероятность определяется величиной $W_{fi}^{(+)}$), либо уменьшиться на ту же самую величину $\hbar\omega$, т. е. система испускает квант с энергией $\hbar\omega$ (соответствующая вероятность дается $W_{fi}^{(-)}$). Более того, обмен энергией возможен,

только если частота возмущения совпадает с одной из частот перехода в системе: $\omega = |\omega_{fi}|$ — так называемое *условие резонанса* ².

Наличие δ -функции в (4.27) не должно приводить к недоразумению, поскольку она возникла в результате математической идеализации, если считать, что переход происходит между состояниями с точно фиксированными энергиями E_i и E_f . В действительности все возбужденные состояния квантовых систем имеют конечную (хотя и малую) «ширину» (см. раздел «Спонтанное излучение» в след. главе), так что в случае перехода в возбужденные состояния δ -функция «размазывается» в острую, пикообразную функцию; если же одно из состояний принадлежит непрерывному спектру, то ввиду непрерывности энергии физически бессмысленно говорить о переходе в состояние с фиксированной энергией; наконец, понятие строго монохроматической световой волны также является идеализированным (по крайней мере, из-за наличия *естественной ширины* линии излучения, следующей из классической электродинамики). Поэтому обычно рассматривается скорость перехода в группу конечных состояний с интервалом энергий $\Delta E = dE$ вблизи $E = E_f$, а число таких состояний записывается как $d\rho(E) = \rho(E) dE$, где $\rho(E)$ плотность состояний, т. е. число конечных состояний, приходящихся на единичный интервал энергии. Дифференциальная (поскольку dE мало) вероятность перехода в единицу времени в состояния из интервала ΔE_f получается умножением (4.27) на число таких состояний $\rho(E_f) dE_f$:

$$dP_{fi}^{(\pm)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\pm,fi}|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f. \quad (4.28)$$

Теперь δ -функция снимается суммированием этого выражения по всем конечным состояниям, удовлетворяющим закону сохранения энергии, т. е. интегрированием по E_f , и в результате полная вероятность перехода в единицу времени приобретает вид:

$$P_{fi}^{(\pm)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\pm,fi}|^2 \rho(E_f), \quad E_f = E_i \pm \hbar\omega. \quad (4.29)$$

Формула (4.29) — одна из важнейших в теории квантовых переходов и часто называется «золотым правилом Ферми».

В случае постоянного возмущения ($\hat{V}(\xi, t) = \hat{V}(\xi)$ при $0 \leq t \leq \tau$) вычисления полностью аналогичны проведенным выше, полагая $\omega = 0$. Поэтому выпишем окончательный результат:

$$P_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \rho(E_f), \quad E_f = E_i. \quad (4.30)$$

² Отметим, что в высших порядках теории возмущений становятся возможными и *многофотонные квантовые переходы* с изменением энергии на величину $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$ и т. д.

Таким образом, под действием постоянного возмущения переходы возможны лишь между *вырожденными* состояниями с одной и той же энергией: $E_i = E_f$. Примером такого перехода является упругое (без изменения энергии) рассеяние электрона с энергией $E = \mathbf{p}^2/(2m)$ на потенциале $V(\mathbf{r})$ (создаваемом, например, покоящимся атомом), что приводит лишь к изменению направления импульса электрона на угол θ , называемый углом рассеяния. Плотность конечных состояний в этом случае можно получить из выражения (1.42) для числа квантовых состояний электрона с импульсами в интервале от \mathbf{p} до $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, используя его в сферических координатах и учитывая соотношения $E = p^2/(2m)$, $m dE = p dp$ и $p = mv$ (V — объем квантования):

$$\frac{V d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V p^2 dp d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V m^2 v d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} dE.$$

Отсюда находим число конечных состояний в объёме V для электрона с направлением импульса в элементе телесных углов $d\Omega$ ³:

$$d\rho(E) = \frac{V m^2 v}{(2\pi\hbar)^3} d\Omega. \quad (4.31)$$

Квантовые переходы разделяют на три категории: связанно-связанные, связанно-свободные и свободно-свободные переходы. Такая классификация определяется типом волновых функций начального и конечного состояний. Для связанно-связанных переходов волновые функции начального и конечного состояний принадлежат дискретному спектру, и как правило, такие переходы определяют возбуждение атомной системы под действием периодического возмущения либо испускание системой излучения той же частоты, что и частота возмущения. Эти переходы возможны лишь на резонансных частотах, когда $\hbar\omega = |E_i - E_f|$. В случае связанно-свободных переходов одна из волновых функций принадлежит дискретному спектру, а другая — непрерывному. Переходы такого типа описывают, в частности, процессы ионизации квантовой системы (фотоэффект) или рекомбинации электронов с атомами или молекулами и возможны при всех частотах, превышающих $|E_i|/\hbar$ (или $(E_i + \hbar\omega) > 0$). Для переходов последнего типа (свободно-свободных) обе волновые функции принадлежат непрерывному спектру. Такая ситуация возникает, например, при указанном выше упругом рассеянии электронов или тормозном излучении движущейся частицы при ее столкновении с мишенью.

³ Это же выражение для $d\rho(E)$ годится и для случая перехода электрона из связанного состояния в континуум под действием внешнего излучения (фотоэффект; см. ниже раздел 5.6), а также для переходов в континууме.

Глава 5.

Излучение и поглощение света

В данной главе рассматриваются элементы теории взаимодействия квантовых систем с электромагнитным полем. В отличие от классической электродинамики, где электромагнитная энергия испускается (поглощается) системой непрерывно, в квантовой механике поглощение и испускание электромагнитной энергии в квантовых переходах между дискретными уровнями в соответствии с «золотым правилом Ферми» происходит порциями величиной $\hbar\omega$, где ω — частота электромагнитного излучения. Для удобства мы эти порции часто будем называть *фотонами*, хотя в настоящем изложении квантовой теории мы и не рассматриваем квантование электромагнитного поля, а считаем векторный и скалярный потенциалы поля заданными классическими функциями координат и времени. Ниже мы будем считать, что напряженности внешнего электромагнитного поля достаточно малы, так что для анализа квантовых переходов применимы результаты первого порядка теории возмущений.

5.1. Гамильтониан взаимодействия квантовой системы с электромагнитным излучением

Пусть на квантовую систему с гамильтонианом

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

действует внешнее электромагнитное поле, описываемое векторным и скалярным потенциалами $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ и $\varphi(\mathbf{r}, t)$. По аналогии с результатами классической электродинамики для функции Гамильтона нерелятивистской частицы с зарядом e (для электрона $e < 0$: $e = -|e|$) в поле с потенциалами $(\mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \varphi(\mathbf{r}, t))$, оператор Гамильтона в квантовой теории получается из \hat{H}_0 формальной заменой $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow (\hat{\mathbf{p}} - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))$ и добавлением слагаемого $e\varphi(\mathbf{r}, t)$:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left[\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + U(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r}, t). \quad (5.2)$$

Раскрывая квадратную скобку с учетом некоммутативности операторов $\hat{\mathbf{p}}$ и \mathbf{A} , гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r}, t)$, можно представить в виде:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_0(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, t), \quad (5.3)$$

где

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} + \frac{i\hbar e}{2mc} \operatorname{div} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t). \quad (5.4)$$

Ввиду калибровочной инвариантности теории электромагнитного поля, в дальнейшем удобно использовать кулоновскую калибровку, в которой нужно положить $\varphi(\mathbf{r}, t) = 0$, а на векторный потенциал наложить условие $\operatorname{div} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$. В результате оператор $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$ взаимодействия с полем упрощается:

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t). \quad (5.5)$$

Далее мы будем считать взаимодействие с электромагнитным полем слабым, так что можно ограничиться его учетом в первом порядке теории возмущений и пренебречь квадратичным по $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ слагаемым в (5.5):

$$\boxed{\hat{V}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \hat{\mathbf{p}}.} \quad (5.6)$$

Рассмотрим важный случай плоской монохроматической волны с электрическим вектором $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -(1/c) \partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) / \partial t$, записанным в виде

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_0 \operatorname{Re} \left\{ \mathbf{u} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \right\}, \quad (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) = 0, \quad (5.7)$$

где \mathcal{E}_0 — амплитуда, \mathbf{k} — волновой вектор и \mathbf{u} — комплексный «единичный» вектор поляризации: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^* = 1$. Теперь $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$ можно записать в виде, использованном ранее в теории квантовых переходов:

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = \hat{V}_+(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} + \hat{V}_-(\mathbf{r}) e^{i\omega t}, \quad (5.8)$$

где

$$\hat{V}_+(\mathbf{r}) = -i \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{u} \hat{\mathbf{p}}), \quad \hat{V}_-(\mathbf{r}) = V_+^\dagger(\mathbf{r}) = i \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{u}^* \hat{\mathbf{p}}). \quad (5.9)$$

Согласно общему соотношению (4.29), вероятность поглощения или испускания кванта энергии $\hbar\omega$ (или *фотона*) в единицу времени в результате квантового перехода системы между начальным $|i\rangle$ и конечным $|f\rangle$ состояниями определяется выражением:

$$P_{fi}^\pm = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V}_\pm | i \rangle \right|^2 \rho(E_f), \quad E_f = E_i \pm \hbar\omega, \quad (5.10)$$

где знаки «+» или «−» соответствуют поглощению или испусканию фотона, матричные элементы $\langle f | \hat{V}_{\pm} | i \rangle$ вычисляются с использованием операторов $\hat{V}_{\pm}(\mathbf{r})$ в форме (5.9), а плотность конечных состояний $\rho(E)$ зависит от типа конкретного перехода.

5.2. Дипольное приближение

Точные выражения (5.9) для операторов $\hat{V}_{\pm}(\mathbf{r})$ достаточно громоздки (особенно из-за наличия экспоненциальных факторов $\exp(\pm i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$) и затрудняют как численный расчёт амплитуд конкретных переходов, так и физическую интерпретацию результатов. В классической электродинамике аналогичные экспоненциальные факторы входят в выражения для запаздывающих потенциалов и описывают так называемые эффекты запаздывания взаимодействия или, на более понятном языке, эффекты влияния магнитного поля и пространственной неоднородности электромагнитной волны. Как и при анализе дипольного излучения системой зарядов в классической теории, в квантовой механике также оказывается, что в пределе длин волн, значительно превышающих характерные размеры излучающей системы, указанные экспоненты можно (приближенно) опустить, что позволяет ввести в задачу простую характеристику системы — электрический дипольный момент \mathbf{d} . Поэтому прежде чем переходить к анализу конкретных электромагнитных переходов, мы получим простые приближенные выражения для амплитуд переходов $\langle f | \hat{V}_{\pm}(\mathbf{r}) | i \rangle$ в (5.10).

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle f | \hat{V}_{+}(\mathbf{r}) | i \rangle = -i \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} \langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}}) | i \rangle$$

оператора $\hat{V}_{+}(\mathbf{r})$ в (5.9), определяющий амплитуду перехода с поглощением излучения. Ввиду экспоненциального убывания волновой функции связанного состояния при больших r , в случае связанно-связанных или связанно-свободных переходов область интегрирования по \mathbf{r} в этом матричном элементе, дающая основной вклад в интеграл, ограничена размерами порядка размера квантовой системы a . Для атомных систем $a \sim 10^{-8}$ см. В то же время длина волны оптического излучения λ значительно больше размеров атомной системы, так что

$$ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \sim 10^{-3}. \quad (5.11)$$

Следовательно, в этих случаях экспоненту $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ в $\hat{V}_{+}(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + \frac{i\mathbf{k}\mathbf{r}}{1!} + \frac{(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2}{2!} + \dots, \quad (5.12)$$

и ограничиться первым членом, т. е. положить

$$\langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}}) | i \rangle \approx \mathbf{u} \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle. \quad (5.13)$$

Это приближение называется *дипольным*, или *длинноволновым*, приближением, а квантовые переходы, рассматриваемые в этом приближении, — *дипольными переходами*. Если по каким-либо причинам (например, вследствие свойств симметрии начального и конечного состояний квантовой системы) матричный элемент $\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle$ равен нулю, то учитывается следующий член разложения (5.12) и т. д.¹ Используя известное тождество

$$[\mathbf{r}, \hat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}, \quad (5.14)$$

матричный элемент $\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle$ можно преобразовать к следующему виду:

$$\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = i m \omega \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \quad (5.15)$$

(выполнить самостоятельно). Таким образом, матричный элемент дипольного перехода можно записать в виде:

$$\langle f | \hat{V}_+ | i \rangle = -i \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} \mathbf{u} \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \frac{\mathcal{E}_0}{2} (\mathbf{u} \mathbf{d}_{fi}), \quad (5.16)$$

где

$$\mathbf{d}_{fi} = e \langle f | \mathbf{r} | i \rangle$$

— матричный элемент оператора электрического дипольного момента $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$.

Для матричного элемента оператора $\hat{V}_-(\mathbf{r})$ в (5.9), определяющего амплитуду испускания излучения, преобразования полностью аналогичны приведенным выше и дают следующий результат:

$$\langle f | \hat{V}_- | i \rangle = i \frac{e\mathcal{E}_0}{2m\omega} \mathbf{u}^* \langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle = \frac{\mathcal{E}_0}{2} (\mathbf{u}^* \mathbf{d}_{fi}). \quad (5.17)$$

Таким образом, в дипольном приближении вероятности поглощения и испускания фотонов должны вычисляться по формуле (5.10) с использованием матричных элементов $\langle f | \hat{V}_\pm | i \rangle$ в форме (5.16) или (5.17).

¹ Эти слагаемые описывают относительно слабые *электрические квадрупольные*, *магнитные дипольные* и т. д. переходы.

5.3. Правила отбора для дипольных переходов

Выражения (5.16), (5.17) для матричных элементов дипольных переходов позволяют, исходя из свойств пространственной симметрии волновых функций начального и конечного состояний, установить, возможен дипольный переход между выбранными состояниями $|i\rangle$ и $|f\rangle$ или нет (даже если частота внешнего возмущения и удовлетворяет «условию резонанса»). Будем считать, что система обладает сферической симметрией, так что начальное и конечное состояния можно представить в виде:

$$\langle \mathbf{r} | i \rangle = \frac{1}{r} R_{i,l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi), \quad \langle \mathbf{r} | f \rangle = \frac{1}{r} R_{f,l_f}(r) Y_{l_f m_f}(\theta, \varphi), \quad (5.18)$$

где $Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi)$, $Y_{l_f m_f}(\theta, \varphi)$ — сферические функции.

Рассмотрим вначале *линейно-поляризованное* излучение. В этом случае ось квантования Oz удобно выбрать вдоль направления вещественного вектора поляризации \mathbf{u} ($\mathbf{e}_z = \mathbf{u}$), а скалярное произведение (\mathbf{ur}) в (5.16) записать следующим образом:

$$(\mathbf{ur}) = z = r \cos \theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \varphi),$$

где $\theta = (\widehat{\mathbf{u}, \mathbf{r}})$. Теперь интеграл в (5.16) записывается в виде произведения радиального интеграла и интеграла по углам:

$$(\mathbf{u} d_{fi}) = \int_0^\infty R_{f,l_f}^*(r) R_{i,l_i}(r) r dr \times \\ \times \int Y_{l_f m_f}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) d\Omega. \quad (5.19)$$

Интегрирование по угловым переменным выполняется аналитически. Поскольку сферические функции образуют полную систему функций в пространстве угловых переменных θ и φ , то произведение двух (и более) сферических функций одного и того же аргумента можно представить в виде *конечной* линейной комбинации сферических функций того же аргумента. В частности, можно показать, что выполняется следующее соотношение:

$$\cos \theta Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) = A Y_{l_i+1 m_i} + B Y_{l_i-1 m_i},$$

где

$$A = \sqrt{\frac{(l_i + 1)^2 - m_i^2}{(2l_i + 1)(2l_i + 3)}}, \quad B = \sqrt{\frac{l_i^2 - m_i^2}{(2l_i + 1)(2l_i - 1)}}.$$

Теперь интегрирование по угловым переменным в (5.19) можно выполнить, пользуясь только свойством ортонормированности сферических функций. В результате соотношение (5.19) принимает вид:

$$(\mathbf{u}d_{fi}) = (A\delta_{l_f, l_i+1} + B\delta_{l_f, l_i-1})\delta_{m_f, m_i} \int_0^\infty R_{f, l_f}^*(r)R_{i, l_i}^*(r) r dr. \quad (5.20)$$

Таким образом, *электрический дипольный переход с поглощением или испусканием линейно-поляризованного излучения возможен только при выполнении условий*

$$\boxed{l_f = l_i \pm 1, \quad m_f = m_i,}$$

называемых *правилами отбора*. Следует отметить, что *сохранение магнитного квантового числа* обусловлено наличием *аксиальной симметрии* в задаче и становится очевидным, если учесть простую зависимость сферических функций от азимутального угла φ : $Y_{lm_i} \sim e^{im_i\varphi}$. Правило отбора по орбитальному моменту, которое можно переписать в виде $\Delta l = |l_f - l_i| = 1$, может быть также сформулировано как утверждение, что *электрические дипольные переходы возможны только между состояниями противоположной чётности*. Этот результат тоже становится совершенно понятным, если учесть, что оператор $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ является нечётным (меняет знак при замене $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), и следовательно, матричный элемент $\langle f | \mathbf{d} | i \rangle$ обращается в нуль, если состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$ имеют одинаковую чётность². Отсюда ясно также, что правило отбора $\Delta l = |l_f - l_i| = 1$ справедливо при *любой* поляризации излучения (в отличие от правила отбора по проекции m).

Рассмотрим случай *циркулярно-поляризованного* излучения и выберем ось квантования Oz перпендикулярно плоскости поляризации (т. е. вдоль направления волнового вектора \mathbf{k}). В этом случае комплексный вектор поляризации имеет вид $\mathbf{u} = \mp(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y)/\sqrt{2}$, где верхний знак соответствует правой, а нижний — левой круговой поляризации. Теперь скалярное произведение $(\mathbf{u}\mathbf{r})$ в (5.16) записывается следующим образом:

$$(\mathbf{u}\mathbf{r}) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) = \mp \frac{r}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1, \pm 1}(\theta, \varphi). \quad (5.21)$$

Подставляя (5.21) в матричный элемент (5.16), по аналогии со случаем линейной поляризации получаем:

$$(\mathbf{u}d_{fi}) = (C\delta_{l_f, l_i+1} + D\delta_{l_f, l_i-1})\delta_{m_f, m_i \pm 1} \int_0^\infty R_{f, l_f}^*(r)R_{i, l_i}(r) r dr, \quad (5.22)$$

² Напомним, что чётность состояния с орбитальным моментом l есть $(-1)^l$.

где коэффициенты C и D также могут быть вычислены в явном виде. Таким образом, дипольные переходы в циркулярно-поляризованном поле возможны только при выполнении условий:

$$\boxed{l_f = l_i \pm 1, \quad m_f = m_i \pm 1} \quad (5.23)$$

(в выражении для \mathbf{u} и правиле отбора для m_f знаки выбираются согласованно).

Так как *эллиптически-поляризованную* волну можно представить в виде когерентной суперпозиции двух циркулярно-поляризованных волн, то правила отбора в этом случае имеют вид (5.23), только знак m_f теперь уже нельзя связать с направлением поляризации и переход из состояния с проекцией m_i происходит в суперпозицию двух состояний с разными m_f : $m_f = m_i + 1$ и $m_f = m_i - 1$.

5.4. Поглощение и вынужденное излучение света

Рассмотрение конкретных излучательных процессов мы начнём со случая переходов между состояниями дискретного спектра, происходящими под воздействием *внешней* световой волны с вектором электрического поля $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$ в виде (5.7). Их скорости можно получить из формулы (4.27) с операторами $\hat{V}_{\pm}(\mathbf{r})$ в форме (5.9), и они могут быть записаны в виде:

$$P_{fi}^{(+)} = \left(\frac{2\pi e}{\hbar m} \right)^2 \frac{W}{\omega^2} |\langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (5.24)$$

$$P_{fi}^{(-)} = \left(\frac{2\pi e}{\hbar m} \right)^2 \frac{W}{\omega^2} |\langle f | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}^* \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} + \omega), \quad (5.25)$$

где $P_{fi}^{(+)}$ и $P_{fi}^{(-)}$ дают скорости поглощения и испускания фотона соответственно, а вместо квадрата амплитуды поля \mathcal{E}_0 введена объёмная плотность энергии электромагнитной волны $W = \mathcal{E}_0^2/(8\pi)$. Чтобы избавиться от δ -функций в выражениях (5.24) и (5.25) для скоростей перехода, заметим, что внешнее переменное поле не является строго монохроматическим, а плотность энергии W характеризуется некоторой спектральной плотностью $\rho(\omega)$, так что $W = \int \rho(\omega) d\omega$. Это означает, что, строго говоря, мы должны записать выражения (5.24), (5.25) для каждого спектрального интервала $\Delta\omega_{\alpha}$, т.е. заменить

$$\frac{W}{\omega^2} \cdots \delta(\omega_{fi} \mp \omega) \rightarrow \frac{\rho(\omega_{\alpha}) \Delta\omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2} \cdots \delta(\omega_{fi} \mp \omega_{\alpha})$$

и просуммировать по всем α . Заменяя суммирование интегрированием по ω (которое снимается δ -функцией!), получаем выражения для скоростей перехода, пропорциональные *спектральной плотности энергии светового поля на частоте перехода* $\rho(|\omega_{fi}|)$ ³:

$$P_{fi}^{(+)} = \left(\frac{2\pi e}{\hbar m \omega_{fi}} \right)^2 |\langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \rho(|\omega_{fi}|), \quad (5.26)$$

$$P_{if}^{(-)} = \left(\frac{2\pi e}{\hbar m \omega_{fi}} \right)^2 |\langle i | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}^* \hat{\mathbf{p}} | f \rangle|^2 \rho(|\omega_{fi}|). \quad (5.27)$$

Полученные выражения показывают, что внешнее поле, «резонансное» частоте перехода $|\omega_{fi}|$ между двумя дискретными уровнями, приводит к переходам двух типов: если система находилась в нижнем состоянии ($\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar > 0$), (5.26) дает вероятность ее перехода (возбуждения) в верхнее состояние с поглощением световой энергии; если же она изначально находилась в верхнем состоянии, то она переходит в нижнее со скоростью перехода (девозбуждения, или распада) (5.27), испуская при этом фотон, неотличимый от фотонов световой волны, которая и обуславливает (индуцирует) процесс девозбуждения. Такой процесс испускания фотонов возбужденной квантовой системой называется *вынужденным, или индуцированным* испусканием и приводит к усилению падающей световой волны⁴. Более того, поскольку матричные элементы в (5.26) и (5.27) отличаются только эрмитовским сопряжением, сравнение обоих выражений показывает, что *скорости переходов с поглощением и вынужденным испусканием фотона между одной и той же парой связанных состояний равны между собой*. Таким образом, имеем

$$P_{fi}^{(+)} = P_{if}^{(-)} = \mathcal{B} \rho(|\omega_{fi}|), \quad (5.28)$$

где фактор \mathcal{B} имеет вид

$$\mathcal{B} = \left(\frac{2\pi e}{\hbar m \omega_{fi}} \right)^2 |\langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \quad (5.29)$$

и называется *коэффициентом Эйнштейна*. Приведем также выражение для \mathcal{B} в дипольном приближении

$$\mathcal{B} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right)^2 |\mathbf{u} \cdot \mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (5.30)$$

³ Спектральную плотность энергии светового поля в единице объёма можно также выразить через спектральную плотность $(dI/d\omega)$ интенсивности световой волны $I = c\mathcal{E}_0^2/(8\pi)$: $\rho(\omega) = (1/c)dI/d\omega$.

⁴ Процесс вынужденного испускания лежит в основе работы источников интенсивного когерентного излучения — *лазеров*.

А. Эйнштейном еще до появления квантовой механики (в 1916 г.) было установлено (на основе термодинамических соображений), что коэффициент пропорциональности между спектральной плотностью излучения и числом переходов должен быть одинаков для процессов поглощения и вынужденного испускания излучения. Однако только квантовая теория позволила вывести формулу (5.29), связывающую значения коэффициента Эйнштейна с параметрами излучающей системы и, следовательно, дающую возможность рассчитать численные значения этого коэффициента для конкретных переходов.

5.5. Спонтанное излучение

Рассмотрим квантовую систему, находящуюся в возбужденном стационарном состоянии $|i\rangle$ в отсутствие каких-либо внешних полей. Оказывается, что с течением времени система самопроизвольно переходит из возбужденного состояния в основное с испусканием избыточной энергии в виде излучения. В этом случае говорят о *спонтанных* переходах или *спонтанном излучении*. Следует подчеркнуть, что существование таких переходов не может быть объяснено в рамках квантовой механики хотя бы потому, что такие переходы противоречат определению стационарных состояний. Последовательное объяснение возможности таких переходов может быть получено только с помощью квантовой электродинамики, в которой электромагнитное поле рассматривается тоже как квантовая система (с переменным числом частиц — фотонов). Тем не менее, *вероятность* таких переходов может быть вычислена и в квантовой механике, если *предположить*, что такие переходы *возможны*, и привлечь некоторые (несвойственные самой квантовой теории) феноменологические соображения, основанные на использовании *коэффициентов Эйнштейна*.

Рассмотрим ансамбль атомов, которые могут находиться в двух состояниях, $|i\rangle$ и $|f\rangle$, и взаимодействуют с излучением. Очевидно, что число атомов, совершивших вынужденный переход из более низкого по энергии состояния $|i\rangle$ в более высокое $|f\rangle$, должно быть пропорционально числу атомов в состоянии $|i\rangle$ (обозначим его \mathcal{N}_i) и спектральной плотности излучения:

$$\frac{d\mathcal{N}(i \rightarrow f)}{dt} = -\mathcal{B}\rho(\omega_{fi})\mathcal{N}_i. \quad (5.31)$$

В этом *кинетическом уравнении* мы ввели коэффициент Эйнштейна \mathcal{B} . В уравнении для обратного перехода, кроме слагаемого, учитывающего вынужденное излучение с коэффициентом Эйнштейна \mathcal{C} , должно быть и слагаемое, учитывающее вклад спонтанного излучения (которое, по

предположению, существует). Это уравнение имеет вид:

$$\frac{d\mathcal{N}(f \rightarrow i)}{dt} = -[\mathcal{C}\rho(\omega_{fi}) + \mathcal{A}]\mathcal{N}_f, \quad (5.32)$$

где коэффициент \mathcal{A} описывает скорость спонтанного перехода (которая не зависит от спектральной плотности излучения).

Если ансамбль атомов находится в состоянии термодинамического равновесия, то число переходов «вверх» и «вниз» обязано быть одинаковым, т. е.

$$\frac{d\mathcal{N}(i \rightarrow f)}{dt} = \frac{d\mathcal{N}(f \rightarrow i)}{dt}.$$

Из сопоставления (5.31) и (5.32) имеем:

$$\frac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}_f} = \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{B}} + \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}\rho(\omega_{fi})} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}\right), \quad (5.33)$$

где мы использовали закон распределения Больцмана ⁵: $\mathcal{N}_k \sim \exp[-E_k/(kT)]$; k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Теперь будем считать, что излучение является тепловым равновесным излучением, так что согласно формуле Планка имеем:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}. \quad (5.34)$$

В результате (5.33) можно записать в виде:

$$\frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega_{fi}^3} \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}} [e^{\hbar\omega_{fi}/(kT)} - 1] = \exp\left(\frac{\hbar\omega_{fi}}{kT}\right) - \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{B}}. \quad (5.35)$$

Соотношение (5.35) должно выполняться для любых температур, для чего необходимо и достаточно, чтобы:

$$\frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega_{fi}^3} \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{B}} = 1, \quad \frac{\mathcal{C}}{\mathcal{B}} = 1, \quad (5.36)$$

(отметим, что второе соотношение в (5.36) следует из (5.35) в пределе $T \rightarrow \infty$).

Выражения (5.36) называют *соотношениями Эйнштейна*. Второе из них мы уже аккуратно получили в рамках квантовой механики в предыдущем разделе, а первое позволяет связать скорость спонтанных

⁵ Он изучается в курсе «Термодинамика, статистическая физика и физическая кинетика».

переходов с квантовомеханическим выражением (5.29) для коэффициента Эйнштейна \mathcal{B} .

Спонтанное излучение, как правило, является электрическим дипольным. Поэтому выражение для коэффициента \mathcal{A} удобно сразу записать в дипольном приближении. Кроме того, при спонтанных переходах отсутствует физическая причина появления выделенной поляризации излучения, поэтому выражение (5.30) для \mathcal{B} следует усреднить по всем возможным направлениям вектора \mathbf{u} в пространстве (с учётом того, что направление волнового вектора спонтанного излучения также может быть произвольным!), что эквивалентно замене

$$|\mathbf{u}\mathbf{d}_{fi}|^2 \rightarrow \frac{1}{3}|\mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (5.37)$$

Приведем окончательное выражение для скорости спонтанного перехода в дипольном приближении:

$$\mathcal{A}_{fi} = \frac{4\omega^3}{3c^3\hbar}|\mathbf{d}_{fi}|^2. \quad (5.38)$$

Умножая \mathcal{A}_{fi} на энергию фотона $\hbar\omega$, получаем интенсивность излучения

$$I = \frac{4\omega^4}{3c^3}|\mathbf{d}_{fi}|^2, \quad (5.39)$$

которая уже не содержит постоянной Планка и, следовательно, должна иметь классический предел. Действительно, выражение (5.39) переходит в классическую формулу для интенсивности дипольного излучения периодически движущейся частицей с дипольным моментом $\mathbf{d}(t)$ при замене матричного элемента \mathbf{d}_{fi} на компоненту Фурье $\mathbf{d}(t)$ на частоте ω .

Величину $\tau = 1/(\sum_f \mathcal{A}_{fi})$ (имеющую размерность времени) принято называть *временем жизни* возбужденного состояния $|i\rangle$. Это название связано с тем, что убыль атомов в состоянии $|i\rangle$ за время dt вследствие спонтанных переходов в нижележащие состояния $|f\rangle$ дается выражением

$$d\mathcal{N}_i = -\left(\sum_f \mathcal{A}_{fi}\right)\mathcal{N}_i dt, \quad (5.40)$$

которое после интегрирования по t принимает вид

$$\mathcal{N}_i(t) = \mathcal{N}_i(0)e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (5.41)$$

Укажем, что для возбуждённых атомных уровней типичные времена жизни составляют $(10^{-8} - 10^{-9}) \text{ сек}^{-1}$, в то время как для возбуждённых ядер они намного короче ($\sim 10^{-14} \text{ сек}^{-1}$), ввиду быстрого возрастания ($\sim \omega^3$) скорости спонтанного распада с ростом частоты перехода.

5.6. Фотоэффект

Рассмотрим теперь пример связанно-свободных переходов под действием внешнего электромагнитного поля. Пусть электрон находится в связанном состоянии ψ_i с энергией E_i в потенциале $U(\mathbf{r})$ и взаимодействует с монохроматической световой волной, поляризованной в направлении \mathbf{u} . Если частота волны такова, что $\hbar\omega > |E_i|$, то электрон в соответствии с законом сохранения энергии при квантовых переходах (см. «золотое правило Ферми») может «поглотить фотон» и перейти в непрерывный спектр. В этом случае говорят о *фотоэффекте*, или *фотоионизации* системы. Если энергия электрона в континууме $E_p = E_i + \hbar\omega$ велика по сравнению с энергией связи ($\hbar\omega \gg |E_i|$), то он быстро покидает область действия потенциала $U(\mathbf{r})$ и вместо точной волновой функции непрерывного спектра, которая зависит от явного вида потенциала $U(\mathbf{r})$, можно использовать волновую функцию свободного электрона с импульсом \mathbf{p} (нормированную на конечный объём V)⁶.

Следуя общим формулам параграфа 5.1., для фотоэффекта дифференциальная (по углам вылетающего электрона) скорость перехода определяется соотношением:

$$dP^+ = \frac{\pi}{2\hbar} \mathcal{E}_0^2 |(\mathbf{u}\mathbf{d}_{i,\mathbf{p}})|^2 \rho(E_p) d\Omega, \quad (5.42)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{i,\mathbf{p}} &= e \int \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r, \quad \rho(E_p) = \frac{Vmp}{(2\pi\hbar)^3}; \\ \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\mathbf{r}}; \quad E_p = p^2/(2m) = E_i + \hbar\omega. \end{aligned}$$

Выражение (5.42) записано с использованием оператора $\hat{V}_+(\mathbf{r})$ в дипольном приближении (5.16), которое в случае фотоэффекта применимо вплоть до больших (но нерелятивистских!) энергий фотонов⁷.

Преобразуем выражение для $\mathbf{d}_{i,\mathbf{p}}$, используя следующие преобразования:

$$\int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\mathbf{r}} \mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r}) d^3r = i\hbar (2\pi\hbar)^{3/2} \nabla_{\mathbf{p}} \psi_i(\mathbf{p}),$$

⁶ Такое приближение в теории фотоэффекта называется *борновским* по аналогии с борновским приближением в теории рассеяния, см. Гл. 6.

⁷ Отметим, что при дипольных переходах в континуум не нужно заботиться о выполнении правил отбора, поскольку состояние континуума с энергией E бесконечнократно вырождено по значениям орбитального момента l .

где $\psi_i(\mathbf{p})$ — волновая функция начального состояния в импульсном представлении. В результате вероятность вылета электрона из атома с импульсом p в телесный угол $d\Omega$ в единицу времени может быть выражена через Фурье-образ волновой функции начального (связанного) состояния электрона по формуле:

$$dP^{(+)} = mp \left(\frac{e\mathcal{E}_0}{4\pi\hbar} \right)^2 |\mathbf{u} \nabla_p \psi_i(\mathbf{p})|^2 d\Omega. \quad (5.43)$$

Полученные соотношения зависят от интенсивности падающего излучения $I = c\mathcal{E}_0^2/8\pi$ (или числа фотонов, проходящих в единицу времени через единичную площадь: $\mathcal{N} = I/\hbar\omega$), поэтому обычно вместо вероятности фотоэффекта используют величину, нормированную на \mathcal{N} (*сечение фотоэффекта*):

$$d\sigma = \frac{dP^{(+)}}{\mathcal{N}}. \quad (5.44)$$

Рассмотрим в качестве примера фотоионизацию атома водорода из $1S$ состояния. В этом случае Фурье-образ волновой функции начального состояния определяется соотношением (получить самостоятельно):

$$\psi_i(\mathbf{p}) = \int e^{-(i/\hbar)\mathbf{p}\mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{8\sqrt{\pi}a^3}{(1 + p^2a^2/\hbar^2)^2}, \quad (5.45)$$

где a — борковский радиус. Подставляя (5.45) в (5.43) и затем в выражение для сечения ионизации (5.44), получим:

$$d\sigma = 2^9 \alpha \left(\frac{a}{x_0} \right)^2 \frac{\xi^3}{(1 + \xi^2)^6} |\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}|^2 a^2 d\Omega, \quad (5.46)$$

где $x_0^2 = \hbar/(m\omega)$, $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры, $\xi = pa/\hbar$, \mathbf{n} — единичный вектор в направлении вылета фотоэлектрона. Отметим, что с ростом частоты сечение фотоионизации быстро падает: действительно, для больших ω ($\hbar\omega \gg e^2/a$) имеем $p^2 \sim \omega$, откуда $d\sigma \sim 1/\omega^{9/2}$. Скалярное произведение $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}$ в (5.46) показывает, что фотоэлектроны вылетают в основном в плоскости поляризации световой волны (где сила, действующая на них со стороны электрического поля световой волны, максимальна).

Глава 6.

Элементы теории рассеяния

В классической механике рассеянием частиц называется отклонение потока частиц от его прямолинейного распространения в результате взаимодействия частиц с полем $V(\mathbf{r})$, образованного рассеивающим центром (центрами). Количественной характеристикой для описания процесса рассеяния является *сечение рассеяния*. В классической механике дифференциальным сечением рассеяния называется отношение числа частиц, рассеянных в заданный элемент телесного угла $d\Omega$ в единицу времени, к плотности потока падающих частиц (т. е. размерность сечения совпадает с размерностью площади). Удобство этой характеристики обусловлено ее независимостью от плотности потока падающих частиц. С точки зрения квантового подхода, рассеяние частиц имеет вероятностный характер, т. е., вообще говоря, в этом случае следует говорить о *вероятности* рассеяния частиц с заданной энергией в элемент телесных углов $d\Omega$. Однако, несмотря на то, что в квантовой механике отсутствует понятие траектории как таковой, для количественного описания рассеяния также используется понятие сечения рассеяния, хотя в этом случае оно не связано с классическими характеристиками, такими как прицельный параметр или траектория частиц. В этой главе мы рассмотрим основы точной квантовой теории упругого ¹ рассеяния частиц на стационарном потенциале $V(\mathbf{r})$, но вначале покажем, как решается более простая задача о рассеянии в рамках первого порядка теории возмущений в общем подходе теории квантовых переходов.

6.1. Рассеяние как квантовый переход в низшем порядке теории возмущений

Простейший анализ процесса рассеяния может быть выполнен, если использовать формулу (4.30) для вероятности квантового перехода электрона в непрерывном спектре под действием постоянного возмущения $\hat{V} = V(\mathbf{r})$ (энергии взаимодействия электрона с рассеивающим центром). В качестве волновых функций начального и конечного состояния выберем волновые функции свободного электрона с импульсами

¹ Напомним, что в результате упругого рассеяния энергия рассеиваемых частиц не изменяется.

$\mathbf{p}_a = \hbar \mathbf{k}_a$ и $\mathbf{p}_b = \hbar \mathbf{k}_b$ соответственно, нормированные на конечный объём V (объём квантования):

$$|i\rangle \equiv \psi_{\mathbf{p}_a}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}}, \quad |f\rangle \equiv \psi_{\mathbf{p}_b}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}}, \quad (6.1)$$

причём $|\mathbf{p}_a| = |\mathbf{p}_b| \equiv p = mv$ (m — масса частицы). Плотность состояний дается формулой (4.31), так что для дифференциальной вероятности рассеяния в единицу времени в малый элемент телесных углов $d\Omega$ формула (4.30) даёт:

$$dP(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int e^{-i(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \frac{m^2 v}{V(2\pi\hbar)^3} d\Omega. \quad (6.2)$$

Как видно, это выражение зависит от способа нормировки волновых функций непрерывного спектра (выбора объёма квантования V), поэтому, как и в классической механике, процесс квантового рассеяния удобнее описывать с помощью сечения рассеяния, определив его как отношение $dP(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)$ к плотности потока падающих частиц $j_a = |\mathbf{j}_a|$. Вектор \mathbf{j}_a вычисляется обычным образом:

$$\mathbf{j}_a = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\mathbf{p}_a}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mathbf{p}_a}(\mathbf{r}) - \psi_{\mathbf{p}_a}(\mathbf{r}) \nabla \psi_{\mathbf{p}_a}^*(\mathbf{r})) = \frac{\hbar \mathbf{k}_a}{mV}, \quad (6.3)$$

так что $j_a = v/V$, нефизический объём V сокращается в сечении, которое записывается в следующем виде (называемом формулой Борна):

$$d\sigma \equiv \frac{dP(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)}{j_a} = |A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)|^2 d\Omega, \quad (6.4)$$

где

$$A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_a) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r \quad (6.5)$$

и называется амплитудой рассеяния в первом борновском приближении (или просто борновской амплитудой рассеяния)².

Борновская амплитуда рассеяния имеет простой вид (Фурье-образ рассеивающего потенциала $V(\mathbf{r})$) и зависит от «переданного импульса» (разности $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_b - \mathbf{p}_a$), а не от векторов \mathbf{p}_a и \mathbf{p}_b по отдельности. Более того, в случае центрального потенциала ($V(\mathbf{r}) = V(r)$) она зависит только от одного скалярного параметра $\Delta p = 2p \sin(\theta/2)$, где θ — угол рассеяния. Недостатком выражения (6.5) является то, что оно является приближенным, так как получено в первом порядке теории

² Знак минус в (6.5) выбран для удобства сравнения с точным квантовым результатом.

возмущений. Для аккуратного учета взаимодействия с мишенью задача о рассеянии должна быть сформулирована точно, не предполагая слабости взаимодействия электрона с рассеивающим центром. Такой анализ позволит установить и границы применимости первого борновского приближения (6.5) для амплитуды рассеяния ³.

6.2. Задача рассеяния частиц и граничное условие для волновой функции непрерывного спектра

Перейдем к точной квантовой формулировке задачи о рассеянии. Будем предполагать, что потенциал $V(\mathbf{r})$ на расстояниях, превышающих *радиус действия* d , исчезает, так что в этой области движение частицы можно считать свободным и выбирать состояния с определенным (асимптотическим) импульсом. Пусть импульс налетающих частиц $\hbar\mathbf{k}_a$ задан. При попадании частиц в область действия потенциала импульс становится неопределенным. После выхода частиц из этой области с той или иной вероятностью будет сформировано состояние с асимптотическим импульсом $\hbar\mathbf{k}_b$, который может быть зарегистрирован детектором и, вообще говоря, не совпадает с $\hbar\mathbf{k}_a$, вследствие несохранения импульса при наличии внешнего поля. В этом случае говорят о *рассеянии* частиц (в квантовом смысле). При упругом рассеянии $k_b = k_a = k$. Общая задача состоит в вычислении вероятности рассеяния в заданный интервал телесных углов при заданных \mathbf{k}_a и виде потенциала $V(\mathbf{r})$. С этой вероятностью однозначно связано сечение. Таким образом, в теории рассеяния исследуется движение в состояниях с *непрерывным спектром энергий*.

По своей сути процесс рассеяния является *нестационарным*, и его анализ требует исследования временной эволюции волнового пакета, описывающего начальное состояние электрона как суперпозицию плоских волн с малым разбросом импульсов вблизи $\hbar\mathbf{k}_a$. Тем не менее, часто удобно вместо временного описания рассматривать *эквивалентную стационарную задачу*. При стационарном описании процесса рассеяния предполагается, что имеется установившийся непрерывный поток налетающих частиц, который при взаимодействии с рассеивающим центром трансформируется в поток рассеянных частиц.

Итак, в стационарной формулировке задача сводится к решению уравнения Шредингера:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \frac{2mV(\mathbf{r})}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r}), \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad E > 0. \quad (6.6)$$

³ Хотя это можно сделать и в рамках теории возмущений, вычисляя поправку второго порядка к амплитуде рассеяния и определяя условия, при которых она мала по сравнению с $A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)$.

Прежде мы решали уравнение Шредингера для финитного движения (осциллятор, атом водорода), что требовало нулевых граничных условий для волновой функции при бесконечном удалении от области действия силового поля. Теория рассеяния исследует инфинитное движение, и поэтому для волновой функции требуются принципиально иные граничные условия, которые мы установим ниже.

Вне области действия потенциала состояние падающих частиц задается плоской волной (для простоты ниже мы опускаем нормировочную постоянную; например, считая объём квантования V равным единице):

$$\varphi_a(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}}. \quad (6.7)$$

Функция (6.7) нормирована так, что плотность потока численно равна классической скорости:

$$\mathbf{j}_a = \frac{\hbar}{2mi} (\varphi_a^* \nabla \varphi_a - \varphi_a \nabla \varphi_a^*) = \frac{\hbar \mathbf{k}_a}{m}. \quad (6.8)$$

Волновая функция, описывающая уходящие на бесконечность рассеянные частицы в направлении вектора \mathbf{r} , в соответствии с принципом причинности должна иметь асимптотическое поведение в виде сферической расходящейся волны:

$$\psi_{\text{расс.}}(\mathbf{r}) = A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (6.9)$$

где

$$\mathbf{k}_b = k \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Множитель $A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)$ не зависит от r и называется *амплитудой рассеяния*. Вдали от области действия рассеивающего потенциала рассеянная волна полностью определяется амплитудой. Для вычисления амплитуды необходимо из всех возможных решений уравнения Шредингера (6.6) выбрать только такое, асимптотическое поведение которого имеет вид:

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) \sim \varphi_a(\mathbf{r}) + \psi_{\text{расс.}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}} + A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad r \gg d.} \quad (6.10)$$

Другими словами, вне области действия рассеивающего потенциала волновая функция должна быть *суперпозицией плоской и уходящей сферической волн*. Соотношение (6.10) является *граничным условием к уравнению Шредингера (6.6) в задаче рассеяния*.

Радиальная составляющая плотности потока частиц, рассеянных в направлении вектора \mathbf{k}_b , дается выражением (напомним, что радиальная составляющая вектора ∇ есть $\partial/\partial r$):

$$(j_b)_r = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_{\text{расс.}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{\text{расс.}}(\mathbf{r})}{\partial r} - \psi_{\text{расс.}}(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{\text{расс.}}^*(\mathbf{r})}{\partial r} \right) = \frac{\hbar k}{mr^2} |A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)|^2. \quad (6.11)$$

Заметим, что при вычислении градиента множитель $1/r$ в $\psi_{\text{расс.}}(\mathbf{r})$ не дифференцировался, поскольку это дало бы поправки порядка $1/r^3$ к $(j_b)_r$. Число частиц, рассеянных в единицу времени в элемент телесного угла $d\Omega$ в направлении \mathbf{k}_b , получается умножением (6.11) на элемент сферической поверхности $r^2 d\Omega$:

$$dJ_b = (j_b)_r r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{m} |A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)|^2 d\Omega. \quad (6.12)$$

Дифференциальное сечение рассеяния определяется отношением dJ_b к j_a с использованием (6.3) и (6.12):

$$\boxed{d\sigma = \frac{dJ_b}{j_a} = |A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)|^2 d\Omega.} \quad (6.13)$$

Таким образом, задачей квантовой теории рассеяния является вычисление амплитуды как функции энергии налетающих частиц и углов разлета рассеянных частиц при заданном потенциале. Сечение рассеяния однозначно определяется его амплитудой.

6.3. Точное выражение для амплитуды рассеяния

Для дальнейшего анализа удобно вместо *дифференциального* уравнения Шредингера (6.6) с граничным условием (6.10) записать эквивалентное ему интегральное уравнение, автоматически учитывающее граничное условие (6.10). Для этого используется метод *функции Грина*. Напомним, что функцией Грина свободного движения называется решение уравнения (6.6) с δ -образной правой частью:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.14)$$

Функция $\varphi_a(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению (6.6) без правой части. Поэтому, если известна функция Грина, то общее решение уравнения Шредингера (6.6) можно получить из *интегрального уравнения*:

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_a(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3 r'. \quad (6.15)$$

Поддействовав на обе части этого уравнения оператором $\nabla^2 + k^2$ с учётом (6.14), легко увидеть, что оно эквивалентно дифференциальному уравнению (6.6).

Как будет показано ниже, решение уравнения (6.14) неоднозначно без указания граничных условий для $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, а функция Грина, имеющая асимптотику расходящихся сферических волн и обеспечивающая выполнение граничного условия (6.10) для решения уравнения (6.15), дается следующим выражением:

$$G^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (6.16)$$

Поэтому уравнение (6.15) для задач рассеяния имеет вид:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (6.17)$$

Покажем, что решение этого интегрального уравнения удовлетворяет граничному условию (6.10). На больших расстояниях ($r \gg d$) можно положить $k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx kr\sqrt{1 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'/r^2} \approx kr - \mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}'$. Тогда уравнение (6.17) превращается в (6.10) с амплитудой

$$A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (6.18)$$

К сожалению, точное выражение для амплитуды (6.18) содержит неизвестную функцию $\psi(\mathbf{r})$ и не может быть вычислено без знания решения уравнения (6.17) при всех \mathbf{r} .

6.4. Функция Грина свободного движения

Функция Грина свободного движения частицы определяется уравнением (6.14). При $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ оно формально совпадает с уравнением Шредингера для свободного движения. Четность δ -функции приводит к симметрии функции Грина относительно перестановки $\mathbf{r} \rightleftharpoons \mathbf{r}'$.

Для нахождения функции Грина перепишем уравнение (6.14) в виде

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\nabla^2 + k^2)^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.19)$$

Подставляя в (6.19) интегральное представление δ -функции (А.6), находим:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{G}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp\{i\mathbf{p}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\}}{k^2 - p^2} d^3p. \quad (6.20)$$

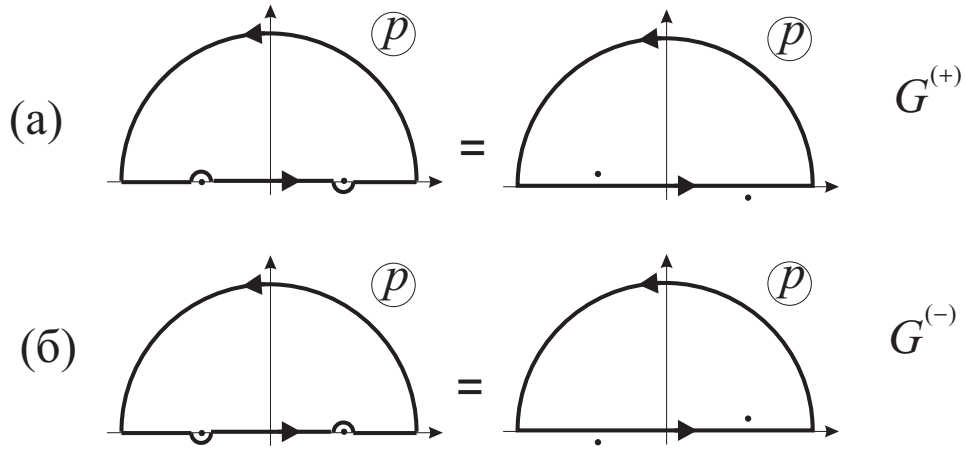


Рис. 6.1

Интегрирование по угловым переменным в (6.20) выполняется элементарно:

$$\int e^{ipR} d\Omega_p = \frac{4\pi}{p} \sin pR,$$

где

$$\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'.$$

Таким образом,

$$\mathcal{G}(R) = \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty \frac{p \sin pR}{k^2 - p^2} dp.$$

Подынтегральная функция является четной относительно замены $p \rightarrow -p$. Дополнительно учитывая четность косинуса, преобразуем выражение для $\mathcal{G}(R)$:

$$\mathcal{G}(R) = \frac{1}{4\pi^2 i R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p e^{ipR}}{k^2 - p^2} dp. \quad (6.21)$$

Подынтегральная функция имеет два простых полюса в точках $p = \pm k$, расположенных на пути интегрирования. Правила обхода полюсов определяются из граничных условий, налагаемых на функцию $\mathcal{G}(R)$.

Чтобы получить решения, соответствующие *уходящим* от центра волнам, нужно выбрать путь интегрирования (а) на рис. 6.1. Тогда интеграл равен вычету в полюсе $p = +k$, умноженному на $2\pi i$:

$$\mathcal{G}^{(+)}(R) = -\frac{e^{ikR}}{4\pi R}, \quad (6.22)$$

что соответствует выражению (6.16).

Для вычисления интеграла по p можно также сместить особые точки с пути интегрирования в плоскость комплексной переменной p , введя

малую положительную добавку η к k : $k \rightarrow k + i\eta$. После интегрирования по вычетам и последующего устремления $\eta \rightarrow +0$ мы придем вновь к (6.22).

Чтобы получить функцию Грина, соответствующую сходящимся к центру сферическим волнам, нужно выбрать путь интегрирования (б) на рис. 6.1 и вновь воспользоваться теорией вычетов. Приведем окончательный результат:

$$\mathcal{G}^{(-)}(R) = -\frac{e^{-ikR}}{4\pi R}.$$

Этот же результат получится, если сделать замену $k \rightarrow k - i\eta$ ($\eta < 0$), а после интегрирования выполнить предельный переход $\eta \rightarrow +0$.

6.5. Первое борновское приближение для амплитуды рассеяния и условия его применимости

Интегральное уравнение (6.17) удобно решать методом итераций:

$$\psi^{(n)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi^{(n-1)}(\mathbf{r}') d^3r', \quad (6.23)$$

где $\psi^{(n)}(\mathbf{r})$ — решение, получаемое в результате n -й итерации (предполагается, что $\psi^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{k}_a \mathbf{r}}$), а полное решение уравнения (6.17) дается суммой всех итераций. Амплитуда рассеяния, получаемая подстановкой суммы итераций (6.23) в (6.18), в общем случае представляет следующий бесконечный ряд:

$$A(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \iint e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}') d^3r d^3r' + \dots, \quad (6.24)$$

где

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_a - \hbar\mathbf{k}_b$$

— изменение импульса частицы в результате рассеяния (или импульс, переданный рассеивающему центру).

Если сохранить лишь первое слагаемое в разложении амплитуды (6.24), то в этом случае говорят о *первом борновском приближении*. В этом приближении амплитуду можно представить в виде:

$$A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} V(\mathbf{q}), \quad (6.25)$$

где

$$V(\mathbf{q}) \equiv \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d^3r \quad (6.26)$$

— фурье-образ (или импульсное представление) рассеивающего потенциала. Соответствующее дифференциальное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega_b$ имеет вид:

$$\boxed{d\sigma_B = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |V(\mathbf{q})|^2 d\Omega_b.} \quad (6.27)$$

Эти результаты в точности совпадают с результатами теории возмущений, полученными в разделе 6.1.

Учет второго слагаемого в разложении (6.24) приводит ко *второму борновскому приближению* и т. д.

Перейдем к исследованию области применимости первого борновского приближения. Из (6.23) следует, что случай $n = 1$ можно ограничиться, если в области действия сил выполняется неравенство (для краткости вместо \mathbf{k}_a пишем \mathbf{k}):

$$|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})| \gg \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d^3r' \right|. \quad (6.28)$$

Обычно $V(\mathbf{r})$ принимает наибольшее значение в точке $r = 0$. Тогда, подставляя $r = 0$ в (6.28), получим общее условие применимости первого борновского приближения:

$$\left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{V(\mathbf{r})}{r} e^{i(kr+\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} d^3r \right| \ll 1. \quad (6.29)$$

Если $kd \ll 1$ («медленные» частицы), то в (6.29) можно пренебречь экспонентой, и мы получаем:

$$\frac{\bar{V}}{\bar{E}} \ll 1, \quad \bar{V} = \frac{1}{4\pi d^2} \int \frac{V(\mathbf{r})}{r} d^3r, \quad \bar{E} = \frac{\hbar^2}{2md^2}. \quad (6.30)$$

По физическому смыслу \bar{V} характеризует среднее значение потенциальной, а \bar{E} — кинетической энергии электрона в области с линейными размерами d . Следовательно, неравенство (6.30) сводится к условию, чтобы кинетическая энергия частицы была намного больше потенциальной.

Выражение для амплитуды $A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a)$ в случае сферически-симметричного потенциала можно упростить, выполнив в $V(\mathbf{q})$ аналитическое интегрирование по сферическим углам (θ_r, φ_r) вектора \mathbf{r} (ось Oz направлена вдоль вектора \mathbf{q} , чтобы переменные разделились):

$$V(\mathbf{q}) = V(q) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(r) d^3r =$$

$$\begin{aligned}
&= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \int_0^\infty V(r) r^2 dr \int_0^\pi e^{iqr \cos \theta} \sin \theta d\theta = (\cos \theta = t) = \\
&= 2\pi \int_0^\infty V(r) r^2 dr \int_{-1}^{+1} e^{iqrt} dt = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr. \quad (6.31)
\end{aligned}$$

Подстановка (6.31) в (6.25) дает

$$A_B(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty V(r) r \sin qr dr. \quad (6.32)$$

В этом случае

$$q = 2k \sin \frac{\theta_b}{2}, \quad (6.33)$$

где θ_b — угол рассеяния (угол между векторами \mathbf{k}_a и \mathbf{k}_b), а угловое распределение рассеянных частиц получается аксиально-симметричным относительно направления \mathbf{k}_a . Таким образом, *в центральном поле амплитуда рассеяния не зависит от направления переданного импульса.*

Примеры расчета дифференциальных сечений рассеяния для конкретных сферически-симметричных потенциалов $V(r)$ разбираются, например, в [3] осн. (ч. 3, гл. 5).

Условие применимости первого борновского приближения в центральном поле $V(r)$ можно упростить, вычислив в (6.29) интеграл по угловым переменным аналитически:

$$\left| \int_0^\infty V(r)(e^{2ikr} - 1) dr \right| \ll \frac{k\hbar^2}{m}. \quad (6.34)$$

Если мы имеем ситуацию, когда $kd \gg 1$ («быстрые» частицы), то в интеграле (6.34) можно пренебречь быстро осциллирующей экспонентой. В этом случае условие применимости принимает следующий вид:

$$\left| \int_0^\infty V(r) dr \right| \ll \frac{k\hbar^2}{m} \quad (6.35)$$

или

$$\tilde{V}d \ll \frac{k\hbar^2}{m} = \hbar v, \quad (6.36)$$

где $\tilde{V} = (1/d) \left| \int_0^\infty V(r) dr \right|$. То есть первое борновское приближение применимо при большой скорости рассеивающихся частиц.

6.6. Рассеяние на кулоновском потенциале

В качестве примера рассмотрим важный случай рассеяния частиц на кулоновском потенциале

$$V_c(r) = \frac{\alpha}{r}. \quad (6.37)$$

В частности, в случае рассеяния электрона на неподвижном точечном ядре с зарядовым числом Z параметр $\alpha = -Ze^2$; в случае рассеяния друг на друге точечных ядер с зарядовыми числами Z_1 и Z_2 $\alpha = Z_1 Z_2 e^2$. Задача состоит в вычислении дифференциального по углам сечения рассеяния потенциалом (6.37) в заданном направлении как функции энергии налетающих частиц.

В соответствии с формулой (6.27), решение поставленной задачи сводится к получению фурье-образа рассеивающего потенциала (6.31) с учетом (6.37):

$$V_c(q) = \frac{4\pi\alpha}{q} \int_0^\infty \sin qr \, dr. \quad (6.38)$$

Радиальный интеграл в (6.38) *расходится*, поскольку первообразная синуса (косинус) на бесконечности не имеет предела. Данная расходимость специфична для *дальнодействующего* кулоновского потенциала. Она легко устраняется введением *экранирующего множителя*:

$$V_{\text{scr}}(r_0, r) = \frac{\alpha}{r} e^{-r/r_0}. \quad (6.39)$$

Потенциал (6.39), в отличие от чисто кулоновского (6.37), является *короткодействующим*. Радиус его действия определяется параметром экранировки r_0 .

Выражение (6.38) для потенциала (6.39) теперь будет содержать *сходящийся* интеграл

$$V_{\text{scr}}(r_0, q) = \frac{4\pi\alpha}{q} \int_0^\infty e^{-r/r_0} \sin qr \, dr,$$

который легко вычисляется:

$$V_{\text{scr}}(r_0, q) = \frac{4\pi\alpha}{q^2 + r_0^{-2}}. \quad (6.40)$$

Поскольку в пределе $r_0 \rightarrow \infty$ экранированный кулоновский потенциал $V_{\text{scr}}(r_0, r)$ переходит в чисто кулоновский $V_c(r)$, для вычисления (6.38) устремим в (6.40) «радиус действия» экранированного потенциала r_0 к бесконечности:

$$V_c(q) = \frac{4\pi\alpha}{q^2}. \quad (6.41)$$

Таким образом, расходимость интеграла в (6.38) является *формальной* и не имеет под собой физической сущности. Заметим, что эту расходимость можно также устранить, формально полагая в (6.38) первообразную равной нулю на бесконечности.

Как известно, при упругом рассеянии переданный импульс связан с углом рассеяния соотношением (6.33). Амплитуда рассеяния на кулоновском потенциале получается подстановкой (6.41) в (6.24):

$$A_{\text{Б}}^{(c)}(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_a) = -\frac{\alpha}{2mv^2} \left(\sin \frac{\theta_b}{2} \right)^{-2}, \quad (6.42)$$

где $v = \hbar k/m$ — классическая скорость рассеиваемой частицы. В соответствии с (6.25), (6.42), дифференциальное сечение кулоновского рассеяния в первом борновском приближении имеет вид

$$\boxed{\frac{d\sigma_{\text{Б}}^{(c)}}{d\Omega_b} = \left(\frac{\alpha}{2mv^2} \right)^2 \left(\sin \frac{\theta_b}{2} \right)^{-4}}. \quad (6.43)$$

Выражение (6.43) совпадает с классической *формулой Резерфорда* и имеет одинаковый вид как для притягивающего ($\alpha < 0$), так и для отталкивающего ($\alpha > 0$) потенциалов. Отметим, что *точное решение квантовомеханической задачи* рассеяния на кулоновском потенциале (6.37) приводит к *той же самой* формуле Резерфорда независимо от условий применимости первого борновского приближения. Такое совпадение специфично для кулоновского потенциала. Между тем, точная квантовомеханическая амплитуда кулоновского рассеяния отличается от первой борновской (6.42) *фазовым множителем*.

Потенциал с кулоновской асимптотикой можно представить в виде суммы короткодействующего и кулоновского потенциалов:

$$V(r) = V_0(r) + V_c(r).$$

Соответственно и амплитуда будет состоять из двух слагаемых, приводя к появлению интерференционной компоненты в формуле для сечения. Таким образом, выполнение условия применимости первого борновского приближения здесь становится обязательным. Сформулируем его для быстрых частиц (см. (6.36)) применительно к притягивающему потенциалу с кулоновской асимптотикой, полагая $\alpha = -Ze^2$. В этом случае величину $\check{V}d$ можно грубо оценить как Ze^2 . Тогда условие (6.36) дает:

$$\frac{Ze^2}{\hbar v} \ll 1 \text{ или } v \gg \frac{Ze^2}{\hbar} = Zv_{\text{ат}},$$

$v_{\text{ат}}$ — скорость электрона на первой борновской орбите в атоме водорода.

Приложение

А. Дельта-функция Дирака

Дельта-функция Дирака определяется как ядро «фильтрующего» интегрального оператора, который сопоставляет произвольной регулярной функции ее значение в нуле:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx \stackrel{\text{def}}{=} f(0).} \quad (\text{A.1})$$

Определение (A.1) обобщается на 3-мерный случай:

$$\boxed{\int \delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \stackrel{\text{def}}{=} f(0).} \quad (\text{A.2})$$

В декартовых координатах δ -функция векторного аргумента связана с 1-мерной δ -функцией простым соотношением:

$$\boxed{\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z).} \quad (\text{A.3})$$

Напомним основные свойства δ -функции.

1. *Четность*: $\delta(-x) = \delta(x)$.
2. *n -я производная δ -функции* является ядром интегрального оператора, действующего согласно правилу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(n)}(x) f(x) dx = (-1)^n \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=0}.$$

3. *Дифференцируемая функция $g(x)$ в аргументе δ -функции*:

$$\delta[g(x)] = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{\left| \frac{dg(x)}{dx} \right|_{x=x_i}},$$

где x_i — i -й нуль функции $g(x)$. В частности,

$$\boxed{\delta(\alpha x) = \frac{\delta(x)}{|\alpha|}.} \quad (\text{A.4})$$

4. Аналитические представления δ -функции. Известны многочисленные аналитические представления δ -функции. Напомним наиболее распространенные интегральное

$$\boxed{\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixq} dq} \quad (\text{A.5})$$

и три предельных представления:

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp\left[-\frac{x^2}{a^2}\right];$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2}; \quad \delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin ax}{x}.$$

Соотношение (A.5) допускает 3-мерное обобщение:

$$\boxed{\delta(\mathbf{r}) \stackrel{(\text{A.3})}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{r}\mathbf{q}} d^3\mathbf{q}.} \quad (\text{A.6})$$

Б. Функции Бесселя

Функциями Бесселя ν -го порядка называются регулярные решения цилиндрического дифференциального уравнения:

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - \nu^2)y = 0. \quad (\text{B.7})$$

Функцию Бесселя можно представить в виде разложения в ряд:

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x^2/2)^k}{k! \Gamma(\nu + k + 1)}.$$

Функция Эйри $\text{Ai}(x)$ является регулярным решением уравнения

$$y'' - xy = 0 \quad (\text{B.8})$$

и выражается через функции Бесселя порядков $\pm \frac{1}{3}$:

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{3} \sqrt{x} [I_{-1/3}(\zeta) - I_{1/3}(\zeta)]; \quad \text{Ai}(-x) = \frac{1}{3} \sqrt{x} [J_{-1/3}(\zeta) + J_{1/3}(\zeta)],$$

где $I_\nu(\zeta) = i^{-\nu} J_\nu(i\zeta)$; $\zeta = \frac{2}{3} x^{3/2}$. Приведем также асимптотические представления функций Эйри при $x \gg 1$:

$$\text{Ai}(x) \sim \frac{1}{2} \pi^{-1/2} x^{-1/4} e^{-\zeta};$$

$$\text{Ai}(-x) \sim \pi^{-1/2} x^{-1/4} \sin\left(\zeta + \frac{\pi}{4}\right).$$

Литература

Основная

1. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов. — М. : Наука, 1973. — 704 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев. — М. : Наука, 1983. — 664 с.
3. Копытин И.В. Задачи по квантовой механике : в 3 ч. / И.В. Копытин, А.С. Корнев. — Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2007.

Дополнительная

1. Ландау Л.Д. Теоретическая физика : в 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М. : Физматлит, 2001. — Т. 3. : Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — 803 с.
2. Левич В.Г. Курс теоретической физики : в 2 т. / В.Г. Левич, Ю.А. Вдовин, В.А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.
3. Балашов В.В. Курс квантовой механики / В.В. Балашов, В.К. Долинов. — Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. — 336 с.

Учебное издание

**Копытин Игорь Васильевич,
Корнев Алексей Станиславович,
Манаков Николай Леонидович,
Фролов Михаил Владимирович**

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ

Курс лекций
Часть 2

2-е издание, исправленное и дополненное

Редактор И.Г. Вальнкина

Усл. печ. л. 4,6. Заказ 555.

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета.
394000, г. Воронеж, пл. им. Ленина, 10. Тел. (факс): +7(473)259-80-26
<http://www.ppc.vsu.ru>; e-mail: pp_center@ppc.vsu.ru