

**КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ДЛЯ АСТРОНОМОВ
И МАТЕМАТИКОВ**

Санкт-Петербург
2010

Д.И.Нагирнер

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ДЛЯ АСТРОНОМОВ
И МАТЕМАТИКОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2010

Нагирнер Д. И.

Н16 Квантовая механика и статистическая физика для астрономов и математиков: Учеб. пособие.

В учебном пособии, состоящем из двух разделов, в первом разделе излагаются основные положения нерелятивистской квантовой механики: сопоставление величинам операторов, способы описания состояний, процесс измерения и соотношение неопределенностей, уравнение Шредингера. Приводятся точные решения задач о гармоническом осцилляторе, потенциальных яме и барьере, а также атоме водорода. Излагаются элементы теории момента, теории излучения и теории рассеяния частиц. Дается представление о приближенных методах: стационарной теории возмущений, квазиклассическом приближении и вариационном методе. Обсуждается понятие спина элементарной частицы. Выведено и решено уравнение Дирака для свободного электрона. Состояния с отрицательной энергией связаны с позитроном. Показано отличие квантовомеханической тождественности частиц от классической. Получены следствия тождественности частиц: принципы запрета для фермионов и вынужденных переходов для бозонов. Рассчитана энергия основного состояния атома гелия, изучена схема уровней двух сортов этого атома.

Во второй части излагаются основные положения классической термодинамики. Вводятся понятия температуры, свободной энергии и энтропии. Получены каноническое, большое каноническое и микроканоническое распределения Гиббса. На их основе излагается статистическая физика релятивистских частиц в квазиклассическом приближении. Устанавливается связь статистики с классической термодинамикой. Подробно рассмотрены свойства идеального газа. Рассматриваются также частные и предельные случаи распределений и уравнений состояния элементарных частиц: фермионов, бозонов и фотонов. Выводится уравнение Больцмана и доказывается, что из него вытекает закон возрастания энтропии газа.

Библиогр. 35 назв. Табл. 5. Илл. 20

Оглавление

Предисловие	7
Из истории создания квантовой механики	7
Квантовая механика	
Глава I. Введение	8
§ 1. Экспериментальные основания квантовой механики	8
1. Дискретность величин (8). 2. Корпускулярно-волновой дуализм (8). 3. Существование явлений, не имеющих классических аналогов (8).	
§ 2. Особенности квантовой механики	8
1. Отсутствие траекторий частиц (9). 2. Принцип неопределенности (9). 3. Измерение (9).	
§ 3. Математический аппарат квантовой механики	9
1. Гильбертово пространство (9). 2. Скалярное произведение (9). 3. Сходимость последовательностей (9). 4. Две реализации (10). 5. Операторы (10). 6. Представление операторов (11). 7. Самосопряженные операторы (12). 8. Унитарные операторы (12). 9. Разложение по полным системам (12).	
Глава II. Основные положения квантовой механики	14
§ 1. Физические переменные и их операторы	14
1. I постулат квантовой механики (14). 2. Оператор координаты (14). 3. Оператор импульса (14). 4. Операторы других величин (15). 5. Оператор энергии (15).	
§ 2. Состояние квантовомеханической системы	16
1. II постулат квантовой механики (16). 2. Принцип суперпозиции (16). 3. Смысл описания (16).	
§ 3. Измерение физических величин	17
1. Первое измерение (17). 2. Повторное измерение (18). 3. Измерение двух величин (18). 4. Неравенство Гейзенберга (18).	
§ 4. Изменение состояний	19
1. Волновая функция (19). 2. Уравнение Шредингера (19). 3. Производная от квадратичной формы (19). 4. Сохранение нормировки (20). 5. Эволюция средних значений (20). 6. Производная от оператора (20). 7. Примеры (20). 8. Уравнение неразрывности (21). 9. Стационарные состояния (21). 10. Свойства стационарных состояний (22). 11. Общее решение (22).	
§ 4. Теория представлений	22
1. Оператор и его представители (22). 2. Унитарные преобразования (23). 3. Координатное и импульсное представления (23).	
Глава III. Простейшие квантовомеханические системы	24
§ 1. Свободная частица	24
§ 2. Операторы повышения, понижения и номера состояния	24
1. Определения (24). 2. С.з. оператора \hat{N} (25). 3. С.в. оператора \hat{N} (25). 4. Представление операторов (25).	
§ 3. Гармонический осциллятор	26
1. Классический осциллятор (26). 2. Уравнение Шредингера (26). 3. Операторная форма уравнения (26). 4. С.з. и с.ф. оператора энергии гармонического осциллятора (27). 5. Многочлены Эрмита (28). 6. Сравнение квантового и классического осцилляторов (28).	
§ 4. Прямоугольная потенциальная яма и прямоугольный потенциальный барьер	30
1. Уравнение Шредингера (30). 2. Дискретные решения вне ямы (30). 3. Дискретные решения внутри ямы (31). 4. Дискретный спектр (31). 5. Непрерывный спектр (32). 6. Потенциальный барьер (32). 7. Предельные случаи (33). 8. Обсуждение (34).	
Глава IV. Момент в квантовой механике	35
§ 1. Понятие момента	35
1. Механический момент (35). 2. Общий момент (35). 3. Коммутация с квадратом (35).	
§ 2. Собственные значения момента	36
1. Определения (36). 2. Неравенство (36). 3. Два оператора и их свойства (36). 4. Собственные значения \hat{J}^2 и \hat{J}_z (36). 5. Нормировка с.в. (37).	
§ 3. Орбитальный момент	37
1. Операторы квадрата и проекции (37). 2. Уравнения на с.з. (37). 3. Величины с.з. (37). 4. Функции Лежандра (38). 5. Сферические функции (38).	

§ 4. Спиновый момент	39
1. Спин элементарных частиц (39). 2. Спин электрона (39).	
§ 5. Сложение моментов	39
1. Определение суммы моментов (39). 2. Диагонализуемые операторы (40). 3. С.в. квадрата суммы моментов l и $1/2$ (40). 4. Коэффициенты Клебша—Гёрдана (40). 5. Сложение двух спинов $1/2$ (40).	
§ 6. Сложение произвольного момента со спином $1/2$	41
1. Нормировка собственных векторов (41). 2. Операторы проекций (41). 3. Собственные векторы квадрата суммы моментов l и $1/2$ (41). 4. Коэффициенты Клебша—Гёрдана (41). 5. Сложение двух спинов $1/2$ (41).	
Г л а в а V. Частица в центральном поле	42
§ 1. Свободная частица	42
1. Уравнение Шредингера (42). 2. Радиальное уравнение (42). 3. Асимптотика радиальной функции (43). 4. Асимптотика полного решения (43). 5. Вероятностная трактовка (44).	
§ 2. Общий случай	44
1. Радиальное уравнение (44). 2. Асимптотика решений (44). 3. Распределение вероятностей (45). 4. Частные случаи распределения по углам (45).	
§ 3. Атомная система единиц	45
§ 4. Электрон в кулоновском поле	46
1. Радиальное уравнение (46). 2. Поведение решения вблизи центра (47). 3. Вырожденные гипергеометрические функции (ВГФ) (47). 4. Спектр энергии (49). 5. Радиальные и полные с.ф. (49). 6. Непрерывный спектр энергий (50).	
§ 5. Атом водорода и водородоподобные ионы	51
1. Уравнение Шредингера и разделение переменных (51). 2. Спектр водородоподобных ионов (52). 3. Состояния (53).	
Г л а в а VI. Полуклассическая теория излучения	55
§ 1. Эйнштейновские коэффициенты вероятностей переходов	55
1. Определения (55). 2. Соотношения между коэффициентами (55). 3. О вынужденном излучении (56).	
§ 2. Формула для коэффициента A_{ik}	56
§ 3. Излучение осциллятора	57
1. Правила отбора (57). 2. Коэффициенты перехода (57).	
§ 4. Правила отбора для атома водорода	58
§ 5. Переход $2 \rightarrow 1$ атома водорода	59
§ 6. Замечания	59
§ 7. Классическая теория затухания излучения	60
1. Движение невозмущенного осциллятора (60). 2. Излучение осциллятора (60). 3. Условие применимости (61). 4. Торможение излучением (61). 5. Затухание колебаний осциллятора (61). 6. Затухание излучения (62). 7. Профиль линии затухания (62).	
§ 8. Профили и ширины линий атомов	63
1. Распад возбуждения (63). 2. Вероятностная трактовка (63). 3. Форма линии (64). 4. Профили поглощения (64). 5. Многоуровневый атом (64). 6. Наложение механизмов расширения (65). 7. Фойгтовский профиль (66). 8. Вычисление сверток (67)..	
§ 9. О приложениях теории	67
1. Интенсивности линий водорода в спектрах туманностей (67). 2. Интенсивности запрещенных линий в спектрах туманностей (68). 3. Профили линий в спектрах звезд (69).	
Г л а в а VII. Приближенные методы квантовой механики	70
§ 1. Стационарная теория возмущений	70
1. Предположения (70). 2. Возмущения различных порядков (70). 3. Случай невырожденного уровня (71). 4. Случай вырожденного уровня (72). 5. Эффект Штарка атома водорода (72).	
§ 2. Квазиклассическое приближение	74
1. Преобразование уравнения Шредингера (74). 2. Уравнения первого и второго приближений (74). 3. Физический смысл второго уравнения (74). 4. Стационарные состояния (75). 5. Одномерный случай (76). 6. Условие применимости (76). 7. Интерпретация решения (76). 8. Условие квантования по Бору в одномерном случае (77). 9. Условие квантования в кулоновском поле (78). 10. Интерпретация условий квантования (79).	
§ 3. Вариационный метод	80
Г л а в а VIII. Спин и тождественность частиц	81
§ 1. Спин электрона и уравнения с его учетом	81
1. Спиновый момент (81). 2. Уравнения с учетом спина (81). 3. Уравнение Дирака (82).	
§ 2. Решения уравнения Дирака для свободного электрона	83
1. Уравнение (83). 2. Решения уравнения (83). 3. Оператор спиральности (84). 4. Решения с определенной спиральностью (84). 5. Смысл решений с отрицательными энергиями (85).	
§ 3. Тонкая и сверхтонкая структура уровней атома водорода	85
1. Тонкая структура (85). 2. Другие поправки (86). 3. Схема первых двух уровней (87).	

§ 4. Тождественность частиц	87
1. Принцип неразличимости (87). 2. Два класса частиц (88). 3. Волновые функции невзаимодействующих частиц (88). 4. Волновые функции двух невзаимодействующих электронов в электрическом поле (89).	
§ 5. Атом гелия	90
1. Классификация уровней (90). 2. Энергия основного состояния (90). 3. Возбужденные состояния (91). 4. Схема уровней атома гелия (92).	
Г л а в а IX. Элементарная теория столкновений	94
§ 1. Классическое эффективное сечение упругих столкновений	94
1. Предположения и описание движения частиц (94). 2. Законы сохранения (94). 3. Столкновение (95). 4. Две системы отсчета (96). 5. Параметры столкновения (96). 6. Определение эффективного сечения (96). 7. Случай радиального взаимодействия (97). 8. Вычисление сечения при радиальном взаимодействии (98). 9. Примеры (99).	
§ 2. Квантовое эффективное сечение и его связь с волновой функцией	101
1. Определение эффективного сечения (101). 2. Постановка задачи о рассеянии (101). 3. Связь с волновой функцией (102).	
§ 3. Основное интегральное уравнение теории столкновений	102
1. Уравнение для рассеянной волны (102). 2. Функция Грина уравнения Гельмгольца (103). 3. Основное уравнение (103).	
§ 4. Борновское приближение	104
1. Первый порядок приближения (104). 2. Сферически симметричный потенциал (104). 3. Потенциальная яма (104). 4. Условие применимости (105). 5. Экранированный кулоновский потенциал (105). 6. Кулоновский потенциал (106).	
§ 5. Столкновения тождественных частиц	106
1. Сечение (106). 2. Рассеяние неполяризованных частиц (107). 3. Формула Мотта (107).	

Статистическая физика и основы кинетики

Г л а в а I. Основные положения термодинамики	109
§ 1. Первое Начало термодинамики	109
1. Два подхода в термодинамике (109). 2. Механические величины (109). 3. Внутренние и внешние параметры (109). 4. Адиабатический процесс (109). 5. Тепло (110).	
§ 2. Равновесие и Второе Начало термодинамики	110
1. Термодинамическое равновесие (110). 2. Температура (110). 3. Обратимые и необратимые процессы (111). 4. Второе Начало термодинамики (111).	
§ 3. Обратимые процессы	111
1. Свободная энергия (111). 2. Адиабатический процесс (112). 3. Линейная связь между функциями G и g (112). 4. Абсолютная температура (113). 5. Энтропия (113). 6. Основное уравнение термодинамики обратимых процессов (113). 7. Свободная энергия (114).	
§ 4. Некоторые приложения	114
1. Теплоемкость (114). 2. Цикл Карно (114). 3. КПД произвольного цикла (115).	
§ 5. Идеальный газ	116
1. Уравнение состояния (116). 2. Связь между теплоемкостями идеального газа (116). 3. Теплоемкости идеального газа (117). 4. Энтропия идеального газа (117). 5. Уравнение адиабаты (118).	
§ 6. Необратимые и неравновесные процессы	118
1. Необратимые адиабатические переходы между равновесными состояниями (118). 2. Энтропия неравновесных состояний (118). 3. Закон возрастания энтропии (119). 4. Условие равновесия (119).	
Г л а в а II. Распределения Гиббса	120
§ 1. Основные положения статфизики	120
1. Особенности систем с большим числом частиц (120). 2. Основные определения (120). 3. Функция распределения (120). 4. Свойства функции распределения (121).	
§ 2. Теорема Лиувилля	121
§ 3. Распределения Гиббса	122
1. Подход Гиббса (122). 2. Каноническое распределение (122). 3. Большое каноническое распределение (123).	
§ 4. Термодинамические величины в статфизике	123
1. Энтропия (123). 2. Информационная энтропия (124). 3. Температура (124). 4. Аддитивные величины (125). 5. Основное термодинамическое равенство в дифференциальной форме (125). 6. Термодинамические потенциалы (125). 7. Еще о потенциалах (126). 8. Основное термодинамическое тождество в интегральной форме (126). 9. Условие равновесия при переменном числе частиц (126).	
§ 5. Экстремальность распределений Гиббса	127
§ 6. Вывод термодинамических равенств из большого канонического распределения	128
1. Основное равенство (128). 2. Выражение для ФР (128). 3. Формула для числа частиц (128). 4. Формула для энтропии (129). 5. Формула для давления (129).	

§ 7. О других распределениях Гиббса	129
1. Микроканоническое распределение (129). 2. Вывод большого канонического распределения из микроканонического (130).	
§ 8. Замечания	131
1. О методе Гиббса (131). 2. О системах с фиксированным числом частиц (131). 3. О квантовой статистике (131). 4. Об энтропии (131). 5. Третье Начало термодинамики (132).	
Г л а в а III. Идеальный газ	133
§ 1. Неравновесный идеальный газ	133
1. Распределение частиц по состояниям (133). 2. Больцмановский газ (133). 3. Газ фермионов (133). 4. Газ бозонов (134). 5. Пример (134).	
§ 2. Равновесные распределения идеального газа	134
1. Способ вывода (134). 2. Характеристики распределений (135). 3. Распределение Ферми—Дирака (135). 4. Распределение Бозе—Эйнштейна (135). 5. Общие формулы (136). 6. Вероятностная трактовка (136). 7. Переход к больцмановскому распределению (137).	
§ 3. Классический идеальный газ	137
1. Потенциал и число частиц (137). 2. Формула Максвелла—Больцмана (137). 3. Однородные газы (137). 4. Уравнение состояния (137). 5. Нерелятивистские газы (137). 6. Число частиц (138). 7. Функция распределения (138). 8. Энтропия (138). 9. Энергия (138).	
§ 4. Давление	138
1. Молекулярно-кинетический вывод (138). 2. Статистический вывод (139).	
§ 5. Законы термодинамического равновесия	139
1. Формула Максвелла (139). 2. Формула Больцмана (140). 3. Формула Саха (141).	
§ 6. Барометрическое распределение	142
1. Функция распределения (142). 2. Большой термодинамический потенциал и энтропия (143). 3. Барометрические формулы (143). 4. Энергия (143). 5. Основное тождество в дифференциальной форме (144).	
§ 7. Флуктуации термодинамических величин	144
1. Флуктуации числа частиц (144). 2. Флуктуации энергии (145).	
Г л а в а IV. Газы элементарных частиц	147
§ 1. Общие распределения	147
1. Особенности газов элементарных частиц (147). 2. Концентрация, давление и плотность энергии (147). 3. Нерелятивистский предел (148). 4. Ультрарелятивистский предел (148).	
§ 2. Слабо вырожденные нерелятивистский и релятивистский газы	148
1. Нерелятивистский газ (148). 2. Релятивистский газ (149).	
§ 3. Полностью вырожденный нерелятивистский газ фермионов	150
§ 4. Сильно вырожденный нерелятивистский газ фермионов	151
1. Асимптотическая оценка интегралов (151). 2. Уравнение состояния (151).	
§ 5. Полностью вырожденный релятивистский газ фермионов	152
1. Общий случай полного вырождения (152). 2. Предельные случаи (152). 3. Простой вывод уравнений состояния (153).	
§ 6. Сильно вырожденный газ бозонов	154
§ 7. Сводка результатов	155
§ 8. Фотонный газ	156
Г л а в а V. Элементы кинетической теории	159
§ 1. Кинетическое уравнение для идеального газа	159
1. Функция распределения (159). 2. Первый способ вывода (159). 3. Второй способ вывода (160).	
§ 2. Интеграл столкновений Больцмана	160
1. Предположения (160). 2. Столкновение (160). 3. Вывод интеграла столкновений (161). 4. Другая форма интеграла столкновений (162).	
§ 3. Равновесные распределения	162
§ 4. Свойства интеграла столкновений	163
1. Коэффициент поглощения (163). 2. Определение функционалов (163). 3. Симметризация по импульсам (163). 4. Симметризация по сортам частиц (163). 5. Сумма симметризованных интегралов (163). 6. Обращение суммы функционалов в нуль (164).	
§ 5. Возрастание энтропии	164
§ 6. Интеграл столкновений с учетом обменных эффектов	165
Литература	166

Предисловие

Учебное пособие написано на основе лекций, которые автор читал более 20 лет студентам астрономического отделения Ленинградского (ныне Санкт-Петербургского) университета в рамках курса “Теоретическая физика”.

Пособие состоит из двух частей. Содержание отражено в подробном оглавлении, где указаны названия не только глав и параграфов, но и пунктов внутри параграфов.

На содержание и характер изложения материала наложило отпечаток то обстоятельство, что в нашем университете астрономическое отделение находится на математико-механическом факультете, где обучался и автор.

В центр внимания при ограниченном объеме автор поставил вопросы, связанные с теорией излучения и состоянием газообразного вещества, включая газы элементарных частиц. Даются сведения об атомах с одним и двумя электронами.

Хотя, конечно, изложение ведется на физическом уровне строгости, автор старался не опускать подробности математического описания рассматриваемых тем. Однако из-за ограниченного объема пособия ряд сведений приводится без доказательств (например, о тонкой и сверхтонкой структуре уровней атома водорода).

Источниками для пособия послужили известные учебники Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [5, 21–23], Д. И. Блохинцева [7], Л. Шиффа [38], В. П. Силина [31], А. И. Ансельма [3], М. А. Леонтовича [26] и др. Схема изложения первых глав квантовой механики заимствована из курса лекций, которые читал И. В. Абаренков на физическом факультете. Некоторые вопросы были введены в курс И. Н. Мининым и Т. А. Агеяном, которые читали его до меня (в то время курс был в 2.5 раза меньше по объему).

Внутри каждой главы формулы нумеруются независимо. Ссылки на формулы из других глав одной части даются с указанием римского номера этих глав.

Из истории создания квантовой механики

Первый шаг на пути построения квантовой механики был сделан Максом Планком, когда он пытался вывести формулу для равновесного излучения. Он предположил, что электромагнитные волны излучаются квантами энергии $h\nu$, где ν — частота излучения, а h — некоторая постоянная, получившая впоследствии название постоянной Планка. Следующий шаг сделал Альберт Эйнштейн при объяснении фотоэффекта. Он уже приписал не только энергию, но и импульс $h\nu/c$ новой частице, которая называется фотон, что по гречески и означает свет.

Первая модель атома была построена Нильсом Бором — модель атома водорода. Модель позволяла найти уровни энергии и объяснить спектр атома водорода, который был известен из эксперимента и описывался формулой Бальмера. Более точный спектр, был рассчитан А. Зоммерфельдом из тех же принципов. Луи де Бройль приписал всем частицам, а не только свету (фотону) длину волны $\lambda = h/mv$, где m — масса частицы, а v — ее скорость. Для релятивистской частицы $\lambda = h/p$, где p — импульс.

Потом появилась настоящая квантовая механика, причем, в двух формулировках, а именно: Э. Шредингер разработал волновую теорию, а В. Гайзенберг — матричную. Затем была доказана их равносильность.

Релятивистскую квантовую механику начали разрабатывать Э. Шредингер, О. Клейн и В. Гордон. В. Паули предложил уравнение, учитывающее спин электрона. Однако эти теории не воспроизводили тонкую структуру линий спектра. Объединил теории П. А. М. Дирак. Большой вклад внесли в понимание и решение задач квантовой механики М. Борн, Э. Ферми и другие.

Значителен вклад японских физиков в квантовую механику и связанную с ней теорию элементарных частиц. Можно упомянуть имена: Х. Юкава, У. Нишина, С. Томонага. Из российских физиков следует назвать В. А. Фока и И. Е. Тамма.

В создании квантовой электродинамики приняли участие Г. Бете, Ю. Швингер и особенно Ричард Фейнман.

Об истории создания термодинамики, статистической физики и кинетической теории скажем во второй части курса.

Квантовая механика

Глава I. Введение

В этой главе, предшествующей изложению собственно квантовой механики, напомним некоторые факты, известные из курса общей физики, отметим отличия объектов микромира от макроскопических тел и дадим понятие о математическом аппарате квантовой теории.

§ 1. Экспериментальные основания квантовой механики

К концу девятнадцатого века казалось, что физическая теория в основном завершена и остается только получать ее следствия и применять к конкретным явлениям. Однако в начале двадцатого столетия были обнаружены явления, не вписывающиеся в схему классической механики. Три группы фактов привели к пониманию того, что объекты микромира подчиняются другим законам, отличным от законов классической механики, и к необходимости построения нового аппарата.

1. Дискретность величин. Было обнаружено, что в некоторых явлениях физические величины изменяются не непрерывно, а скачками [24,22].

а) *Излучение абсолютно черного тела.* При выводе формулы, описывающей распределение энергии в спектре абсолютно черного тела, М. Планк вынужден был сделать предположение, что электромагнитное поле может излучаться в виде отдельных порций — квантов, энергия которых пропорциональна частоте $\omega = 2\pi\nu$ и постоянной Планка $\hbar = h/2\pi$: $h\nu = \hbar\omega$. Впоследствии эти кванты назвали фотонами.

б) *Опыт Франка—Герца.* При пропускании тока через газ было обнаружено, что сила тока не является непрерывной функцией прилагаемого напряжения, а начиная с некоторых его значений резко возрастает. Как мы знаем сейчас, при этих напряжениях электроны разгонялись до таких скоростей, что могли вызывать ионизацию атомов и ионов газа, порождая вторичные электроны.

в) *Комбинационный принцип Ритца.* Частоты линий в спектре атомов можно получать, находя разности некоторого набора величин, называемых термами: $\hbar\omega_{nm} = T_n - T_m$.

г) *Опыт Штерна—Герлаха.* При прохождении через магнитное поле пучок электронов разделяется на два, как мы теперь знаем, в соответствии с двумя проекциями магнитного момента электрона.

2. Корпускулярно-волновой дуализм. Объекты микромира в разных ситуациях проявляют себя то как частицы, то как волны. В современной квантовой теории имеется два способа описания частиц микромира [5,22].

а) *Электромагнитное излучение.* В давнем споре И. Ньютона и И. Г. Лейбница о природе света: частицы это или волны? — правы оказались оба. С одной стороны, свет проявляется как электромагнитные волны, когда создает дифракционные и интерференционные картины, а с другой, ведет себя как частицы с определенной энергией и импульсом, например при рассеянии на электронах (эффект Комптона) или при фотоэффекте.

б) *Электроны.* С одной стороны, электрон — это частица с определенной массой, а с другой, электронный пучок дифрагирует на кристаллах.

3. Существование явлений, не имеющих классических аналогов.

а) *Механический и магнитный момент электрона — спин.* Этот момент является внутренним свойством электрона, которое невозможно объяснить, исходя из классических представлений. Например, нельзя свести его к вращению заряда.

б) *Принцип запрета Паули.* Не все мыслимые состояния могут осуществляться в природе. В. Паули обнаружил, что не все возможные комбинации атомных термов на самом деле наблюдаются.

в) *Распад ядер атомов.* При распаде одни частицы превращаются в другие, т. е. происходит рождение и исчезновение частиц.

г) *Необъясненные явления.* Имеются и другие явления, некоторые из которых не получили объяснения до сих пор, например существование наименьшего заряда, спектр масс элементарных частиц и др. Физика элементарных частиц продолжает бурно развиваться и окончательно пока не оформилась.

§ 2. Особенности квантовой механики

Объекты микромира обладают такими свойствами, которые резко отличают их от макроскопических объектов.

1. Отсутствие траекторий частиц. Опыты по пропусканию пучка частиц через экран с двумя и одной щелями, приводящие к совершенно разным дифракционным картинам за экраном, показывают, что нельзя говорить об определенной траектории частицы, проходящей через одну из двух щелей.

2. Принцип неопределенности. Этот принцип был известен в волновой теории. Например, размер музыкального инструмента ограничивает возможные частоты его звучания. Однако в микромире этот принцип относится к возможности одновременного определения двух величин. Так, неопределенности в значениях координаты и импульса частицы связаны соотношением $\Delta x \cdot \Delta p \approx h$.

3. Измерение. Поскольку непосредственно человек не может воспринимать объекты микромира, нужен некоторый посредник между ними. Поэтому совершенно особую роль в квантовой механике играют понятия прибора и процесса измерения.

Прибором называется объект, который может взаимодействовать с объектами микромира, но сам с достаточной точностью допускает классическое описание.

Прибор должен состоять из частей трех видов. Опишем их на примере ускорителя частиц.

1) *Подготавливающая часть.* Это может быть довольно большое сооружение, включающее в себя электромагниты и генераторы электрического поля, разгоняющие частицы.

2) *Рабочая часть.* Это то место, где происходит самое главное — взаимодействие изучаемых частиц и полей между собой. Именно там происходят реакции, превращения одних частиц в другие и т. п.

3) *Регистрирующие части.* Их может быть несколько в соответствии с числом измеряемых величин. Прореагировавшие частицы ловятся в измерительных приборах, например в камерах Вильсона, фотопластинках, фотометрах или амперметрах, и по их следам и воздействиям на приборы определяются значения измеряемых величин.

Если задействованы только первые две части прибора, опыт называется неполным, начальным. Если получено измерение какой-либо величины третьей частью прибора, опыт называется завершенным. Полным опыт называют в том случае, если в результате его проведения измерены все возможные величины с помощью всех регистрирующих устройств.

§ 3. Математический аппарат квантовой механики

1. Гильбертово пространство. Используемый в квантовой механике математический аппарат сложнее и специфичнее, чем аппарат классической механики. В основе его лежит понятие гильбертова пространства (подробное изложение теории см., например, в книгах [4,32]).

Гильбертово пространство — это линейное векторное пространство со скалярным произведением и полнотой.

Векторы пространства можно умножать на комплексные числа и складывать, т. е. если φ_1 и φ_2 — два вектора, то понятно, что такое их линейная комбинация $c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$, где c_1 и c_2 — произвольные комплексные числа. Ясно, что существует нуль-вектор, который можно обозначать просто 0.

Векторы φ и ψ линейно независимы, если из равенства $\alpha\varphi + \beta\psi = 0$ следует, что $\alpha = 0$, $\beta = 0$.

2. Скалярное произведение. Каждым двум векторам φ и ψ сопоставляется (комплексное) число (φ, ψ) . Это число называется скалярным произведением, если операция обладает следующими свойствами.

1) *Неотрицательность квадрата нормы.* При любом φ произведение $(\varphi, \varphi) \geq 0$, т. е. произведение вектора на себя, всегда вещественно и неотрицательно. Равенство нулю получается только, если сам вектор нулевой $\varphi = 0$. Величина $\sqrt{(\varphi, \varphi)} = \|\varphi\|$ называется нормой вектора.

2) *Симметричность.* При перестановке порядка сомножителей скалярное произведение заменяется на комплексно сопряженное: $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*$.

3) *Линейность.* Линейность по первому аргументу выражается равенством $(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \psi) = c_1^*(\varphi_1, \psi) + c_2^*(\varphi_2, \psi)$. Линейность по второму аргументу легко доказывается с помощью свойства симметричности, причем там сопряжения у коэффициентов делать не требуется. В физических теориях в отличие от математических сопряженная постоянная выносится именно из первого сомножителя.

4) *Неравенство Коши—Буняковского.* Модуль скалярного произведения не превосходит произведения норм сомножителей: $|(\varphi, \psi)| \leq \|\varphi\| \cdot \|\psi\|$. Можно доказать, что оно равносильно неравенству треугольника $\|\varphi + \psi\| \leq \|\varphi\| + \|\psi\|$.

Ввиду комплекснозначности скалярного произведения невозможно ввести понятие угла между векторами, как это делается в вещественных пространствах. Однако говорят, что два вектора ортогональны ($\varphi \perp \psi$), если их скалярное произведение равно нулю: $(\varphi, \psi) = 0$.

3. Сходимость последовательностей. Если задана последовательность векторов φ_n , то говорят, что она сходится к вектору φ , если $\|\varphi_n - \varphi\| \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Эта сходимость называется сильной. Как и в случае числовых последовательностей, дается определение последовательности, сходящейся в себе (или фундаментальной), если достаточно далекие члены последовательности сколь угодно близки друг к другу по норме. Всякая

сходящаяся последовательность сходится и в себе. Если верно и обратное, то пространство называется полным. Вообще говоря, это верно не всегда. Однако в теории доказывается, что всякое гильбертово пространство, первоначально неполное, можно пополнить некоторыми элементами таким образом, что оно станет полным.

Определяется еще так называемая слабая сходимость последовательности: если для любых элементов ψ выполняется $(\varphi_n, \psi) \rightarrow (\varphi, \psi)$, то φ_n слабо сходится к φ .

4. Две реализации. Наиболее часто используются два конкретных гильбертовых пространства, элементами которых являются последовательности чисел и функции.

Пространство l^2 . Это пространство, состоящее из векторов, задаваемых координатами. Координаты располагают в виде бесконечных столбцов вида

$$\varphi = \begin{pmatrix} \varphi(1) \\ \varphi(2) \\ \dots \\ \varphi(n) \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Сложение и умножение на число определяется через операции с координатами. Вектор считается принадлежащим пространству l^2 , если сумма ряда, представляющего квадрат его нормы, конечна, т. е.

$$\|\varphi\|^2 = \sum_{n=1}^{\infty} |\varphi(n)|^2 < \infty.$$

Для таких векторов определяется скалярное произведение

$$(\varphi, \psi) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi^*(n)\psi(n). \quad (1)$$

Здесь сопряжение также производится с координатами первого сомножителя. Можно показать, что скалярное произведение (1) обладает всеми свойствами, которые требуются общим определением, данным выше.

Пространство $L^2(D)$. Это пространство функций, заданных в области D вещественного евклидова пространства и суммируемых в этой области с квадратом, т. е. таких, что

$$\int_D |\varphi(q)|^2 dq < \infty.$$

Здесь $q \in D$, а dq — элемент объема. Скалярное произведение

$$(\varphi, \psi) = \int_D \varphi^*(q)\psi(q) dq \quad (2)$$

также обладает всеми необходимыми свойствами.

Построение пространства L^2 начинаются с пространства непрерывных функций и интеграла Римана. Однако такое пространство не полно, так как предел последовательности непрерывных функций может быть разрывным. Для разрывных функций надо обобщить понятие интеграла, что обеспечивается интегралом Лебега. Тогда все функции, интеграл Лебега от квадратов модулей которых конечен, составляют уже полное пространство.

5. Операторы.

1) **Определение и линейность.** Оператор сопоставляет векторам гильбертова пространства векторы из того же пространства. Рассматриваем только линейные операторы, т. е. такие, что

$$\hat{L}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{L}(\varphi_1) + c_2\hat{L}(\varphi_2).$$

2) **Произведение операторов.** Если \hat{L} и \hat{M} — два оператора, то $\hat{L}\hat{M}$ — их произведение. Первый оператор называется внешним, второй — внутренним. Сначала на вектор воздействует внутренний оператор, затем внешний. Порядок следования операторов в произведении, как правило, существен. Если $\hat{L}\hat{M} = \hat{M}\hat{L}$, операторы называются коммутирующими. Далеко не все пары операторов обладают свойством коммутации. Разность $\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L} = [\hat{L}, \hat{M}]$ называется коммутатором двух операторов.

3) **Единичный оператор $\hat{1} = 1$.** Его воздействие на вектор не меняет этот вектор, поэтому единичный оператор можно отождествить с числом 1 и не ставить шляпки над ним.

4) **Обратный оператор.** Он определяется по отношению к оператору \hat{L} равенством $\hat{L}^{-1}\hat{L} = \hat{L}\hat{L}^{-1} = 1$. Обратный оператор существует не у всех операторов, как и в случае конечномерного пространства. Более того, возможны ситуации, когда существуют только левый или только правый обратные, а может быть, что существуют оба, но не равны друг другу. Эти особенности гильбертова пространства мы не принимаем во внимание.

5) **Эрмитово сопряжение.** Скалярное произведение вида $(\varphi, \hat{L}\psi)$, где φ и ψ — произвольные векторы, называется билинейной формой оператора, а $(\varphi, \hat{L}\varphi)$ — его квадратичной формой. Определение эрмитово сопряженного оператора \hat{L}^\dagger по отношению к оператору \hat{L} требует, чтобы при произвольных φ и ψ выполнялось соотношение

$$(\varphi, \hat{L}\psi) = (\hat{L}^\dagger\varphi, \psi).$$

Примем за очевидное утверждение, что $(\hat{L}^\dagger)^\dagger = \hat{L}$.

6) **Сопряжение произведения.** Легко показать, что при сопряжении произведения двух операторов изменяется порядок их следования: $(\hat{L}\hat{M})^\dagger = \hat{M}^\dagger\hat{L}^\dagger$. Действительно,

$$(\varphi, \hat{L}\hat{M}\psi) = (\hat{L}^\dagger\varphi, \hat{M}\psi) = (\hat{M}^\dagger\hat{L}^\dagger\varphi, \psi) = ((\hat{L}\hat{M})^\dagger\varphi, \psi).$$

7) **Спектр операторов.** Если существует такое число λ и такой ненулевой вектор φ гильбертова пространства, что выполняется равенство $\hat{L}\varphi = \lambda\varphi$, то число λ называется собственным значением (с.з.) оператора, а вектор φ — его собственным вектором (с.в.). Совокупность с.з. оператора образует его (дискретный) спектр. Следует отметить, что кроме дискретного у операторов в бесконечномерном пространстве может существовать и так называемый непрерывный спектр, или континуум. Принадлежащие континууму с.з. могут быть для конкретных операторов найдены посредством решения каких-либо уравнений и могут заполнять некоторый промежуток или кривую на комплексной плоскости. Однако в отличие от дискретного спектра соответствующие с.в. не являются элементами гильбертова пространства, а имеют бесконечную норму. Это служит признаком именно непрерывного спектра. Более строгое определение непрерывного спектра дается в указанных выше курсах теории операторов в гильбертовом пространстве.

Собственные значения операторов могут быть либо простыми, либо кратными. В первом случае определенному с.з. отвечает только один с.в., кратное с.з. имеет несколько с.в. Число линейно независимых с.в., соответствующих одному и тому же с.з., называется кратностью вырождения его, а само с.з. — вырожденным.

8) **Признак коммутирования.** Справедлива следующая теорема.

Для того чтобы два оператора коммутировали, необходимо и достаточно, чтобы они имели общую систему с.в.

9) **Последовательности операторов.** Последовательность $\hat{L}_n \rightarrow \hat{L}$, если при любом ψ выполняется $\hat{L}_n\psi \rightarrow \hat{L}\psi$.

10) **Функции от операторов.** Очень легко определить целые степени операторов, в том числе отрицательные: это делается через понятие произведения. Имеется два способа определения более сложных функций от операторов.

а) Если функция одной переменной представима в виде степенного ряда $f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^n$, то

$$f(\hat{L}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \hat{L}^n.$$

Сумма ряда определяется как предел частных сумм.

б) Если известен спектр оператора, точнее его с.з. и с.в. $\hat{L}\varphi = \lambda\varphi$, то $f(\hat{L})$ — это такой оператор, у которого с.в. те же, что и у \hat{L} , а с.з. являются $f(\lambda)$. Ясно, что спектр с.з. должен входить в область определения функции f .

6. Представление операторов. Оно связано с представлением векторов. В пространстве l^2 операторы изображаются бесконечными матрицами. В пространстве функций, как и в случае скалярного произведения, действие оператора на функцию представляется интегралом:

$$\psi(q) = \int_D L(q, q')\varphi(q) dq'.$$

Функция двойного аргумента $L(q, q')$ называется ядром оператора. Билинейная форма оператора

$$(\varphi, \hat{L} \psi) = \int_D dq \int_D dq' \varphi^*(q) L(q, q') \psi(q').$$

Сопряженный оператор имеет ядро — сопряженную функцию с переставленными аргументами $L^*(q', q)$.

Примеры:

1) интегральные операторы в теории интегральных уравнений;

2) единичный оператор. В l^2 его представление очевидно: это бесконечная единичная матрица, т. е. матрица с единицами по главной диагонали и всеми остальными нулевыми элементами $\{\delta_{nm}\}$.

Сложнее представление единичного оператора в L^2 . При всех функциях $\varphi(q)$ должно выполняться равенство

$$\int_D \delta(q, q') \varphi(q') dq' = \varphi(q). \quad (3)$$

Ясно, что значение функции в точке q не может зависеть от ее значений в других точках. Поэтому $\delta(q, q') = \delta(q' - q)$. Но тогда равенство (3) превращается в основное свойство дельта-функции Дирака. Таким образом, ядром единичного оператора является $\delta(q - q')$.

7. Самосопряженные операторы.

1) **Определение.** Такой оператор равен своему сопряженному: $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. Иначе: самосопряженный оператор (с.с.) обладает свойством $(\varphi, \hat{A} \psi) = (\hat{A} \varphi, \psi)$. Строго говоря, это определение симметричного оператора, но изучение различий между ними и с.с. здесь невозможно.

2) **Самосопряженность произведения.** Произведение самосопряженных операторов является самосопряженным только в том случае, если операторы коммутируют. Действительно, $(\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{B} \hat{A}$.

3) **Спектр с.с. операторов.** Справедливо два утверждения.

а) Весь спектр с.с. оператора вещественный.

б) С.в., отвечающие различным с.з., ортогональны.

Доказательства этих утверждений очень просты. Гораздо более сложно доказывается, что спектр с.с. оператора всегда не пуст.

4) **Свойства представлений.** В l^2 с.с. оператор изображается с.с. матрицей: $A_{nm} = A_{mn}^*$, а в L^2 — с.с. ядром: $A(q, q') = A^*(q', q)$.

8. Унитарные операторы.

1) **Определение.** Оператор \hat{U} — унитарный, если при любых векторах $(\hat{U} \varphi, \hat{U} \psi) = (\varphi, \psi)$, т. е. применение этого оператора к обоим сомножителям не меняет скалярного произведения.

2) **Связь сопряженного и обратного.** Из определения следует, что $\hat{U}^\dagger \hat{U} = 1$ или $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, т. е. сопряженный к унитарному оператору равен его обратному.

3) **Спектр.** Спектр унитарного оператора лежит на единичной окружности комплексной плоскости. Действительно, если $\hat{U} \varphi = \lambda \varphi$, то $(\hat{U} \varphi, \hat{U} \varphi) = \lambda^* \lambda (\varphi, \varphi) = (\varphi, \varphi)$. Так как $(\varphi, \varphi) \neq 0$, то $|\lambda| = 1$.

4) **Унитарное преобразование.** Сопоставим каждому вектору преобразованный $\varphi' = \hat{U} \varphi$. Тогда $(\varphi, \hat{L} \psi) = (\hat{U} \varphi, \hat{U} \hat{L} \psi) = (\varphi', \hat{L}' \psi') = (\hat{U} \varphi, \hat{U} \hat{L} \hat{U}^{-1} \hat{U} \psi)$. Следовательно, вместе с векторами преобразуются и операторы по формуле $\hat{L}' = \hat{U} \hat{L} \hat{U}^{-1} = \hat{U} \hat{L} \hat{U}^\dagger$. При таком преобразовании не изменяются свойства операторов и их спектры. Например, с.с. оператор остается с.с.

9. Разложение по полным системам. Система векторов полна, если не существует ненулевого вектора, ортогонального всем векторам системы. Равносильное понятие — замкнутость системы, когда выполняется условие замкнутости (см. ниже).

1) **Дискретный набор.** Пусть мы имеем набор векторов $\{\varphi_n\}$. Всегда можно считать его ортонормальным, т. е. состоящим из ортогональных и нормированных на единицу векторов. Нормализацию всегда можно произвести. Если векторы линейно не зависимые, т. е. если из равенства $\sum_{m=1}^n c_m \varphi_m = 0$ при любом n следует, что все $c_m = 0$, то всегда можно произвести процесс ортогонализации системы.

Таким образом, $(\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm}$. Тогда произвольный вектор можно разложить в ряд по выбранной системе (пределы суммирования для краткости не указываем):

$$\psi = \sum c_m \varphi_m.$$

Умножение скалярно на φ_n приводит к выражению коэффициента разложения через разлагаемый вектор $c_n = (\varphi_n, \psi)$. Разложение и коэффициенты его связывают с именем Фурье.

Если подставить коэффициент Фурье в разложение, получится тождество

$$\psi = \sum \varphi_n (\varphi_n, \psi). \quad (4)$$

Записав его в представлении пространства L^2 и исключив произвольную функцию $\psi(q)$, получим условие полноты системы

$$\sum \varphi_n(q) \varphi_n^*(q') = \delta(q - q').$$

Ортогональность же функций согласно (2) выразится равенством

$$\int_D \varphi_n(q) \varphi_m(q) dq = \delta_{nm}.$$

Легко показать, что квадрат нормы вектора (обобщение теоремы Пифагора)

$$\|\psi\|^2 = \sum |c_m|^2.$$

Если такое равенство (условие замкнутости), выполняется для произвольного вектора ψ , то система $\{\varphi_n\}$ называется замкнутой. Полная система всегда замкнута и наоборот.

2) **Непрерывный набор.** Пусть теперь набор функций пронумерован непрерывным параметром $\{\varphi_\alpha\}$ из некоторого промежутка или нескольких промежутков. Ортогональность такого набора выражается через дельта-функцию

$$(\varphi_\alpha, \varphi_\beta) = \delta(\alpha - \beta).$$

Произвольный вектор раскладываем в интеграл Фурье по функциям набора:

$$\psi = \int c_\alpha \varphi_\alpha d\alpha.$$

Коэффициент Фурье определяется прежней формулой

$$c_\alpha = (\varphi_\alpha, \psi),$$

и аналог равенства (4) выглядит похоже:

$$\psi = \int \varphi_\alpha (\varphi_\alpha, \psi) d\alpha.$$

Если разложение выполняется для любого вектора, то система полна. Запишем условия ортогональности и полноты опять для L^2 : ортогональность

$$\int_D \varphi_\alpha^*(q) \varphi_\beta(q) dq = \delta(\alpha - \beta),$$

полнота

$$\int \varphi_\alpha^*(q) \varphi_\alpha(q') d\alpha = \delta(q - q').$$

Бывают случаи, когда полная система состоит частично из дискретного набора, частично из непрерывного. Условия полноты и ортогональности записываются в таком случае смешанным образом.

Глава II. Основные положения квантовой механики

В этой главе будут сформулированы и прокомментированы четыре основных постулата квантовой механики [7,22,29], на основе которых решаются конкретные задачи.

§ 1. Физические величины и их операторы

1. Величины в квантовой механике. В отличие от классической в квантовой механике имеют дело не с самими величинами, а с их математическими представителями.

Первый постулат квантовой механики. Каждой физической величине сопоставляется линейный самосопряженный оператор. Величина может принимать значения из спектра этого оператора.

Применяется несколько различающихся способов сопоставления операторов. Мы здесь применим так называемое координатное представление.

2. Оператор координаты. В координатном представлении координате сопоставляется оператор умножения на эту координату.

Пусть q — любая, вообще говоря, криволинейная координата. Тогда $\hat{q} = q$ и $\hat{q}\psi(q) = q\psi(q)$.

Найдем с.з. и с.в. этого оператора. С.в. будут собственные функции (с.ф.) Уравнение на с.з.

$$\hat{q}\psi_{q_0}(q) = q_0\psi_{q_0}(q) \text{ или } (q - q_0)\psi_{q_0}(q) = 0 \quad (1)$$

допускает ненулевое решение только при $q = q_0$, так что функция $\psi_{q_0}(q)$ отлична от нуля лишь в одной точке. Это может быть только дельта-функция $\psi_{q_0}(q) = \delta(q - q_0)$, что естественно: дельта-функция и означает, что частица находится в точке q_0 . Такой набор функций соответствует тому, что координата может принимать любое значение из области своего изменения, так что спектр с.з. оператора координаты непрерывный и с.ф. не из L^2 .

Ввиду непрерывности спектра с.з. координаты условие ортогональности с.ф. записывается через дельта-функцию. Легко убедиться, что

$$\int \psi_{q_0}(q)\psi_{q'_0}(q)dq = \delta(q_0 - q'_0), \quad (2)$$

Условие полноты также содержит дельта-функцию, так как функции зависят от непрерывного аргумента:

$$\int \psi_{q_0}(q)\psi_{q_0}(q')dq_0 = \delta(q - q'). \quad (3)$$

Знак сопряжения можно не ставить ввиду вещественности с.ф.

Произвольную функцию можно разложить по с.ф. оператора координаты. Разложение имеет тривиальный вид:

$$\psi(q) = \int \psi(q_0)\psi_{q_0}(q)dq_0. \quad (4)$$

Оно понадобится нам в скором времени.

Трехмерным оператором координат является оператор умножения на радиус-вектор \mathbf{r} , его с.ф. $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$.

3. Оператор импульса. Предпринималось несколько попыток вывести выражение для оператора импульса, исходя из обобщений понятий классической механики, а именно, скобок Пуассона (см., например, [7]). Однако, к однозначному выводу эти попытки не привели. Поэтому мы здесь постулируем оператор сопряженного координате q импульса в виде

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}. \quad (5)$$

Этот оператор самосопряженный, что доказывается исходя из формулы интегрирования по частям:

$$\int \varphi^*(q) \frac{\partial \psi(q)}{\partial q} dq = - \int \frac{\partial \varphi^*(q)}{\partial q} \psi(q) dq. \quad (6)$$

Здесь внеинтегральное слагаемое исчезает либо вследствие обращения функции в нуль на бесконечности, если координата меняется неограниченно, либо вследствие периодичности функции при конечном промежутке изменения координаты. Из равенства (6) следует, что оператор производной антисамосопряжен, поэтому оператор импульса содержит мнимую единицу. Множитель \hbar объясняется другим (см. ниже).

Вычислим коммутатор двух известных нам операторов. При вычислении необходимо помнить, что это операторы, т. е. они воздействуют на функции, которые стоят за ними. Проведем выкладку аккуратно:

$$[\hat{q}, \hat{p}]f = -i\hbar \left(q \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial}{\partial q} q \right) f = -i\hbar \left(q \frac{\partial}{\partial q} - 1 - q \frac{\partial}{\partial q} \right) f = i\hbar f. \quad (7)$$

Таким образом, операторы координаты и сопряженного импульса не коммутируют и их коммутатор

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (8)$$

Множитель \hbar у коммутатора объясняет такой множитель у оператора импульса: он необходим потому, что при переходе к классической механике следует устремить постоянную Планка к нулю, а тогда соответствующие величины коммутируют.

Найдем с.з. и с.ф. оператора импульса в предположении, что координата принимает все значения. Противоположный случай рассмотрим на одном примере позже. Уравнение на с.з.

$$\hat{p} \varphi_{p_0}(q) = -i\hbar \frac{\partial \varphi_{p_0}(q)}{\partial q} = p_0 \varphi_{p_0}(q) \quad (9)$$

представляет собой простое дифференциальное уравнение и решается разделением переменных:

$$\varphi_{p_0}(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{p_0 q}{i\hbar}\right). \quad (10)$$

Ограничений на значение импульса p_0 не возникло, так что спектр оператора импульса в рассматриваемом случае — непрерывный. Множитель перед экспонентой выбран для нормировки с.ф., выражаемой равенством

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{p_0}^*(q) \varphi_{p'_0}(q) dq = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'_0 - p_0)q/\hbar} dq = \delta(p_0 - p'_0). \quad (11)$$

Условие полноты собственных функций оператора координаты также выполняется:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{p_0}^*(q) \varphi_{p_0}(q') dp_0 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ip_0(q' - q)/\hbar} dp_0 = \delta(q - q'). \quad (12)$$

Оба равенства являются следствиями разложения дельта-функции в интеграл Фурье.

Разложение произвольной функции по с.ф. оператора импульса

$$\psi(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) e^{-ipq/\hbar} dp \quad (13)$$

представляет собой разложение в интеграл Фурье, где коэффициент Фурье

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(q) e^{ipq/\hbar} dq. \quad (14)$$

Оператор трехмерного импульса — это вектор, составленный из операторов его координат: $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$. Соответствующие с.ф. равны произведениям с.ф. операторов по каждой координате, что представляет собой плоскую волну. Эти с.ф. также не принадлежат пространству L^2 , так что они нормируются на дельта-функцию:

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}, \quad \int \varphi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{r}/\hbar} d^3r = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (15)$$

Размерность этих с.ф. отличается от размерности с.ф. оператора координаты.

4. Операторы других величин. Имеется такой рецепт. Для получения оператора физической величины, имеющей классический аналог, следует взять выражение этой величины через координаты и импульсы и подставить в это выражение операторы указанных величин. При этом однако, возможна неоднозначность, так как в классическом выражении порядок множителей безразличен, а квантовые операторы не коммутируют. Уточнение правила заключается в том, что переход к оператору какой-либо величины следует производить, исходя из выражения для этой величины в декартовых координатах. Самый верный выход — получение следствий и сравнение со здравым смыслом и экспериментом.

5. Оператор энергии. Наша теория нерелятивистская, поэтому для получения оператора кинетической энергии T частицы массой m воспользуемся выражением для нее через импульс: $T = \frac{p^2}{2m}$. Оператор потенциальной энергии — это оператор умножения на эту функцию $V(\mathbf{r}, t)$. Таким образом, оператор полной энергии имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t), \quad (16)$$

где Δ — оператор Лапласа. Оператор \hat{H} называется оператором Гамильтона или гамильтонианом и играет очень важную роль в теории.

§ 2. Состояние квантовомеханической системы

1. Описание состояний. Состояния также описываются не непосредственно самими физическими величинами, а более опосредованным образом.

Второй постулат квантовой механики. Состояния квантовомеханической системы описываются векторами гильбертова пространства.

Само по себе это утверждение неинформативно. Ниже дается разъяснение, в каком смысле векторы описывают состояния, т. е. что можно узнать о состоянии системы, если известен описывающий его вектор.

Прежде чем приводить упомянутое разъяснение, сделаем одно замечание и отметим одно важное обстоятельство, связанное с векторами.

Замечание заключается в том, что, как мы видели, наряду с векторами гильбертова пространства в теории возникают и более общие векторы, не входящие в это пространство. Это состояния непрерывного спектра. Появление таких векторов является следствием различного рода абстракций, например бесконечной протяженности систем, т. е. неограниченного изменения каких-либо координат. Примером может служить плоская волна, занимающая все пространство.

2. Принцип суперпозиции. В физике этот принцип играет важную роль. Он выполняется по отношению ко всем явлениям и процессам, которые описываются линейными уравнениями. В данном случае принцип формулируется следующим образом.

Если какие-то два состояния описываются векторами φ_1 и φ_2 , то существует состояние, описываемое вектором $c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$. Это состояние называется суперпозицией, или наложением исходных. Коэффициенты c_1 и c_2 определяют доли, или веса, с которыми эти состояния входят в суперпозицию.

Если $\varphi_1 = \varphi_2$, то наложение не дает ничего нового, получается то же самое состояние. Следовательно, векторы φ и $c\varphi$ описывают одно и то же состояние — произвольный коэффициент $c \neq 0$ роли не играет. Поэтому можно всегда нормировать векторы на 1, т. е. считать $\|\varphi\| = 1$. Однако и этим описывающий состояние системы вектор однозначно не определяется. Он может быть умножен на произвольный фазовый множитель $e^{i\alpha}$, где α — любое вещественное число.

3. Смысл описания. Ниже перечисляется, что мы можем узнать о состоянии системы, если знаем описывающий его вектор.

Если состояние системы описывается вектором ψ , то можно найти следующее.

1) Среднее значение физической величины A в этом состоянии. Оно равно

$$\overline{A} = \frac{(\psi, \hat{A} \psi)}{(\psi, \psi)}. \quad (17)$$

В отличие от классической механики и физики, где мы в принципе можем знать в каждый момент времени точное значение всех связанных с системой величин, в квантовой механике речь идет только о среднем значении. Но тем не менее, знание описывающего вектора позволяет найти средние значения всех возможных физических величин в описываемом состоянии, так как никаких ограничений на оператор в формуле (17) не накладывается (кроме линейности и самосопряженности). Наряду со средним значением величины A можно найти средние значения целых степеней этой величины и даже некоторых функций от нее (которые имеют смысл).

Остальные пункты вытекают из первого — основного.

2) Чтобы величина имела точное, а значит единственное, значение в данном состоянии, а значит, $\overline{A} = A$, необходимо и достаточно, чтобы дисперсия этой величины была равна нулю:

$$DA = (\psi, (\hat{A} - A)^2 \psi) = 0. \quad (18)$$

Перекинув одну разность на первый сомножитель скалярного произведения, получим

$$((\hat{A} - A)\psi, (\hat{A} - A)\psi) = \|((\hat{A} - A)\psi)\|^2 = 0. \quad (19)$$

По свойству скалярного произведения из этого следует, что вектор равен нулю, т. е.

$$\hat{A} \psi = A\psi. \quad (20)$$

Таким образом, точное значение величина может иметь только в таких состояниях, которые описываются собственными векторами ее оператора. Само это точное значение обязательно принадлежит спектру оператора.

3) Пусть известны дискретные с.з. A_n оператора \hat{A} какой-то величины A и соответствующие с.в. φ_n . Пусть состояние системы описывается вектором ψ . Можно разложить этот вектор в ряд Фурье по с.в. φ_n :

$$\psi = \sum c_n \varphi_n. \quad (21)$$

Систему с.в. всегда можно считать ортонормальной, $(\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm}$, и нормировать вектор ψ . Это значит, что

$$(\psi, \psi) = \sum_n \sum_m c_n^* c_m (\varphi_n, \varphi_m) = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (22)$$

Тогда среднее значение величины A в состоянии, описываемом вектором ψ , выражается суммой:

$$\bar{A} = (\psi, \hat{A} \psi) = \sum_n \sum_m c_n^* c_m (\varphi_n, \hat{A} \varphi_m) = \sum_n \sum_m c_n^* c_m A_m \delta_{nm} = \sum_n A_n |c_n|^2. \quad (23)$$

Такое выражение для среднего значения совпадает с определением математического ожидания случайной величины при вероятностях ее значений, равных $|c_n|^2$. Такая интерпретация и дается коэффициентам разложения c_n . Квадраты их модулей суть вероятности того, что величина A в состоянии ψ имеет значение A_n . Выражение для среднего значения функции от величины имеет вид

$$\overline{f(A)} = \sum f(A_n) |c_n|^2. \quad (24)$$

Если спектр величины A сплошной (непрерывный) и $\hat{A} \varphi_A = A \varphi_A$, причем

$$(\varphi_A, \varphi_{A'}) = \delta(A - A'), \quad (25)$$

то вектор произвольного состояния ψ раскладываем в интеграл Фурье

$$\psi = \int dA c_A \varphi_A. \quad (26)$$

Нормировка этого вектора означает, что

$$(\psi, \psi) = \int dA \int dA' c_A^* c_{A'} (\varphi_A, \varphi_{A'}) = \int dA \int dA' c_A^* c_{A'} \delta(A - A') = \int dA |c_A|^2 = 1. \quad (27)$$

Среднее значение величины с непрерывным спектром находится аналогично (22):

$$\bar{A} = (\psi, \hat{A} \psi) = \int dA \int dA' c_A^* c_{A'} (\varphi_A, \hat{A} \varphi_{A'}) = \int dA \int dA' c_A^* c_{A'} A \delta(A - A') = \int A |c_A|^2 dA. \quad (28)$$

Здесь напрашивается такое истолкование приведенных формул. Величина $|c_A|^2$ есть плотность вероятности в распределении значений величины A в состоянии, описываемом вектором ψ , а среднее значение ее в этом состоянии — математическое ожидание непрерывной случайной величины. Аналог формулы (24) имеет вид

$$\overline{f(A)} = \int f(A) |c_A|^2 dA. \quad (29)$$

Легко заметить, что фазовый множитель у вектора ψ не играет никакой роли, а физический смысл имеют не сами коэффициенты разложений c_n или c_A , называемые амплитудами вероятностей, а только квадраты их модулей.

Сложнее обстоит дело, если сам вектор ψ относится к непрерывному спектру.

§ 3. Измерение физических величин

1. Первое измерение. Измерение величин в квантовой механике, как уже говорилось, существенно отличается от измерений в классической физике. Там процесс измерения фактически не задевал сколько-нибудь заметно саму систему и не нарушал ее состояния. Кроме того, измерение всех доступных величин давало определенные значения этих величин, т. е. в одинаковых состояниях измерение одной и той же величины приводило к одинаковым ее значениям. Точность измерения лимитировалась лишь свойствами измерительных приборов.

При измерении какой-либо величины у квантовомеханической системы мы не можем утверждать, что получим определенное значение этой величины. Пусть у нас имеется несколько экземпляров одинаковых систем в одном и том же состоянии. Мы измеряем одинаковыми приборами одну и ту же величину. Тогда приборы не обязательно покажут одно и то же значение измеряемой величины. Измеренные значения будут, вообще говоря, разные и будут распределены в соответствии с вероятностями этих значений в упомянутом состоянии. В обозначениях предыдущего параграфа измеренные значения величины A могут быть только из спектра оператора величины, т. е. A_n , причем частоты их появления будут определяться вероятностями $|c_n|^2$. В случае непрерывной величины ее значения из спектра A распределятся в соответствии с плотностью вероятности $|c_A|^2$.

Единственное и определенное значение величины мы получим при измерении в том случае, если система находится в состоянии, описываемом собственным вектором оператора этой величины.

2. Повторное измерение. Как только что было сказано, измерение не затрагивает состояния классической системы. Не так обстоит дело с объектами микромира. После произведенного измерения система не возвращается в исходное состояние. Это обстоятельство регулируется следующим постулатом.

Третий постулат квантовой механики. Пусть произведено измерение некоторой величины в определенном состоянии квантовомеханической системы и получено значение A_{n_0} . Если через бесконечно малый промежуток времени (мгновенно, сразу же) после этого величина измеряется снова, то повторное измерение даст с вероятностью 1 уже полученное значение A_{n_0} .

Таким образом, измерение изменяет состояние системы. Она не возвращается в первоначальное состояние. Из полного набора значений A_n величины A вырезается одно, система переходит из состояния с долями $|c_n|^2$ состояний φ_n в состояние, соответствующее вектору φ_{n_0} . Измерение приводит, как говорят, к редукции состояния. Это происходит мгновенно, но изменяется лишь информация.

3. Измерение двух величин. Для такого измерения необходимо иметь несколько регистрирующих частей прибора.

Говорят, что две величины можно измерить одновременно, если при одномоментном измерении их значения получаются всегда одинаковыми парами, т. е. (в случае дискретных величин) A_n и B_n при всех n . Это значит, что получаемым значениям соответствуют одинаковые с.в. φ_n . Иначе говоря, операторы этих двух величин имеют общую систему с.в. По теореме, о которой говорилось во Введении, их операторы коммутируют.

Итак, для возможности одновременного измерения двух величин (в том числе и для одновременного получения их точных значений) необходимо и достаточно, чтобы их операторы коммутировали.

Что же происходит, если операторы не коммутируют? На этот вопрос отвечает следующий пункт.

4. Неравенство Гайзенберга. Пусть операторы двух величин связаны соотношением

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar\hat{C}. \quad (30)$$

Правая часть равенства представлена произведением трех сомножителей по следующим причинам. Множитель \hbar выделен потому, что при переходе к классической физике ($\hbar \rightarrow 0$) некоммутативность должна исчезать. Минимая единица присутствует для того, чтобы оператор \hat{C} , определяемый природой двух операторов, входящих в коммутатор, был самосопряженным. Действительно, легко проверить, что коммутатор сам по себе антисамосопряженный, т. е. при сопряжении меняет знак.

Пусть имеется некоторое состояние ψ (начиная с этого места мы не различаем состояние и описывающий его вектор), $|\psi\rangle = 1$. Найдем средние значения и стандартные отклонения от средних (корни из дисперсий) величин A и B в этом состоянии, а также среднее значение величины C

$$\bar{A} = (\psi, \hat{A}\psi), \quad \bar{B} = (\psi, \hat{B}\psi), \quad \bar{C} = (\psi, \hat{C}\psi), \quad (31)$$

$$\Delta A = \sqrt{(\psi, (\hat{A} - \bar{A})^2\psi)}, \quad \Delta B = \sqrt{(\psi, (\hat{B} - \bar{B})^2\psi)}. \quad (32)$$

Тогда справедливо неравенство, называемое неравенством Гайзенберга:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2} |\bar{C}|. \quad (33)$$

Для доказательства неравенства введем вспомогательный оператор

$$\hat{L} = (\hat{A} - \bar{A}) + i\beta(\hat{B} - \bar{B}), \quad (34)$$

где β — произвольное вещественное число. Этот оператор не является самосопряженным. Сопряженный ему оператор

$$\hat{L}^\dagger = (\hat{A} - \bar{A}) - i\beta(\hat{B} - \bar{B}). \quad (35)$$

Произведение оператора \hat{L} на сопряженный ему является самосопряженным оператором:

$$\hat{L}^\dagger \hat{L} = (\hat{A} - \bar{A})^2 + \beta^2(\hat{B} - \bar{B})^2 + i\beta(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = (\hat{A} - \bar{A})^2 + \beta^2(\hat{B} - \bar{B})^2 - \hbar\beta\hat{C}. \quad (36)$$

При раскрытии скобок произведения чисел на числа и чисел на операторы сократились, так как они коммутируют. Квадратичная форма произведения (36) в состоянии ψ

$$(\psi, \hat{L}^\dagger \hat{L} \psi) = \Delta A^2 + \beta^2 \Delta B^2 - \hbar\beta \bar{C} = (\hat{L} \psi, \hat{L} \psi) \geq 0 \quad (37)$$

при всех значениях β . Следовательно, дискриминант квадратичной функции (37) неположителен:

$$\hbar^2 \overline{C^2} - 4\Delta A^2 \Delta B^2 \leq 0. \quad (38)$$

Извлекая отсюда корень, получаем требуемое неравенство. Модуль у \overline{C} ставится потому, что это среднее может быть отрицательным.

П р и м е р. Мы нашли коммутатор координаты и сопряженного ей импульса (8). Из него следует, что

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (39)$$

так что измерение координаты и импульса одновременно невозможно. Чем точнее мы знаем координату, тем менее точно импульс и наоборот.

§ 4. Изменение состояний

1. Волновая функция. Наиболее часто рассматриваемая система в квантовой механике — это частица в потенциальном поле. задается масса частицы и ее потенциальная энергия $V(\mathbf{r}, t)$ в этом поле. В таком случае можно говорить о состоянии системы или о состоянии частицы.

Представления, в которых мы будем решать квантовомеханические задачи, следующие. С одной стороны это координатное представление, то есть операторы в нем задаются так, как указано в § 1. С другой стороны это шредингеровское представление. В этом представлении операторы физических величин, не зависящих явно от времени, также не зависят от времени явно. Вся зависимость от времени заключена в описывающей состояние частицы функции $\psi(\mathbf{r}, t)$, которая называется волновой. Гильбертово пространство, векторы которого описывают состояния, — это L^2 . Однако, волновая функция должна быть однозначной и достаточно гладкой.

Волновая функция не имеет прямого физического смысла. Но в каждый закрепленный момент времени можно написать очевидное равенство

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \psi(\mathbf{r}', t) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3 r', \quad (40)$$

из которого следует, что сама $\psi(\mathbf{r}, t)$ является одновременно коэффициентом своего разложения в интеграл Фурье по системе с.ф. оператора координат (радиуса-вектора). Всегда волновую функцию дискретного состояния можно нормировать так, чтобы интеграл от квадрата ее модуля был равен 1. Тогда по общему принципу, сформулированному в § 2, $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ есть плотность вероятности обнаружения частицы в определенном месте. Точнее, произведение $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3 r$ равно вероятности того, что частица в момент t окажется около точки с координатами \mathbf{r} в элементе объема $d^3 r$. Такую интерпретацию волновой функции впервые дал М. Борн. Здесь она получается как следствие общего положения. Доказательство того, что интерпретация может быть распространена на все моменты времени, будет дано ниже.

Из сказанного следует, что \mathbf{r} — это координата не частицы, а фактически места наблюдения за ней, в частности, того прибора, который ловит частицу.

2. Уравнение Шредингера. Это уравнение определяет зависимость волновой функции от времени, т. е. изменение состояния частицы со временем между двумя измерениями, когда система, состоящая из частицы и поля, предоставлена сама себе.

Ход изменения состояния данной системы зависит только от ее первоначального состояния, поэтому дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию состояния, должно быть первого порядка по времени. Предпринимались попытки вывести это уравнение, однако к однозначному результату они не приводят. Поэтому мы его постулируем.

Четвертый постулат квантовой механики. Эволюция состояния квантовомеханической системы между измерениями описывается уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t). \quad (41)$$

Здесь уместно отметить, что в классической механике уравнение движения определяет траекторию частицы, т. е. ее положение и скорость (импульс) в каждый последующий момент времени, если известно ее положение и скорость в какой-то один момент. Эволюция всех остальных величин находится с помощью их выражения через координаты и импульсы. Это так называемый лапласов детерминизм. В квантовой механике положение иное. Определяется эволюция не траектории, т. е. изменение координат и скоростей, а функция, по которой можно найти вероятности их значений, и тем самым эволюция средних значений всех величин. Этот вопрос рассматривается в следующих пунктах.

3. Производная от квадратичной формы. Найдем производную от квадратичной формы оператора величины A при произвольной волновой функции, удовлетворяющей уравнению (41). Дифференцируем три величины, входящие в выражение для квадратичной формы:

$$\frac{d}{dt}(\psi, \hat{A}\psi) = \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}, \hat{A}\psi \right) + \left(\psi, \frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\psi \right) + \left(\psi, \hat{A} \frac{\partial\psi}{\partial t} \right). \quad (42)$$

То же равенство, записанное через интегралы, выглядит так:

$$\frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d^3r = \int \frac{\partial\psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d^3r + \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) d^3r + \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3r. \quad (43)$$

Теперь подставим сюда вместо производных их выражения согласно (41), причем для сопряженной функции

$$-i\hbar \frac{\partial\psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi^*(\mathbf{r}, t). \quad (44)$$

Тогда равенство (43) в более кратких обозначениях соотношения (42) примет вид

$$\frac{d}{dt}(\psi, \hat{A}\psi) = \left(\psi, \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}] \psi \right). \quad (45)$$

4. Сохранение нормировки. Рассмотрим частный случай единичного оператора $\hat{A} = 1$. Тогда

$$\frac{d}{dt}(\psi, \psi) = \frac{d}{dt} \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3r = \frac{i}{\hbar} (\psi, [\hat{H} - \hat{H}] \psi) = 0. \quad (46)$$

Это означает, что норма волновой функции, определяемой уравнением Шредингера, не изменяется со временем. Поэтому нормировав ее в какой-то момент времени на 1, можно быть уверенным, что эта нормировка сохранится.

5. Эволюция средних значений. Будем считать, что волновая функция нормирована на 1. Тогда соотношение (45) можно переписать так:

$$\frac{d\bar{A}}{dt} = \frac{\partial\bar{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \overline{[\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}]}. \quad (47)$$

Под знаком усреднения здесь для ясности написаны не сами величины, а их операторы.

Из (47) следует, что если оператор величины A не зависит явно от времени и коммутирует с гамильтонианом, то во всех состояниях средние значения этой величины не зависят от времени.

6. Производная от оператора. Определим производную от оператора величины A как оператор, среднее значение которого равно производной от среднего значения самой величины A . Тогда из (47) вытекает, что

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}]. \quad (48)$$

7. Производные от операторов координат и импульсов. Найдем производные этих основных операторов.

1) Для радиус-вектора, оператор которого коммутирует с потенциальной энергией, имеем

$$\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\hat{H}] = -\frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} [\Delta\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\Delta]. \quad (49)$$

Напомним, что это равенство векторное и операторное. Операторы, как подразумевается, действуют на ненаписанную функцию справа. Для уточнения слагаемого $\Delta\hat{\mathbf{r}}$ проще взять производные для каждой координаты отдельно, а затем написать общее выражение. Для абсциссы получается

$$\Delta(xf) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (xf) + x \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + x \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 2 \frac{\partial f}{\partial x} + x \Delta f. \quad (50)$$

В целом

$$\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \nabla = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m}. \quad (51)$$

2) Аналогично для импульса, оператор которого коммутирует с оператором кинетической энергии, находим

$$\frac{d\hat{\mathbf{p}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H}] = \frac{i}{\hbar} (-i\hbar) [\hat{V}(\mathbf{r}, t) \nabla - \nabla \hat{V}(\mathbf{r}, t)] = -\nabla V(\mathbf{r}, t). \quad (52)$$

Операторные соотношения (51) и (52) являются квантовомеханическими аналогами известных уравнений классической механики: связи скорости с координатами и уравнения движения. Они называются соотношениями Эренфеста.

8. Уравнение неразрывности. Пусть волновая функция нормирована на 1. Тогда $\rho = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ — плотность вероятности. Найдем от нее производную по времени. Так же, как в (45):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\psi \hat{H} \psi^* - \psi^* \hat{H} \psi) = \frac{i}{\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*). \quad (53)$$

Можно ввести вектор

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \quad (54)$$

называемый вектором (плотности) тока вероятности. Его дивергенция

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \nabla \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*). \quad (55)$$

Из (53) и (55) вытекает уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (56)$$

Из уравнения неразрывности еще раз можно вывести условие сохранения нормировки волновой функции. Действительно,

$$\frac{d}{dt} \int \rho(\mathbf{r}, t) d^3 r = \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d^3 r = - \int \operatorname{div} \mathbf{j} d^3 r = - \oint \mathbf{j} \mathbf{n} d^2 \Sigma = 0. \quad (57)$$

Здесь интеграл слева берется по большому объему, ограниченному некоторой поверхностью. После применения формулы Гаусса—Остроградского поверхность и объем надо устремить к бесконечности (раздуть). Тогда интеграл потока будет стремиться к нулю, и, следовательно, интеграл по всему пространству от плотности вероятности не зависит от времени.

Наличие уравнение неразрывности для вероятности нетривиально, так как вероятность не является материальным объектом вроде жидкости или характеристикой материального объекта вроде энергии или заряда.

Из того, что $\rho d^3 r$ есть вероятность, т. е. безразмерная величина, находятся размерности плотности и плотности тока вероятности, а также волновой функции.

9. Стационарные состояния. Если потенциальная энергия не зависит от времени, то возможны особые состояния, называемые стационарными. Название не означает, что описывающие их волновые функции не зависят от времени, но эта зависимость специфична.

Раз потенциальная энергия не зависит от времени, то и весь оператор Гамильтона не зависит от времени. В таком случае уравнение (41) — нестационарное уравнение Шредингера — допускает разделение переменных. Ищем его решение в виде произведения

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(t) \psi(\mathbf{r}). \quad (58)$$

Одинаковое обозначение функций справа и слева не должно приводить к недоразумениям, так как они отличаются числом аргументов.

Подставляя выражение (58) в уравнение (41) и деля на произведение (58), получаем

$$i\hbar \frac{\phi'(t)}{\phi(t)} = \frac{\hat{H} \psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})}. \quad (59)$$

Правая и левая части этого равенства зависят от разных аргументов и поэтому являются постоянными. Обозначив эту константу разделения переменных E , получим два уравнения для двух функций, входящих в произведение (58). Одна из них определяется сразу:

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}. \quad (60)$$

Для второй находим уравнение

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (61)$$

Это уравнение является уравнением на с.з. оператора энергии, так что величина E — это полная (кинетическая плюс потенциальная) энергия. Можно сказать поэтому, что стационарное состояние — это состояние с определенной полной энергией. Волновая функция такого состояния

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{r}). \quad (62)$$

Если в начальный момент система находилась в стационарном состоянии, то она в нем остается все время.

10. Свойства стационарных состояний. Плотность вероятности в стационарном состоянии

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (63)$$

не зависит от времени. Следовательно, $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$ и вектор плотности тока вероятности соленоидален. Вероятность просто перетекает, не меняя своей плотности.

В стационарном состоянии средние значения всех величин, не зависящих явно от времени, не зависят от времени. Действительно,

$$\bar{A} = \int d^3r e^{iEt/\hbar} \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{r}) = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}). \quad (64)$$

11. Общее решение. Пусть мы решили уравнение (61), т. е. нашли все с.з. и с.ф. гамильтониана. Он может иметь дискретный спектр

$$\hat{H} \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (65)$$

и континуум

$$\hat{H} \psi_E(\mathbf{r}) = E \psi_E(\mathbf{r}). \quad (66)$$

Тогда общее решение нестационарного уравнения можно записать в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=1} C_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(\mathbf{r}) + \int C_E e^{-iEt/\hbar} \psi_E(\mathbf{r}) dE. \quad (67)$$

Постоянные C_n и C_E находятся из начального условия. Нормировка функции имеет вид

$$(\psi, \psi) = \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d^3r = \sum_{n=1} |C_n|^2 + \int |C_E|^2 dE = 1. \quad (68)$$

§ 5. Теория представлений

1. Оператор и его представители. В пространстве l^2 , как говорилось выше, операторы представляются матрицами. В определенном дискретном базисе это определенная матрица.

Пусть φ_n — полная ортонормированная система векторов (базис). По этой системе можно разложить произвольный вектор (ряд Фурье):

$$\psi = \sum_n \varphi_n (\varphi_n, \psi), \quad (\varphi_n, \varphi_{n'}) = \delta_{nn'}. \quad (69)$$

Поскольку вектор ψ здесь произвольный, можно записать условие полноты базиса в символическом операторном виде

$$\sum_n |\varphi_n)(\varphi_n| = 1, \quad (70)$$

где справа стоит единичный оператор, а слева вертикальными черточками отделены вектор (слева) и совектор (справа), которые могут действовать соответственно на внешние совектор и вектор.

Действие некоторого оператора на вектор дает

$$\hat{L} \psi = \sum_n \hat{L} \varphi_n (\varphi_n, \psi), \quad (\varphi_n, \hat{L} \psi) = \sum_{n'} (\varphi_n, \hat{L} \varphi_{n'}) (\varphi_{n'}, \psi) = \sum_{n'} L_{nn'} (\varphi_{n'}, \psi). \quad (71)$$

Скалярное произведение $L_{nn'} = (\varphi_n, \hat{L} \varphi_{n'})$ называется матричным элементом оператора в заданном базисе. Последнее равенство в (71) определяет коэффициент Фурье вектора $\hat{L} \psi$, так что

$$\hat{L} \psi = \sum_n \varphi_n (\varphi_n, \hat{L} \psi) = \sum_n \varphi_n \sum_{n'} L_{nn'} (\varphi_{n'}, \psi). \quad (72)$$

Снова ввиду произвольности вектора ψ можно записать символически

$$\hat{L} = \sum_{n, n'} |\varphi_n) L_{nn'} (\varphi_{n'}|. \quad (73)$$

Если базисная система непрерывна φ_α , то формулы почти такие же, только суммы заменяются на интегралы:

$$\psi = \int \varphi_\alpha (\varphi_\alpha, \psi) d\alpha, \quad (\varphi_\alpha, \varphi_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha'). \quad (74)$$

По аналогии можно записать условие полноты

$$\int d\alpha |\varphi_\alpha\rangle \langle \varphi_\alpha| = 1 \quad (75)$$

и представление оператора

$$\hat{L} = \int d\alpha \int d\alpha' |\varphi_\alpha\rangle L(\alpha, \alpha') \langle \varphi_{\alpha'}|, \quad L(\alpha, \alpha') = (\varphi_\alpha, \hat{L} \varphi_{\alpha'}), \quad (76)$$

где $L(\alpha, \alpha')$ — матричный элемент по непрерывному базису или иначе ядро оператора как интегрального..

2. Унитарное преобразование. Как уже говорилось, унитарный оператор преобразует одно гильбертово пространство в другое с сохранением скалярного произведения, то есть

$$\psi' = \hat{U} \psi, \quad \varphi' = \hat{U} \varphi, \quad (\psi', \varphi') = (\hat{U} \psi, \hat{U} \varphi) = (\psi, \varphi) = (\psi, \hat{U}^\dagger \hat{U} \varphi), \quad \hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger. \quad (77)$$

Операторы преобразуются по формуле

$$\hat{L}' = \hat{U} \hat{L} \hat{U}^\dagger, \quad (78)$$

так как

$$(\hat{U} \psi, \hat{U} \hat{L} \varphi) = (\psi, \hat{L} \varphi) = (\psi', \hat{L}' \varphi') = (\hat{U} \psi, \hat{L}' \hat{U} \varphi) = (\psi, \hat{U}^\dagger \hat{L}' \hat{U} \varphi), \quad \hat{L} = \hat{U}^\dagger \hat{L}' \hat{U} = \hat{U}^{-1} \hat{L}' \hat{U}, \quad (79)$$

а их представители в дискретном и непрерывном базисах по формулам

$$L_{nn'} = \sum_{n'', n'''} U_{nn''} L_{n''n'''} U_{n''n'''}^*, \quad L(\alpha, \alpha') = \int d\alpha'' \int d\alpha''' U(\alpha, \alpha'') L(\alpha'', \alpha''') U^*(\alpha', \alpha'''). \quad (80)$$

Здесь $U_{nn''}$ и $U(\alpha, \alpha'')$ — матричные элементы унитарного оператора в соответствующих базисах.

3. Координатное и импульсное представления. То представление, в котором координате сопоставляется оператор умножения на координату, называется координатным. Определим импульсное представление.

Разложим произвольную волновую функцию по с.ф. оператора импульса

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3 p \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}), \quad \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \int d^3 r \varphi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 r e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r}), \quad (81)$$

что равносильно преобразованию Фурье (с противоположными знаками в экспонентах по сравнению с общепринятым). Преобразованная функция ничем не хуже оригинала и ее можно рассматривать как волновую функцию в импульсном представлении.

Среднее значение радиуса-вектора должно представляться аналогичными формулами в обоих представлениях:

$$\bar{\mathbf{r}} = \int d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = \int d^3 p \tilde{\psi}^*(\mathbf{p}) \hat{\mathbf{r}} \tilde{\psi}(\mathbf{p}). \quad (82)$$

Произведение $\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})$ преобразуем, подставив обращение преобразования и проинтегрировав по частям:

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = i\hbar \int d^3 p e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \text{grad}_{\mathbf{p}} \tilde{\psi}(\mathbf{p}). \quad (83)$$

Для ясности продемонстрируем это действие на одной координате:

$$\frac{x}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{ip_x x/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{x}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \left[\frac{e^{ip_x x/\hbar}}{ix/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{i\hbar}{x} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{ip_x x/\hbar} \frac{\partial}{\partial p_x} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \right] = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \varphi_{p_x}(x) \hat{x} \tilde{\psi}(\mathbf{p}). \quad (84)$$

Таким образом, в импульсном представлении радиусу-вектору должен быть сопоставлен оператор

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right). \quad (85)$$

Оператор же импульса согласно выкладке

$$\hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \nabla_{\mathbf{r}} \int d^3 p e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p \mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\mathbf{p}) \quad (86)$$

сводится к оператору умножения на импульс.

Глава III. Простейшие квантовомеханические системы

§ 1. Свободная частица

На свободную частицу не действует никакое поле, т. е. потенциальная энергия $V = 0$ и $\hat{H} = \hat{T}$. Достаточно рассмотреть стационарное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Так как потенциальная энергия отсутствует, то полная энергия равна кинетической и можно положить

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \quad (2)$$

Тогда уравнение (1) записывается в виде уравнения Гельмгольца

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = -k^2\psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Будем решать уравнение (3) в предположении, что решение описывает состояние с определенным значением импульса. Это возможно, так как оператор импульса (градиент) коммутирует с оператором Гамильтона (в данном случае оператором Лапласа). Легко убедиться, что как и в классической электродинамике, уравнение Гельмгольца допускает решения в виде плоской волны

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (4)$$

Эту функцию можно нормировать, тогда она полностью совпадет с с.ф. оператора импульса (II.15). Полная функция будет иметь вид плоской монохроматической волны:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar}. \quad (5)$$

При равенстве импульсов равны и энергии. У волны точно известен импульс, однако о ее координатах говорить бессмысленно, так как волна заполняет все пространство.

Волновая функция (5) нормирована на дельта-функцию от разности импульсов. Если опустить \hbar в множителе перед экспонентой, то получится нормировка на волновой вектор, т. е. на дельта-функцию от разности $(\mathbf{p} - \mathbf{p}')/\hbar = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. С.ф. можно записать в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}. \quad (6)$$

От нормировки зависит размерность с.ф.

Ясно, что спектр энергии свободной частицы непрерывен. Более того, все значения энергии вырождены с кратностью ∞^2 , так как с.ф. кроме энергии (или модуля импульса) зависят еще от двух параметров, определяющих направление вектора импульса.

Вероятностная интерпретация не проходит полностью, как это всегда бывает с состояниями непрерывного спектра. Формально найденная “плотность вероятности” $\rho = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1/(2\pi\hbar)^3$ не зависит от координат и не может быть нормирована. Вектор тока, также формально вычисленный, оказывается равным

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p}}{\hbar} i = \rho \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad (7)$$

что соответствует простому перетеканию вероятности, как и должно быть в стационарном состоянии.

Решения уравнения (1) с отрицательной энергией $E = -\frac{\hbar^2}{2m}k^2$ невозможны, так как они были бы экспонентами с вещественными показателями $e^{\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и экспоненциально возрастали по некоторым направлениям.

§ 2. Операторы повышения, понижения и номера состояния

1. Определения. Пусть два взаимно сопряженных оператора \hat{a} и \hat{a}^\dagger связаны соотношением

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1. \quad (8)$$

Тогда оператор \hat{a}^\dagger назовем оператором повышения, а \hat{a} — оператором понижения номера, а их произведение в определенном порядке $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ — оператором номера состояния.

Операторы \hat{a} и \hat{a}^\dagger играют большую роль в квантовой электродинамике [5], о которой будет сказано в одной из последующих глав. В квантовой электродинамике это операторы рождения, уничтожения и числа частиц.

В этом параграфе решается одна формальная задача, результаты которой будут использованы в следующем параграфе, где будет продемонстрировано существование рассматриваемых операторов.

Оператор \hat{N} — самосопряженный. Действительно,

$$\hat{N}^\dagger = (\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger)^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{N}. \quad (9)$$

Определим его с.з.

2. Собственные значения оператора \hat{N} . Обозначим $\hat{N}f = \lambda f$. С.з. считаются невырожденными, а с.в. нормированными: $(f, f) = 1$. Их нормировка предполагается и во всех последующих пунктах. С.з. найдем, делая последовательные утверждения.

1) Все собственные значения неотрицательны. Утверждение следует из цепочки равенств

$$(f, \hat{N}f) = \lambda(f, f) = (f, \hat{a}^\dagger \hat{a}f) = (\hat{a}f, \hat{a}f) \geq 0. \quad (10)$$

Так как $(f, f) = 1$, то $\lambda \geq 0$.

2) Вектор $\hat{a}^\dagger f \neq 0$. Квадрат нормы этого вектора

$$(\hat{a}^\dagger f, \hat{a}^\dagger f) = (f, \hat{a} \hat{a}^\dagger f) = (f, (1 + \hat{a}^\dagger \hat{a})f) = (f, f + \hat{N}f) = (1 + \lambda)(f, f) > 0, \quad (11)$$

так как $\lambda \geq 0$.

3) Вектор $\hat{a}f$ либо равен 0, либо это с.в. оператора номера, отвечающий с.з. $\lambda - 1$. Доказательства требует только второе утверждение. Пусть $g_- = \hat{a}f \neq 0$. Тогда

$$\hat{N}g_- = \hat{a}^\dagger \hat{a}(\hat{a}f) = (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1)(\hat{a}f) = \hat{a}(\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1)f = \hat{a}(\lambda - 1)f = (\lambda - 1)g_-. \quad (12)$$

4) Вектор $\hat{a}^\dagger f$ — с.в. оператора номера с с.з. $\lambda + 1$. Вектор $g_+ = \hat{a}^\dagger f$ не равен нулю по п. 4. Такое же рассуждение, как в п. 5, дает

$$\hat{N}g_+ = \hat{a}^\dagger \hat{a}(\hat{a}^\dagger f) = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1)f = \hat{a}^\dagger (\hat{N} + 1)f = \hat{a}^\dagger (\lambda + 1)f = (\lambda + 1)g_+. \quad (13)$$

5) Наименьшее с.з. оператора номера равно 0. Пусть λ_0 — наименьшее с.з. с с.в. f_0 . Тогда $\hat{a}f_0 = 0$, иначе этот вектор был бы с.в. для с.з. $\lambda_0 - 1 < \lambda_0$. Далее

$$\lambda_0 = (f_0, \hat{N}f_0) = (f_0, \hat{a}^\dagger \hat{a}f_0) = (\hat{a}f_0, \hat{a}f_0) = 0. \quad (14)$$

6) С.з. у \hat{N} только целые. Пусть λ' — нецелое с.з. с с.в. f' . Можно считать, что $0 < \lambda' < 1$, иначе путем применения оператора \hat{a} приведем с.з. к этому промежутку. После этого будет $\hat{a}f' = 0$, так как иначе отвечающее этому вектору с.з. было бы меньше нуля. Но тогда $\lambda' = (\hat{a}f', \hat{a}f') = 0$, а не больше нуля, как было предположено.

7) С.з. — все целые неотрицательные числа. Действительно, если f_0 — с.в. с.з. 0, то $(\hat{a}^\dagger)^n f_0$ отвечает с.з. n .

3. Собственные векторы оператора \hat{N} .

1) Найдем норму векторов $\hat{a}^\dagger f_n = c_n f_{n+1}$. Квадрат нормы

$$(\hat{a}^\dagger f_n, \hat{a}^\dagger f_n) = |c_n|^2 (f_{n+1}, f_{n+1}) = (f_n, \hat{a} \hat{a}^\dagger f_n) = (n+1)(f_n, f_n) = n+1. \quad (15)$$

Таким образом, $\|\hat{a}^\dagger f_n\| = c_n = \sqrt{n+1}$.

2) Повышение номера. Из предыдущего пункта следует, что $\hat{a}^\dagger f_n = \sqrt{n+1} f_{n+1}$.

3) Понижение номера. $\hat{a}f_n = \sqrt{n} f_{n-1}$. Доказывается аналогично.

4) Все с.в. выражаются через f_0 по формуле

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n f_0. \quad (16)$$

4. Представление операторов. Если принять векторы f_n в качестве ортов базиса пространства l^2 , то операторы понижения и повышения представляются следующими матрицами:

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (17)$$

а оператор номера состояния будет диагональным с расположенными по главной диагонали числами $0, 1, 2, 3, \dots$

§ 3. Гармонический осциллятор

1. Классический осциллятор. Это система, состоящая из частицы, которая притягивается к неподвижному центру упругой силой (силой Гука), пропорциональной расстоянию ее от центра. Ограничимся одномерным осциллятором, когда частица движется вдоль одной оси x .

Потенциальная энергия частицы в поле такой силы $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, где k — модуль Юнга. Уравнение движения частицы

$$m\ddot{x} = -kx. \quad (18)$$

Вместо коэффициента k обычно вводят так называемую собственную частоту ω_0 , связанную с k формулой

$$k = m\omega_0^2. \quad (19)$$

Через собственную частоту уравнение движения записывается в простом виде:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0. \quad (20)$$

Его решение

$$x = A \cos(\omega_0 t + \varphi_0). \quad (21)$$

Сумма кинетической и потенциальной энергий равна полной энергии, которая постоянна и равна потенциальной энергии при максимальном удалении осциллятора от положения равновесия:

$$E = m \frac{\dot{x}^2}{2} + k \frac{x^2}{2} = k \frac{A^2}{2} = m\omega_0^2 \frac{A^2}{2}. \quad (22)$$

2. Уравнение Шредингера. Квантовомеханический гармонический осциллятор описывается одномерным стационарным уравнением Шредингера с той же потенциальной энергией, что и классический [22]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (23)$$

Упростим уравнение. Для этого сначала сделаем замену независимой переменной $x = \alpha\xi$. Множитель α выберем так, чтобы уравнение содержало как можно меньше параметров. После замены переменной уравнение примет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\alpha^2} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{2}k\alpha^2\xi^2 \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (24)$$

Положим

$$\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\alpha^2} = k\alpha^2, \quad \alpha^4 = \frac{\hbar^2}{mk} = \frac{\hbar^2}{m^2\omega_0^2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}. \quad (25)$$

Заменяем и энергию, положив

$$E = \hbar\omega_0\varepsilon. \quad (26)$$

Тогда уравнение (23) запишется в безразмерной форме:

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) \psi = \varepsilon\psi. \quad (27)$$

3. Операторная форма уравнения. Представим уравнение в операторной форме, для чего определим оператор

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right). \quad (28)$$

Так как оператор умножения на ξ — самосопряженный, а оператор производной — антисамосопряженный, то сопряженный оператор по отношению к (28) следует записать в виде

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (29)$$

Произведение операторов

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger = \frac{1}{2} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) = \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} + 1 \right), \quad (30)$$

а в обратном порядке —

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) = \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - 1 \right) = \hat{N}. \quad (31)$$

Разность этих произведений как раз дает соотношение (8), так что введенные операторы суть операторы понижения и повышения, а произведение (31) — оператор номера. Через этот оператор уравнение (27) можно записать так:

$$\left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \psi = \varepsilon \psi. \quad (32)$$

4. Собственные значения и собственные функции оператора энергии гармонического осциллятора. Используя результаты предыдущего параграфа, сразу получаем с.з. энергии осциллятора:

$$E_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (33)$$

Найдем и с.ф. Для этого решим уравнение, определяющее с.ф. нулевого с.з.:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0 = 0. \quad (34)$$

Уравнение решается методом разделения переменных. Нормированная собственная функция

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-\xi^2/2}. \quad (35)$$

Чтобы найти собственную функцию для с.з. n , применим формулу (16):

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \overbrace{\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \dots \hat{a}^\dagger}^{n \text{ раз}} \psi_0(\xi). \quad (36)$$

Перед всем произведением, перед функцией ψ_0 и между каждыми двумя операторами рождения вставим $1 = e^{\xi^2/2} e^{-\xi^2/2}$. Тогда каждый оператор будет обрамлен: слева функцией $e^{-\xi^2/2}$, а справа — $e^{\xi^2/2}$. Для произведения операторов выполняется свойство ассоциативности. Поэтому получится произведение одинаковых обрамлений

$$e^{-\xi^2/2} \hat{a}^\dagger e^{\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\xi^2/2} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) e^{\xi^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\xi^2/2} \left(\xi - e^{\xi^2/2} \frac{d}{d\xi} - \xi \right) e^{\xi^2/2} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d}{d\xi}. \quad (37)$$

Напомним, что при взятии производной подразумевалось неявное наличие функции, на которую воздействует оператор.

В результате такого преобразования произведение (36) превратится в соотношение

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (-1)^n 2^{-n/2} e^{\xi^2/2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2/2} \psi_0(\xi). \quad (38)$$

Окончательно для с.ф. получаем вещественное выражение

$$\psi_n(\xi) = (-1)^n \frac{1}{\sqrt{n! 2^n \sqrt{\pi}}} e^{\xi^2/2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (39)$$

Записав равенства пунктов 10) и 11) предыдущего параграфа для с.ф. (39)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \psi_n(\xi) &= \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_n(\xi) &= \sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi), \end{aligned} \quad (40)$$

а затем сложив и вычтя их, получим соотношения, требующиеся нам в дальнейшем:

$$\xi \psi_n(\xi) = \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(\xi) \right), \quad (41)$$

$$\frac{d\psi_n(\xi)}{d\xi} = \left(\sqrt{\frac{n}{2}} \psi_{n-1}(\xi) - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \psi_{n+1}(\xi) \right). \quad (42)$$

5. Многочлены Эрмита. С.ф. можно выразить через известные многочлены Эрмита [13], определяемые формулой

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (43)$$

Степень многочлена Эрмита равна его номеру n , а четность совпадает с четностью n . Многочлены удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x), \quad (44)$$

с помощью которого их можно находить последовательно, исходя из того, что $H_0(x) = 1$. При следующих трех номерах

$$H_1(x) = 2x, H_2(x) = 4x^2 - 2, H_3(x) = 8x^3 - 12x. \quad (45)$$

Доказывается, что многочлен $H_n(x)$ имеет ровно n вещественных корней, расположенных симметрично относительно 0.

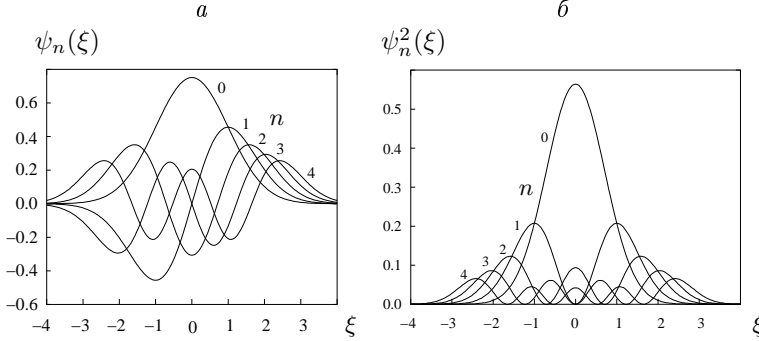


Рис. 1. Функции $\psi_n(\xi)$ (а) и плотности вероятности $\psi_n^2(\xi)$ (б) при $n = 0, 1, 2$ и 3 .

Связь с.ф. с многочленами Эрмита следующая:

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{n!2^n\sqrt{\pi}}} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \quad (46)$$

Графики первых пяти с.ф. и их квадратов представлены на рис. 1.

Конечно, с.ф. разных с.з. ортогональны, а вся их система полна:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}n!2^n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi)H_{n'}(\xi) d\xi = \delta_{nn'}, \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\xi^2}}{2^n n!} H_n(\xi)H_n(\xi') = \delta(\xi - \xi') \quad (47)$$

Итак, задача о гармоническом осцилляторе решена полностью, найдены с.з. энергии и с.ф. в явном виде.

Сравним квантовый и классический осцилляторы.

6. Сравнение квантового и классического осцилляторов. Выясним, в чем их сходство и в чем различие.

1) *Энергии.* У обоих осцилляторов энергии неотрицательны, но у классического энергия может быть любой, а у квантового принимает дискретные значения, причем соседние уровни энергии расположены на одинаковом расстоянии $\hbar\omega_0$ друг от друга. Наименьшая энергия квантового осциллятора $\hbar\omega_0/2$.

В двух случаях энергию квантового осциллятора можно воспринимать как непрерывно изменяющуюся: а) если $\hbar\omega_0$ значительно меньше, чем разрешение измеряющего прибора; б) если $n \gg 1$. Различие, таким образом, сглаживается при малых собственных частотах и/или на высоких уровнях.

2) *Среднее значение координаты.* Оно равно нулю у обоих осцилляторов. У классического это очевидно, так как в среднем по периоду косинус — ноль. У квантового это утверждение следует из того, что под интегралом стоит нечетная функция:

$$\bar{x}_n = \alpha \int_{-\infty}^{\infty} \xi \psi_n^2(\xi) d\xi. \quad (48)$$

3) *Среднее значение импульса.* Оно также равно нулю. У классического — это среднее значение синуса, а у квантового

$$\bar{p} = -\frac{i\hbar}{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(\xi)\psi_n'(\xi) d\xi = 0, \quad (49)$$

так как с.ф. и ее производная всегда имеют противоположные четности. Величины α возникли от множителя $x = \alpha\xi$ в (48) и от производной по x в (49).

4) *Среднее значение квадрата координаты.* Оно совпадает с ее дисперсией, причем у классического осциллятора $\overline{x^2} = A^2/2$, а у квантового (используем формулу (41))

$$\overline{x^2} = (\Delta x)^2 = \alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \psi_n^2(\xi) d\xi = \frac{\alpha^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi [\sqrt{n} \psi_{n-1}(\xi) + \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(\xi)]^2 d\xi = \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (50)$$

Легко проверить, что $E = k\overline{x^2} = m\omega_0^2 \overline{x^2}$ и $E_n = m\omega_0^2 \overline{x_n^2}$.

5) *Среднее значение потенциальной энергии.* Оно равно половине полной:

$$\overline{V}_n = \frac{1}{2} k \overline{x_n^2} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \frac{\hbar}{m \omega_0} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} E_n. \quad (51)$$

Ясно, что среднее значение кинетической энергии — вторая половина полной: $\overline{T} = E_n/2$.

6) *Среднее значение квадрата импульса.* Его можно находить непосредственно через интеграл с помощью формулы (42), однако проще воспользоваться уже известным из предыдущего пункта:

$$\overline{p^2} = (\Delta p)^2 = 2m\overline{T} = mE_n = m\hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (52)$$

7) *Произведение стандартных отклонений координаты и импульса.* Из п. п. 4 и 6 следует, что

$$\Delta x \Delta p = \frac{E_n}{\omega_0} = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (53)$$

Это точное значение такого произведения в состояниях гармонического осциллятора. Конечно, из него следует (нестрогое) неравенство Гайзенберга. При этом равенство достигается только при наименьшем уровне энергии (при $n = 0$). Можно доказать, что такой вывод не случаен, а выполняется для всех систем.

У классического осциллятора имеют место точно те же соотношения, что и у квантового в пунктах 5)–7), если заменить E_n на $E = kA^2/2$.

8) *Распределение вероятностей.* Вероятность, что в произвольно выбранный момент мы обнаружим классический осциллятор в точке x , обратно пропорциональна скорости, с которой он проходит данную точку, т. е. $w_{\text{кл}} \propto 1/v = 1/\sqrt{2T/m} = 1/\sqrt{2[E - V(x)]/m}$. После нормирования плотности вероятности на единицу получится

$$w_{\text{кл}}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{A^2 - x^2}}. \quad (54)$$

Обращение в бесконечность плотности вероятности при $x = \pm A$ объясняется тем, что в крайних точках классический осциллятор останавливается. Такая сингулярность плотности вероятности не страшна, так как нормировочный интеграл от этой особенности сходится. Классическая частица не может выйти за промежуток своих колебаний $[-A, A]$.

Плотность вероятности обнаружения квантового осциллятора около координаты x

$$w_n(x) = \frac{1}{\alpha} |\psi_n(x/\alpha)|^2. \quad (55)$$

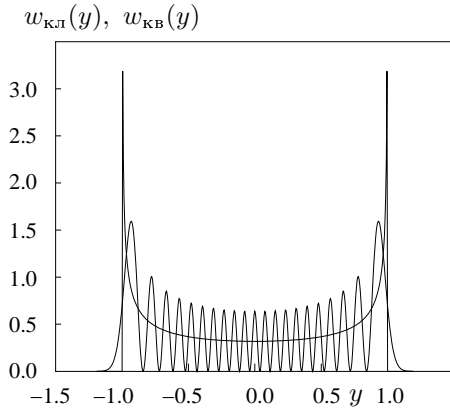


Рис. 2. Классическая и квантовая ($n = 20$) плотности вероятности.

При $n = 0$ это гауссиана $w_0(x) = (1/\alpha\sqrt{\pi})e^{-x^2/\alpha^2}$, при $n = 1$ — двугорбая кривая $w_1(x) = (2/\alpha^3\sqrt{\pi})\xi^2 e^{-x^2/\alpha^2}$. Так как функция $\psi_n(\xi)$ имеет n нулей, плотность вероятности n раз обращается в нуль. При больших n она имеет много перемежающихся между собой нулей и максимумов. При этом если приравнять энергии классического и квантового осцилляторов, т. е. положить $A = \alpha\sqrt{2n+1}$, то при больших n в промежутке $[-A, A]$ квантовая вероятность колеблется около классической. Таким образом, если квантовую вероятность усреднять по некоторому конечному промежутку, то результат окажется близким к классическому.

На рис. 2 при $n = 20$ продемонстрировано соотношение между квантовой $w_{\text{кв}}(y) = \sqrt{2n+1}\psi_n^2(\sqrt{2n+1}y)$ и классической $w_{\text{кл}}(y) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-y^2}}$ вероятностями. По оси абсцисс отложена безразмерная величина $y = \alpha x/\sqrt{2n+1}$.

Квантовая частица может выходить из промежутка движения классической, однако плотность вероятности при удалении от этого промежутка быстро (экспоненциально) убывает.

§ 4. Прямоугольная потенциальная яма и прямоугольный потенциальный барьер

1. Уравнения Шредингера. Рассмотрим еще два примера одномерных стационарных систем, а именно, частицу в поле меняющейся скачкообразно на оси абсцисс потенциальной энергии и принимающей только два значения, как изображено на рис. 3а и 3б: $V(x) = 0$ и $V(x) = V_0 > 0$. Эти зависимости $V(x)$ носят названия потенциальной ямы и потенциального барьера. Положим $V_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha_0^2$.

Для двух значений потенциальной энергии составляем отдельные стационарные уравнения Шредингера. Там, где потенциальная энергия равна нулю, уравнение выглядит, как уравнение для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x). \quad (56)$$

Решения в этом случае имеет волновой характер, то есть выражаются через мнимые экспоненты.

При потенциальной энергии V_0 уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x). \quad (57)$$

Здесь возможны два подслучая, а именно, $E > V_0$ и $E < V_0$. При энергии, большей потенциальной, решения также волновые. Напротив, если полная энергия меньше потенциальной (но все же положительна), то решения должны состоять из вещественных экспонент. При этом на промежутках, простирающихся до бесконечности, функции должны убывать, так как растущие экспоненциально решения недопустимы.

Если потенциальная энергия $V(x) = V_0 > 0$ при $|x| \geq a$ и $V(x) = 0$ при $|x| < a$ (рис. 3а), то это потенциальная яма. Если напротив $V(x) = V_0 > 0$ только на отрезке $[-a, a]$, это потенциальный барьер.

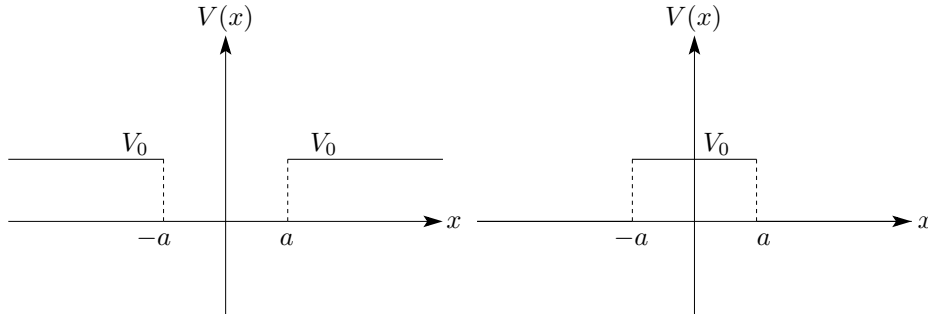


Рис. 3а. Потенциальная яма.

Рис. 3б. Потенциальный барьер

2. Дискретные решения вне ямы. Найдем сначала дискретный спектр энергий частицы в потенциальной яме. Решения должны быть интегрируемы с квадратом на всей оси x . По симметрии задачи они либо четные, либо нечетные.

Чтобы функция при $x < -a$ и $x > a$ была интегрируема, решения вне ямы должны экспоненциально убывать, то есть разность $E - V_0$ должна быть отрицательной:

$$E = V_0 - \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\alpha_0^2 - \alpha^2) < V_0, \quad \alpha > 0 \quad (58)$$

и уравнение (57) имеет решения

$$\psi_+(x) = C_+ e^{-\alpha|x|}, \quad \psi_-(x) = C_- e^{-\alpha|x|} \text{sgn}(x). \quad (59)$$

3. Дискретные решения внутри ямы. Внутри потенциальной ямы потенциальная энергия равна нулю, так что по здравому смыслу полная энергия сводится к кинетической и не может быть отрицательной. Покажем, что это действительно так.

Допустим, что $E = -\frac{\hbar^2}{2m}k^2 < 0$, $\alpha_0^2 - \alpha^2 = -k^2$. Тогда четное и нечетное решения уравнения (56) при $|x| < a$ имеют вид

$$\psi_+(x) = A_+ \operatorname{ch}(kx), \quad \psi_-(x) = A_- \operatorname{sh}(kx). \quad (60)$$

Эти решения надо сшить с решениями вне ямы. Должны оставаться непрерывными сами функции и их производные. Для четного решения это условие дает

$$A_+ \operatorname{ch}(ka) = C_+ e^{-\alpha a}, \quad A_+ k \operatorname{sh}(ka) = -C_+ \alpha e^{-\alpha a}, \quad \operatorname{th}(ka) = -\frac{\alpha}{k} = -\sqrt{1 + \frac{\alpha_0^2}{k^2}}, \quad (61)$$

а для нечетного

$$A_- \operatorname{sh}(ka) = C_- e^{-\alpha a}, \quad A_- k \operatorname{ch}(ka) = -C_- \alpha e^{-\alpha a}, \quad \operatorname{th}(ka) = -\frac{k}{\alpha}. \quad (62)$$

Оба последних равенства в (61) и (62) невозможны.

Следовательно, энергия положительна $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 > 0$, $\alpha_0^2 - \alpha^2 = k^2$. Тогда внутри ямы ($|x| < a$) соответственно четное и нечетное решения уравнения (59)

$$\psi_+(x) = A_+ \cos(kx), \quad \psi_-(x) = A_- \sin(kx). \quad (63)$$

4. Дискретный спектр. Условия непрерывности функций и их производных в точках $x = \pm a$ на этот раз приводят к равенствам: для четного решения

$$A_+ \cos(ka) = C_+ e^{-\alpha a}, \quad -A_+ k \sin(ka) = -C_+ \alpha e^{-\alpha a}, \quad \operatorname{tg}(ka) = \frac{\alpha}{k} = \sqrt{\frac{\alpha_0^2}{k^2} - 1}, \quad (64)$$

и для нечетного

$$A_- \sin(ka) = C_- e^{-\alpha a}, \quad A_- k \cos(ka) = -C_- \alpha e^{-\alpha a}, \quad \operatorname{tg}(ka) = -\frac{k}{\alpha} = -\frac{1}{\sqrt{\alpha_0^2/k^2 - 1}}. \quad (65)$$

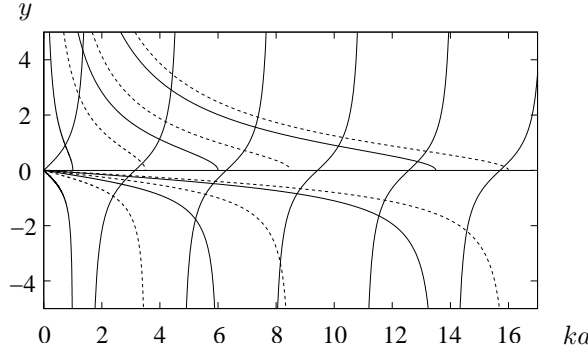


Рис. 4. Графики $y = \operatorname{tg}(ka)$, $y = \sqrt{\alpha_0^2/k^2 - 1}$ и $y = -1/\sqrt{\alpha_0^2/k^2 - 1}$ при $\alpha_0 a = 1(2.5)16$.

На рис. 4 представлены графики тангенсов $\operatorname{tg}(ka)$ и кривых, задаваемых последними правыми частями в равенствах (64) и (65), при $\alpha_0 a = 1(2.5)16$. Для лучшего их различия кривые через одну проведены сплошными линиями и пунктиром. Пересечения указанных кривых с графиками тангенсов соответствуют корням уравнений и тем самым с.з. энергии. Очевидно, что все верхние кривые пересекают первый график тангенса, то есть одно с.з. существует при любых значениях α_0 . Их число увеличивается с ростом α_0 . Нетрудно подсчитать, что при $\frac{\pi}{2}(n-1) \leq \alpha_0 a < \frac{\pi}{2}n$ имеется ровно n с.з. Находятся они путем решения трансцендентных уравнений. Число дискретных с.з. при конечных значениях α_0 конечно.

Для четных и нечетных решений выполняются следующие соотношения между коэффициентами решений внутри и вне ямы: $C_{\pm} = \pm A_{\pm} \frac{k}{\alpha_0} e^{\alpha a}$. Сравнительно просто можно найти и нормировочные постоянные

$$A_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{a + \frac{k^2}{\alpha_0^2 \sqrt{\alpha_0^2 - k^2}} \pm \frac{\sin(2ka)}{2k}}}. \quad (66)$$

Посмотрим, что получается, если энергия превосходит глубину ямы $E > V_0$.

5. Непрерывный спектр. Положим

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\alpha_0^2 + \alpha^2) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \quad k^2 = \alpha_0^2 + \alpha^2, \quad k = \sqrt{\alpha_0^2 + \alpha^2}. \quad (67)$$

Найти четные и нечетные решения не удастся, так как, по аналогии с дискретным спектром, получается условие на непрерывные с.з., а они должны быть произвольны. Поэтому решения следует искать в другой форме, а именно, как будто падающая волна частично проходит, а частично отражается от ямы.

Пусть волна направляется на яму со стороны отрицательных абсцисс. Тогда ищем решение в виде (плюсы и минусы ставятся здесь не по четности решений, а по знаку аргумента)

$$\psi(x) = \begin{cases} A_- e^{i\alpha x} + B_- e^{-i\alpha x} & \text{при } x \leq -a, \\ A_c e^{ikx} + B_c e^{-ikx} & \text{при } -a < x < a, \\ A_+ e^{i\alpha x} & \text{при } x \geq a. \end{cases} \quad (68)$$

Требование непрерывности с.ф. вместе с производными при $x = \pm a$ приводит к условиям между коэффициентами

$$A_- e^{-i\alpha a} + B_- e^{i\alpha a} = A_c e^{-ika} + B_c e^{ika}, \quad A_- \alpha e^{-i\alpha a} - B_- \alpha e^{i\alpha a} = A_c k e^{-ika} - B_c k e^{ika}, \quad (69)$$

$$A_c e^{ika} + B_c e^{-ika} = A_+ e^{i\alpha a}, \quad A_c k e^{ika} - B_c k e^{-ika} = A_+ \alpha e^{i\alpha a}. \quad (70)$$

Из этой системы четыре коэффициента можно выразить через пятый и найти решение с точностью до одного множителя:

$$\psi(x) = A_+ e^{i\alpha x} \begin{cases} \left[\cos(2ka) - \frac{i}{2} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right) \sin(2ka) \right] e^{i\alpha(x+a)} + \frac{i}{2} \left(\frac{k}{\alpha} - \frac{\alpha}{k} \right) \sin(2ka) e^{-i\alpha(x+a)} & \text{при } x \leq -a, \\ \cos(k(x-a)) + i \frac{\alpha}{k} \sin(k(x-a)) & \text{при } -a < x < a, \\ e^{i\alpha(x-a)} & \text{при } x \geq a. \end{cases} \quad (71)$$

Очевидны свойства полученного решения. Оно не изменяется, если заменить k на $-k$, то есть не требуется брать двойной знак при вычислении корня в (67). Изменение знака α равносильно комплексному сопряжению волновой функции.

Коэффициент A_+ определяется из условия нормировки на дельта-функцию. Для его получения надо вычислить три интеграла по трем промежуткам от произведения функций (71) с параметрами α и α' . При вычислении интегралов используется символическое равенство

$$\int_0^{\infty} e^{\pm i y x} dx = \pi \delta(y) \pm i \frac{\mathcal{P}}{y}, \quad (72)$$

где символ \mathcal{P} означает, что интеграл по y с включением дроби должен пониматься в смысле главного значения по Коши. Длинная выкладка приводит к не очень сложному ответу. Легко можно найти также доли отраженной A_r и прошедшей A_t волн. Для этого надо разделить квадраты амплитуд этих волн на квадрат амплитуды падающей волны. В результате получим три коэффициента

$$A_+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} - \frac{\alpha}{k} \right)^2 \sin^2(2ka)}}, \quad A_r = \frac{|B_-|^2}{|A_-|^2} = 1 - A_t, \quad A_t = \frac{|A_+|^2}{|A_-|^2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} - \frac{\alpha}{k} \right)^2 \sin^2(2ka)}. \quad (73)$$

6. Потенциальный барьер. Здесь возможен только непрерывный спектр. Энергия $E > 0$, но может быть больше или меньше высоты барьера V_0 . Если энергия превосходит высоту барьера, то

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\alpha_0^2 + k^2) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2, \quad \alpha^2 = \alpha_0^2 + k^2, \quad \alpha = \sqrt{\alpha_0^2 + k^2}, \quad k \geq 0. \quad (74)$$

Решение можно искать в том же виде (68), что и для ямы и связи между коэффициентами (69)–(71) также сохраняются. Изменится лишь значение k , которое для барьера $k = \sqrt{\alpha_0^2 - \alpha^2}$.

Напротив, при полной энергии, меньшей барьера:

$$E = V_0 - \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(\alpha_0^2 - k^2) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2, \quad \alpha^2 = \alpha_0^2 - k^2, \quad \alpha = \sqrt{\alpha_0^2 - k^2}, \quad k \leq \alpha_0, \quad (75)$$

в промежутке, содержащем барьер, решение не колеблется и его следует взять с вещественными экспонентами $A_c e^{kx} + B_c e^{-kx}$. Формально все соотношения сохраняются, если вместо k подставить $-ik = -i\sqrt{\alpha_0^2 - \alpha^2}$. Тогда нормировочный коэффициент, а также доли отраженной и пропущенной волн будут

$$A_+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right)^2 \operatorname{sh}^2(2ka)}}, \quad A_r = 1 - A_t, \quad A_t = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k} \right)^2 \operatorname{sh}^2(2ka)}. \quad (76)$$

Таким образом, наряду с заменой k тригонометрический синус заменился на гиперболический.

7. Предельные случаи. Рассмотрим предельные случаи глубины ямы и высоты барьера, а также их протяженности.

1) Бесконечно глубокая яма. Если устремить $V_0 \rightarrow \infty$, $\varkappa_0 = \infty$, то есть сделать потенциальную яму бесконечно глубокой, то за ее пределы частица уже выходить не сможет, вне ямы с.ф. равны нулю и остается только дискретный спектр. Уравнения на с.з. сильно упрощаются, тангенсы равны либо нулю, либо бесконечности, так что либо $ka = \pi m$, либо $ka = \frac{\pi}{2}(2m+1)$, вместе $ka = \frac{\pi}{2}n$. Тогда четные и нечетные с.ф., обращающиеся в нуль на концах промежутка:

$$\psi_+(x) = A_+ \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m+1)\frac{x}{a}\right), \quad \psi_-(x) = A_- \sin\left(\pi m \frac{x}{a}\right), \quad (77)$$

с.з. энергии и нормировочные константы

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4a^2} n^2, \quad A_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{a}}. \quad (78)$$

Здесь можно сделать то же замечание, что и в случае гармонического осциллятора. Классическое распределение вероятности найти частицу в бесконечно глубокой потенциальной яме равна $1/(2a)$, так как она обратно пропорционально скорости, которая постоянна. Поскольку квадраты с.ф. (77) это синусоиды, принимающие значения между нулем и единицей, при больших номерах n на промежутке $[-a, a]$ с.ф. сильно колеблются и их среднее значение равно $1/2$. Прибор с чувствительностью к расстоянию, большему чем расстояние между пиками синусоид, будет воспринимать их среднее значение.

2) Бесконечно высокий барьер. Такой барьер частица тоже не может преодолеть, осуществляется только случай (75). Если $\varkappa_0 \rightarrow \infty$, то $k \sim \varkappa_0$, $k/\varkappa \rightarrow \infty$, числитель первой дроби и добавка к 1 в знаменателе (73) стремятся к бесконечности, так что доля прошедших частиц A_t обращается в нуль, а отраженных A_r в единицу.

С.ф. упрощается и дается только первой формулой в (68). При этом можно положить $a = 0$. На функцию накладывается только условие обращения ее самой в нуль на границе барьера, так как при обращении в нуль и производной функция будет тождественно равна нулю. Таким образом, получается $\psi(x) = A \sin(\varkappa x)$. Нормализационное условие

$$A^2 \int_{-\infty}^0 \sin(\varkappa x) \sin(\varkappa' x) dx = \frac{A^2}{2} \int_0^{\infty} [\cos((\varkappa' - \varkappa)x) - \cos((\varkappa' + \varkappa)x)] dx = \frac{A^2}{2} \pi [\delta((\varkappa' - \varkappa)) - \delta((\varkappa' + \varkappa))]. \quad (79)$$

Так как \varkappa и \varkappa' неотрицательны, то дельта-функцию с суммой надо отбросить, так что $A = \sqrt{\pi/2}$.

3) Бесконечно широкий барьер. Здесь также примем, что граница барьера находится в точке 0. Волновая функция состоит из двух ветвей. При энергии выше барьера

$$\psi(x) = \begin{cases} A_- e^{i\varkappa x} + B_- e^{-i\varkappa x} & \text{при } x \leq 0, \\ A_c e^{ikx} & \text{при } x > 0. \end{cases} \quad (80)$$

Условия непрерывности и соотношения между коэффициентами намного проще:

$$A_- + B_- = A_c, \quad A_- - B_- = \frac{k}{\varkappa} A_c, \quad A_- = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k}{\varkappa}\right) A_c, \quad B_- = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k}{\varkappa}\right) A_c. \quad (81)$$

Условие нормировки дает коэффициент

$$A_c = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{1 + k/\varkappa}. \quad (82)$$

Если энергия меньше барьера, то над барьером, как и в случае конечного барьера, $k = \sqrt{\varkappa_0^2 - \varkappa^2}$ и волновая функция будет вещественной:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_- e^{i\varkappa x} + B_- e^{-i\varkappa x} & \text{при } x \leq 0, \\ A_c e^{-kx} & \text{при } x > 0. \end{cases} \quad (83)$$

Условия непрерывности и соотношения между коэффициентами содержат мнимости:

$$A_- + B_- = A_c, \quad A_- - B_- = i \frac{k}{\varkappa} A_c, \quad A_- = \frac{1}{2} \left(1 + i \frac{k}{\varkappa}\right) A_c, \quad B_- = \frac{1}{2} \left(1 - i \frac{k}{\varkappa}\right) A_c. \quad (84)$$

Постоянная нормировки отличается от (82):

$$A_c = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + k^2/\varkappa^2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\varkappa}{\varkappa_0}, \quad (85)$$

но получается из нее, если заменить k на ik и найти модуль результата.

8. Обсуждение. Сравним снова классические и квантовые системы. Классическая частица с энергией, меньшей глубины ямы, не может из нее выйти. Частица летает между стенками ямы, отражаясь от них. Квантовая же частица имеет ненулевую вероятность выйти за пределы ямы сколь угодно далеко. Эта вероятность экспоненциально убывает с расстоянием от краев ямы. В пределах ямы вероятность колеблется, причем тем быстрее, чем больше энергия частицы, как и в случае осциллятора.

Точно так же классическая частица не может перепрыгнуть через барьер, который выше ее по энергии, она может только отразиться от него или поглотиться им, если удар неупругий. Квантовая частица осуществляет прыжок через даже высокий барьер с ненулевой вероятностью (которая, конечно, понижается с ростом высоты препятствия, а увеличивается вероятность отражения, возможность поглощения в нашей задаче не заложена). Указанное обстоятельство является именно квантовым феноменом и называется туннельным эффектом. Он наблюдается в том, что частицы, находящиеся в атомных ядрах за потенциальным барьером, который их связывает, могут самопроизвольно выходить из таких ядер, приводя их к распаду. Так испускаются электроны и альфа-частицы (ядра атома гелия: два протона и два нейтрона) радиоактивными ядрами, так происходит деление ядер урана и других радиоактивных элементов.

Вероятность прохождения через барьер A_t согласно формуле (76) не мала, если не слишком велико произведение

$$2ka = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \sqrt{V_0 - E} a \sim 1. \quad (86)$$

Оценим эту величину для ядер. Размер ядра имеет порядок $a \sim 10^{-13}$ см, его масса $m \sim 10^{-24}$ г, высота барьера $V_0 - E \sim 10^{-5}$ эрг. Тогда $2ka \sim 2\sqrt{2}\sqrt{10^{-24}}\sqrt{10^{-5}}10^{-13}/10^{-27} \sim 1$. Величины k и a примерно равны, так что $A_t \sim 1/(1 + \text{sh}^2 1) \approx 0.3$. Частица может преодолевать барьеры, высота которых превосходит ее энергию на величины порядка нескольких единиц на 10^{-5} эрг. В физике высоких энергий в качестве единицы применяются электрон-вольты, а также кило- и мега-электрон-вольты. Соотношения между этими единицами и эргами следующие: $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-12}$ эрг, так что 10^{-5} эрг = $10^{-5}/(1.6 \cdot 10^{-12}) = 0.6 \cdot 10^7 \text{ эВ} = 6 \text{ МэВ}$.

В то же время для макроскопической частицы, скажем, водяной капельки размером всего $10 \text{ мкм} = 10^{-3}$ см и массой $4 \cdot 10^{-9}$ г произведение $(2/\hbar)\sqrt{2ma} \approx 2 \cdot 10^{19}$, так что $2ka$ окажется порядка единицы лишь при $V_0 - E \sim 2 \cdot 10^{-37}$ эрг, что является совершенно ничтожной величиной даже по ядерным масштабам.

Отметим также выделенность случая конечной протяженности области, в которой энергия частицы положительна. Этот вариант осуществляется в случае потенциальной ямы конечной и бесконечной глубины. Тогда спектр энергий дискретен, а с.ф. четны или нечетны. Напротив, если энергия положительна в области бесконечной протяженности, то спектр непрерывен, а падающая волна частично отражается, а частично проходит через препятствие (яму или барьер).

Глава IV. Момент в квантовой механике

§ 1. Понятие момента

1. Механический момент. Механический момент в квантовой механике называется иначе орбитальным. Мы называем просто “моментом” величину, которую называют также угловым моментом или моментом количества движения (импульса). В классической механике момент относительно некоторой точки определяется формулой

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x), \quad (1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор частицы (материальной точки или тела) с импульсом \mathbf{p} , проведенный из указанной точки. В соответствии с правилом сопоставления операторов квантовому моменту сопоставим оператор, заменив в формуле (1) величины на их операторы:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x). \quad (2)$$

Операторы координат этого вектора

$$\hat{\mathbf{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) \quad (3)$$

не коммутируют друг с другом. Вычислим коммутатор

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) = \\ &= y\hat{p}_z z\hat{p}_x - y\hat{p}_z x\hat{p}_z - z\hat{p}_y z\hat{p}_x + z\hat{p}_y x\hat{p}_z - z\hat{p}_x y\hat{p}_z + z\hat{p}_x z\hat{p}_y + x\hat{p}_z y\hat{p}_z - x\hat{p}_z z\hat{p}_y = (y\hat{p}_z x\hat{p}_z - x\hat{p}_z y\hat{p}_z) = i\hbar \hat{L}_z. \end{aligned} \quad (4)$$

Два других коммутатора получаем, делая круговую перестановку $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$. Запишем результат:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z, \quad (5)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x, \quad (6)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y. \quad (7)$$

Коротко три соотношения можно представить в операторно-векторной форме:

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}. \quad (8)$$

Орбитальный момент является частным случаем более общего понятия.

2. Общий момент. Обобщим понятие момента [7,22]. Обозначим оператор общего момента $\hat{\mathbf{J}}$ и подчиним его составляющие тем же соотношениям коммутации, которым удовлетворяет орбитальный момент:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x &= i\hbar \hat{J}_z, \\ \hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y &= i\hbar \hat{J}_x, \\ \hat{J}_z \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z &= i\hbar \hat{J}_y. \end{aligned} \quad (9)$$

Эти соотношения также можно записать короче в виде

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}}. \quad (10)$$

Обобщение здесь произведено формально. Далее мы убедимся, что такое обобщение не пусто, т. е. есть моменты, которые не сводятся к орбитальному.

Поскольку операторы проекций момента не коммутируют, проекции невозможно измерить одновременно и невозможно найти систему с.в., которая была бы для них общей.

Оказывается, что оператор квадрата момента коммутирует с операторами всех проекций.

3. Коммутация с квадратом. Покажем, что оператор

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (11)$$

коммутирует с оператором \hat{J}_z . Ясно, что \hat{J}_z^2 с \hat{J}_z коммутирует. Для доказательства коммутации суммы двух других квадратов с \hat{J}_z прибавим и вычтем дополнительные слагаемые, которые сгруппируем так, чтобы можно было вынести за скобки одинаковые операторы:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}^2 &= \hat{J}_x^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y^2 + \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_z \hat{J}_x + \hat{J}_y \hat{J}_z \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_z \hat{J}_y = \\ &= \hat{J}_x (\hat{J}_x \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_x) + (\hat{J}_x \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_x) \hat{J}_x + \hat{J}_y (\hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y) + (\hat{J}_y \hat{J}_z - \hat{J}_z \hat{J}_y) \hat{J}_y = \\ &= \hat{J}_x (-i\hbar \hat{J}_y) + (-i\hbar \hat{J}_y) \hat{J}_x + \hat{J}_y (i\hbar \hat{J}_x) + (i\hbar \hat{J}_x) \hat{J}_y = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Коммутация с другими проекциями доказывается точно так же. Из доказанной коммутативности следует, что общую систему с.в. можно найти для \hat{J}^2 и одной из проекций, например для \hat{J}_z . Это мы сделаем в следующем параграфе.

§ 2. Собственные значения момента

1. Определения. Обозначим временно с.з. и с.в. двух операторов так, что

$$\hat{J}^2 \psi_{\lambda\mu} = \lambda \hbar^2 \psi_{\lambda\mu}, \quad \hat{J}_z \psi_{\lambda\mu} = \mu \hbar \psi_{\lambda\mu}. \quad (13)$$

Требуется выяснить, какими могут быть безразмерные с.з. λ и μ . Это мы сделаем в последующих пунктах. С.в. считаем нормированными.

2. Неравенство. Справедливо неравенство $\mu^2 \leq \lambda$. Для доказательства рассмотрим квадратичную форму

$$\left(\psi_{\lambda\mu}, \left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \right) \psi_{\lambda\mu} \right) = \hbar^2 (\lambda - \mu^2) (\psi_{\lambda\mu}, \psi_{\lambda\mu}) = (\psi_{\lambda\mu}, \hat{J}_x^2 \psi_{\lambda\mu}) + (\psi_{\lambda\mu}, \hat{J}_y^2 \psi_{\lambda\mu}) \geq 0. \quad (14)$$

Так как квадрат с.в. равен 1, то неравенство доказано. Из него вытекает, что при заданном λ значения μ ограничены. Обозначим границы μ_1 и μ_2 , так что $\mu_1 \leq \mu \leq \mu_2$.

3. Два оператора и их свойства.

1) *Определения.* Введем обозначения для двух вспомогательных операторов:

$$\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y. \quad (15)$$

Эти операторы взаимно сопряжены: $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$.

2) *Два произведения.* Найдем произведения введенных операторов:

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = (\hat{J}_x + i \hat{J}_y)(\hat{J}_x - i \hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i(\hat{J}_y \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_y) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z. \quad (16)$$

Аналогично

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z. \quad (17)$$

3) *Повышение номера.* Вектор $\hat{J}_+ \psi_{\lambda\mu}$ либо равен 0, либо является с.в. для \hat{J}^2 с тем же значением λ и для \hat{J}_z со значением $\mu' = \mu + 1$. Действительно, \hat{J}^2 коммутирует с обоими операторами \hat{J}_x и \hat{J}_y . Поэтому воздействие оператора \hat{J}^2 на векторы $\psi_{\lambda\mu}$ и $\hat{J}_+ \psi_{\lambda\mu}$ приводит к одинаковому результату: они оба умножаются на λ . Для оператора проекции применим соотношения (9) и получим

$$\hat{J}_z \hat{J}_+ \psi_{\lambda\mu} = \hat{J}_z (\hat{J}_x + i \hat{J}_y) \psi_{\lambda\mu} = (i \hbar \hat{J}_y + \hat{J}_x \hat{J}_z + \hbar \hat{J}_x + i \hat{J}_y \hat{J}_z) \psi_{\lambda\mu} = \hbar (\mu + 1) \hat{J}_+ \psi_{\lambda\mu}. \quad (18)$$

4) *Понижение номера.* Аналогично вектор $\hat{J}_- \psi_{\lambda\mu}$ либо равен 0, либо является с.в. для \hat{J}^2 с тем же значением λ и для \hat{J}_z со значением $\mu' = \mu - 1$. Доказательство точно такое же.

4. Собственные значения \hat{J}^2 и \hat{J}_z .

1) *Первое соотношение.* Ясно, что $\hat{J}_- \psi_{\lambda\mu_1} = 0$, так как иначе μ_1 не было бы наименьшим. Значит, и квадрат нормы

$$(\hat{J}_- \psi_{\lambda\mu_1}, \hat{J}_- \psi_{\lambda\mu_1}) = (\psi_{\lambda\mu_1}, \hat{J}_+ \hat{J}_- \psi_{\lambda\mu_1}) = (\psi_{\lambda\mu_1}, (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z) \psi_{\lambda\mu_1}) = \hbar^2 (\lambda - \mu_1^2 + \mu_1) = 0. \quad (19)$$

2) *Второе соотношение.* Аналогично $\hat{J}_+ \psi_{\lambda\mu_2} = 0$, так как иначе μ_2 не было бы наибольшим. Как и в предыдущем пункте, приходим к равенству, которое запишем вместе с (19):

$$\lambda - \mu_1^2 + \mu_1 = 0, \quad \lambda - \mu_2^2 - \mu_2 = 0. \quad (20)$$

3) *Следствие двух соотношений.* Вычтя одно равенство из другого и тем самым исключив λ , получим

$$(\mu_1 + \mu_2)(\mu_2 - \mu_1 + 1) = 0. \quad (21)$$

Второй множитель не может равняться нулю, так как $\mu_2 \geq \mu_1$. Следовательно, равен нулю первый.

4) *Изменение обозначений.* Обозначим

$$\mu_2 = -\mu_1 = j.$$

Из любого равенства (20) следует, что

$$\lambda = j(j+1).$$

Изменим обозначения с.ф. Вместо индекса λ будем писать индекс j , т. е. с.в. теперь обозначаем $\psi_{j\mu}$. При этом μ изменяется от $-j$ до j .

5) *Число проекций.* Если начать с вектора ψ_{jj} и применить к нему несколько раз оператор \hat{J}_- , то последовательно получатся с.в. (ненормированные) для с.з. j и $\mu = j-1, j-2, \dots$. При этом через $2j$ таких операций обязательно придем к вектору ψ_{j-j} , а следующее применение оператора даст 0. Значит, $2j$ — целое число, а j — целое или полуцелое.

6) *Окончательная формулировка.* Таким образом, собственные значения операторов \hat{J}^2 и \hat{J}_z таковы:

$$\hat{J}^2 \psi_{j\mu} = j(j+1)\hbar^2 \psi_{j\mu}, \quad \hat{J}_z \psi_{j\mu} = \mu\hbar \psi_{j\mu}, \quad (22)$$

причем

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots, \quad \mu = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (23)$$

5. Нормировка с.в. Найдем нормировку векторов, получающихся в результате воздействия на с.в. операторов \hat{J}_\pm . По п. 3

$$\hat{J}_+ \psi_{j\mu} = c \psi_{j\mu+1}. \quad (24)$$

Квадрат нормы этого вектора

$$(\hat{J}_+ \psi_{j\mu}, \hat{J}_+ \psi_{j\mu}) = |c|^2 = (\psi_{j\mu}, \hat{J}_- \hat{J}_+ \psi_{j\mu}) = \hbar^2 (j-\mu)(j+\mu+1). \quad (25)$$

Из этого равенства вытекает, что

$$\hat{J}_+ \psi_{j\mu} = \hbar \sqrt{(j-\mu)(j+\mu+1)} \psi_{j\mu+1}. \quad (26)$$

Аналогично

$$\hat{J}_- \psi_{j\mu} = \hbar \sqrt{(j+\mu)(j-\mu+1)} \psi_{j\mu-1}. \quad (27)$$

§ 3. Орбитальный момент

1. Операторы квадрата и проекции. С.з. квадрата и проекции орбитального момента проще находить, если использовать выражения для операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z в сферических координатах. Проекция момента L_z является обобщенным сопряженным импульсом для азимута ϕ , поэтому ее оператор

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (28)$$

Чтобы вывести выражение для квадрата момента, необходимо проделать замену переменных. Результат получается довольно простым. Искомый оператор пропорционален угловой части оператора Лапласа:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta\phi}. \quad (29)$$

2. Уравнения на с.з. Все, что доказано для общего момента, относится и к орбитальному. Поэтому в других обозначениях положим

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad \hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (30)$$

Решаем уравнения методом разделения переменных

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Phi(\phi)\Theta(\theta). \quad (31)$$

После подстановки в первое уравнение из (30) и деления на (31) получаем уравнение

$$-i\Phi'(\phi) = m\Phi(\phi), \quad (32)$$

которое решается очень просто также разделением переменных, так что

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi}. \quad (33)$$

3. Величины с.з. Функция (33) должна быть однозначной при всех значениях азимута. Поэтому число m может быть только целым, тогда функция (33) — периодическая. Так как m изменяется от $-l$ до l , то и число l целое. Таким образом, орбитальный момент не охватывает всех возможных с.з. момента, и, следовательно, переход от \hat{L} к \hat{J} не был тривиальным.

То обстоятельство, что сопряженный азимуту импульс имеет дискретный спектр, отражает ограниченность пределов изменения азимута в отличие от утверждения, сделанного в § 1 главы II и относящегося к неограниченным координатам.

Второе уравнение (30) приводит к стандартным специальным функциям.

4. Функции Лежандра. Напомним, что [13]

$$\Delta_{\theta\phi} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}. \quad (34)$$

Подставив (31) во второе уравнение (30) и сократив на $\Phi(\phi)$, получим уравнение для функции $\Theta(\theta)$:

$$- \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta(\theta) = l(l+1)\Theta(\theta). \quad (35)$$

Сделаем замену переменной $\eta = \cos\theta$. Тогда уравнение примет стандартный вид

$$\left\{ \frac{d}{d\eta} \left[(1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} \right] + l(l+1) - \frac{m^2}{1-\eta^2} \right\} \Theta(\theta) = 0. \quad (36)$$

Этим уравнением при целых l и m определяются, в частности, так называемые присоединенные функции Лежандра:

$$\left\{ \frac{d}{d\eta} \left[(1-\eta^2) \frac{d}{d\eta} \right] + l(l+1) - \frac{m^2}{1-\eta^2} \right\} P_{lm}(\eta) = 0. \quad (37)$$

При $m = 0$ это просто многочлены Лежандра $P_l(\eta)$, определяющее их уравнение

$$(1-\eta^2) \frac{d^2 P_l(\eta)}{d\eta^2} - 2\eta \frac{d P_l(\eta)}{d\eta} + l(l+1) P_l(\eta) = 0. \quad (38)$$

Для многочленов Лежандра известно явное выражение

$$P_l(\eta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\eta^l} (\eta^2 - 1)^l. \quad (39)$$

Присоединенные функции Лежандра выражаются через многочлены Лежандра

$$P_l^m(\eta) = (1-\eta^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\eta^m} P_l(\eta). \quad (40)$$

Однако сами эти функции являются многочленами только при четных m . Отметим, что при нецелых l и/или m функции, определяемые уравнениями (37) и (38), неоднозначны или обращаются в бесконечность на промежутке $[-1, 1]$. Так же ведут себя вторые решения этих уравнений (линейно не зависящие от приведенных функций) и при целых l и m .

Многочлены и функции Лежандра не нормированы на 1. Все многочлены определены так, что $P_l(1) = 1$. Нормированные функции мы обозначили

$$P_{lm}(\eta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\eta). \quad (41)$$

5. Сферические функции. Так называются полные собственные функции [13]

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} P_{lm}(\cos\theta). \quad (42)$$

Множитель перед мнимой экспонентой нормирует эту функцию от ϕ . В целом

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = 1. \quad (43)$$

Приведем несколько первых функций. Начнем с многочленов и присоединенных функций Лежандра. По формуле (39) легко найти, что

$$P_0(\eta) = 1, \quad P_1(\eta) = \eta, \quad P_2(\eta) = \frac{3\eta^2 - 1}{2}. \quad (44)$$

Соответственно

$$P_1^1(\eta) = \sqrt{1-\eta^2}, \quad P_1^1(\eta) = \sqrt{1-\eta^2}. \quad (45)$$

Сферические функции с наименьшими индексами

$$Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi}. \quad (46)$$

§ 4. Спиновый момент

1. Спин элементарных частиц. Из предшествующих параграфов вытекает, что орбитальный момент, имеющий классический аналог, не исчерпывает всех с.з. момента и, следовательно, в природе имеются моменты другой природы, классического аналога которых не существует. Это спиновый момент или, короче, спин. Спин не является следствием поступательного движения частиц, а присущ им самим. Его нельзя свести и к другим видам движения, например вращению.

Оператор спина обозначается $\hat{\mathbf{S}}$. С.з. спина также имеют свои обозначения. Полный спиновый момент, т.е. с.з. \hat{S}^2 принимается равным $s(s+1)\hbar^2$, а с.з. проекции $\hat{S}_z = \mu\hbar$. Значения спина у разных частиц различны. Перечислим наиболее важные.

$s = 0$. Нулевой спин имеют π -мезоны. Их три: два заряженных π^\pm и нейтральный π^0 . Эти частицы взаимодействуют с нуклонами, играя роль основных связующих частиц между ними, как фотоны в электромагнитных взаимодействиях. К классу бесспиновых частиц относятся также более тяжелые K -мезоны.

$s = 1/2$. Большое число частиц обладает именно спином $1/2$. Это электрон и позитрон e^\mp , протон и антипротон P^\pm , мюоны μ^\pm , нейтрон и антинейтрон N и \bar{N} (различие между ними не столь очевидно, как у заряженных частиц), а также все нейтрино и антинейтрино, которых по крайней мере три типа.

$s = 1$. Самая важная частица со спином 1 — это фотон. Имеются также другие частицы со спином 1 : мезоны, называемые векторными, например W^\pm и Z (бозоны, переносчики электрослабого взаимодействия). Такой же спин имеют гипероны, он приписывается также кваркам.

$s = 3/2$. Такой спин характерен для некоторых тяжелых частиц.

$s = 2$. Спин 2 приписывается гравитону — гипотетической частице, которая представляет собой квант энергии гравитационного поля. Так как пока с полной уверенностью не обнаружены даже гравитационные волны, экспериментальное обнаружение гравитона, по-видимому, дело не близкого будущего.

2. Спин электрона. Наиболее важен спин электрона. Он равен $1/2$ и поэтому имеет два возможных значения проекции. Следовательно, для его описания достаточно использовать двухкомпонентные векторы.

Выберем в качестве ортов соответствующего пространства собственные векторы операторов квадрата спина \hat{S}^2 и проекции \hat{S}_z . Эти векторы называются спинорами и представляются в виде

$$\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (47)$$

Тогда операторы проекции на ось z и квадрата момента изобразятся матрицами

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (48)$$

В соответствии с доказанными выше свойствами операторов (15) перехода от одного с.в. к другому и равенствами (26)–(27) имеем

$$\hat{S}_+ \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \hbar \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \quad \hat{S}_+ \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = 0, \quad \hat{S}_- \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \hbar \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}, \quad \hat{S}_- \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = 0. \quad (49)$$

Отсюда вытекает, что эти операторы представляются следующими матрицами:

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (50)$$

Легко найти и выражения для операторов двух остальных координат момента. Для их представления вводятся три матрицы

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (51)$$

Через эти матрицы, называемые матрицами Паули, оператор спина электрона выражается так:

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (52)$$

Полуцелые значения момента не обязательно сводятся к чистому спину. Моменты могут складываться.

§ 5. Сложение моментов

1. Определение суммы моментов. Пусть \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 два момента. Пусть они либо разной природы (спиновый и орбитальный), либо относятся к разным частицам. В обоих случаях их операторы воздействуют на разные переменные и поэтому коммутируют.

Определим сумму моментов как величину, у которой оператор равен сумме двух операторов моментов:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2. \quad (53)$$

Докажем, что сумма моментов сама является моментом. Для этого необходимо проверить соотношение (10). Такие соотношения выполняются для обоих слагаемых в отдельности:

$$\text{Тогда} \quad \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_1 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}_1, \quad \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_2 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}_2. \quad (54)$$

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2) \times (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2) = \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_1 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}_1 + i\hbar\hat{\mathbf{J}}_2 + \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_2 - \hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_2 = i\hbar\hat{\mathbf{J}}. \quad (55)$$

Здесь раскрыты скобки, что в операторных соотношениях всегда допустимо, а переставить множители в векторном произведении операторов можно потому, что эти операторы коммутируют.

Таким образом, мы доказали, что сумма моментов тоже является моментом.

2. Диагонализируемые операторы. Это те же операторы квадрата и одной из проекций, как у всякого момента. Их с.з. обозначим j и μ , а с.з. слагаемых: j_1, μ_1 и j_2, μ_2 . Соответствующие с.в. $\psi_{j\mu}, \psi_{j_1\mu_1}(1)$ и $\psi_{j_2\mu_2}(2)$ (числа в скобках указывают, к какому из слагаемых моментов относится вектор).

С проекцией дело обстоит просто, так как операторы проекции двух моментов складываются:

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}. \quad (56)$$

Поэтому с.в. суммы можно представить в виде прямого произведения с.в. слагаемых:

$$\psi_{j\mu} = \psi_{j_1\mu_1}(1)\psi_{j_2\mu_2}(2). \quad (57)$$

Применение оператора (56) к такому произведению показывает, что и с.з. проекций складываются

$$\mu = \mu_1 + \mu_2. \quad (58)$$

Квадрат же суммы моментов содержит не только сумму квадратов:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1\hat{\mathbf{J}}_2. \quad (59)$$

Поэтому простая комбинация с.в. (57), которая оказалась достаточной для проекции, не годится для квадрата момента. Отложив вопрос о ее конструкции, сначала выясним, какие значения может принимать число j .

3. Собственные значения квадрата суммы моментов. Будем исходить из того, что проекция момента μ при заданном значении j пробегает все значения от $-j$ до j с шагом 1.

Максимальные значения проекций слагаемых моментов $\mu_1 = j_1$ и $\mu_2 = j_2$. Им согласно (58) отвечает проекция суммы $\mu = \mu_1 + \mu_2 = j_1 + j_2$. В свою очередь эта проекция соответствует значению квадрата при $j = j_1 + j_2$. Это наибольшее возможное с.з. квадрата суммы.

Значение $\mu = j_1 + j_2 - 1$ может реализоваться двумя способами: либо $\mu_1 = j_1, \mu_2 = j_2 - 1$, либо $\mu_1 = j_1 - 1, \mu_2 = j_2$. При этом возможно два варианта: $j = j_1 + j_2$ или $j = j_1 + j_2 - 1$.

При $\mu = \mu_1 + \mu_2 - 2$ вариантов больше: с.з. j может принимать значения $j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2$. Рассуждение можно продолжить до некоторого минимального значения $j = j_0$, которое находится из нижеследующих соображений.

Всего линейно независимых с.в. у слагаемых моментов столько, сколько они имеют проекций, т.е. $2j_1 + 1$ и $2j_2 + 1$. Поэтому независимых произведений вида (57) существует $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Столько же должно быть независимых с.в. у квадрата суммы. Поскольку число j пробегает значения $j_1 + j_2, \dots, j_0$, то полное число проекций

$$\sum_{j=j_0}^{j_1+j_2} (2j+1) = (j_1+j_2+1)^2 - j_0^2 = (2j_1+1)(2j_2+1), \quad (60)$$

откуда $j_0^2 = (j_1 - j_2)^2$ и $j_0 = |j_1 - j_2|$, так как неизвестно, которое из чисел j_1 и j_2 больше.

Итак, число j может принимать следующие значения:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (61)$$

4. Собственные векторы суммы моментов. Они строятся из линейных комбинаций произведений вида (57) при условии (58):

$$\psi_{j\mu}^{j_1 j_2} = \sum_{\mu_1 + \mu_2 = \mu} C_{j_1 \mu_1, j_2 \mu_2}^{j \mu} \psi_{j_1 \mu_1}(1) \psi_{j_2 \mu_2}(2). \quad (62)$$

Коэффициенты в представлении (62) носят название коэффициентов Клебша—Гёрдана. Их изучению и табулированию посвящены многие монографии (см., например, [8]). Найдем их для частного случая.

5. Сложение двух спинов 1/2. Пусть складываются спины двух электронов, т.е. $j_1 = s_1 = 1/2$ и $j_2 = s_2 = 1/2$. Сумма может дать полный спин 0 или 1.

Легко проверить, что полному спину 0 отвечает один спинор

$$\psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}(1) \psi_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}(2) - \psi_{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}}(1) \psi_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}(2)]. \quad (63)$$

Полному же спину 1 соответствует три проекции и три спинора:

$$\psi_{11} = \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2), \quad \psi_{1-1} = \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2), \quad \psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2) + \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2)]. \quad (64)$$

§ 6. Сложение произвольного момента со спином 1/2

1. Операторы проекций. Сложив и вычтя равенства (26) и (27), с учетом определения (15) получим

$$\hat{J}_x \psi_{j\mu} = \frac{\hbar}{2} \left[\sqrt{(j-\mu)(j+\mu+1)} \psi_{j\mu+1} + \sqrt{(j+\mu)(j-\mu+1)} \psi_{j\mu-1} \right], \quad (65)$$

$$\hat{J}_y \psi_{j\mu} = \frac{\hbar}{2i} \left[\sqrt{(j-\mu)(j+\mu+1)} \psi_{j\mu+1} - \sqrt{(j+\mu)(j-\mu+1)} \psi_{j\mu-1} \right]. \quad (66)$$

2. С.в. квадрата суммы моментов l и $1/2$. Пусть складываются два момента: орбитальный $l \geq 1$ (случай $l = 0$ тривиален) и спиновый $s = 1/2$. Тогда их сумма может принимать значения $j = l \pm 1/2$. Запишем равенство (62):

$$\psi_{j\mu} = C_+ \psi_{l\mu-\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2) + C_- \psi_{l\mu+\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2). \quad (67)$$

Здесь два вещественных коэффициента Клебша—Гордана, которые подчинены условию нормировки $C_+^2 + C_-^2 = 1$. Применим к равенству (67) оператор квадрата суммы моментов (59), который в нашем случае

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + 2\hat{L}_x\hat{S}_x + 2\hat{L}_y\hat{S}_y. \quad (68)$$

Первые три оператора не изменяют с.в. (67). Для получения результата воздействия на него двух последних используем равенства (65) и (66). В результате получится

$$j(j+1)\psi_{j\mu} = \left[l(l+1) + \frac{3}{4} \right] \psi_{j\mu} + C_+ \left(\mu - \frac{1}{2} \right) \psi_{l\mu-\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2) - C_- \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \psi_{l\mu-\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2) + \\ + C_+ \sqrt{\left(l - \mu + \frac{1}{2} \right) \left(l + \mu + \frac{1}{2} \right)} \psi_{l\mu+\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2) + C_- \sqrt{\left(l + \mu + \frac{1}{2} \right) \left(l - \mu + \frac{1}{2} \right)} \psi_{l\mu+\frac{1}{2}}(1)\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2). \quad (69)$$

Применение произведений операторов $\hat{L}_x\hat{S}_x$ и $\hat{L}_y\hat{S}_y$ дает один и тот же результат. Все коэффициенты 2 и $1/2$, i и $-i$ сокращаются.

3. Коэффициенты Клебша—Гордана. Приравнивая коэффициенты при одинаковых произведениях с.в., получаем два уравнения

$$j(j+1)C_+ = \left[l(l+1) + \frac{1}{4} + \mu \right] C_+ + \sqrt{\left(l + \mu + \frac{1}{2} \right) \left(l - \mu + \frac{1}{2} \right)} C_-, \quad (70)$$

$$j(j+1)C_- = \left[l(l+1) + \frac{1}{4} - \mu \right] C_- + \sqrt{\left(l + \mu + \frac{1}{2} \right) \left(l - \mu + \frac{1}{2} \right)} C_+. \quad (71)$$

Для разрешимости этой однородной системы необходимо, чтобы ее определитель был равен нулю, т.е.

$$\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{4} \right]^2 - \mu^2 - \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) - \mu \right]^2 = \left[j^2 + j - l^2 - 2l - \frac{3}{4} \right] \left[j^2 + j - l^2 + \frac{1}{4} \right] = 0. \quad (72)$$

Из равенства нулю выражения в квадратных скобках следует, что должно быть $j = -\frac{1}{2} \pm |l+1|$, $j = -\frac{1}{2} \pm |l|$. Из очевидного условия $j \geq 0$ вытекает, что возможны только плюсы, и мы получаем уже известный результат $j = l \pm 1/2$.

При значении $j = l + 1/2$ находим

$$C_+ = \sqrt{\frac{2l+2\mu+1}{2(2l+1)}}, \quad C_- = \sqrt{\frac{2l-2\mu+1}{2(2l+1)}}, \quad (73)$$

а при $j = l - 1/2$

$$C_+ = \sqrt{\frac{2l-2\mu+1}{2(2l+1)}}, \quad C_- = -\sqrt{\frac{2l+2\mu+1}{2(2l+1)}}. \quad (74)$$

4. Сложение двух спинов 1/2. При выводе выражений (73) и (74) мы не использовали условие, что один из моментов орбитальный. Пусть оба момента спиновые. Тогда полный момент может быть $j = 0$ и 1 . Подставим формально в соотношения предыдущего пункта $l = 1/2$. При $j = 0$ получится $\mu = 0$ и $C_+ = -C_- = 1/\sqrt{2}$. Если $j = 1$, то μ принимает три значения: $\mu = 0, \pm 1$, а коэффициенты $C_+ = \sqrt{(1+\mu)/2}$, $C_- = \sqrt{(1-\mu)/2}$. В результате приходим к формулам, приведенным в конце предыдущего параграфа.

Глава V. Частица в центральном поле

Поле называется центральным, или радиальным, если потенциальная энергия зависит не от всех координат, а только от (радиального) расстояния до некоторой фиксированной точки в пространстве, называемой центром, т. е. $V = V(r)$. Радиальное поле является следующим по сложности после направленного вдоль одной оси и называется также одномерным. Обычно, например в классической механике, этот случай рассматривают специально.

В случае радиального поля естественно разделять переменные в сферических координатах, что мы и будем делать. Во всей главе будем считать, что потенциальная энергия не зависит от времени и, следовательно, можно рассматривать стационарное уравнение Шредингера.

Начнем с самого простого случая.

§ 1. Свободная частица

1. Уравнение Шредингера. Частица свободна, если внешнее поле отсутствует, т. е. $V = 0$. Конечно, это поле радиально.

Случай свободной частицы уже рассматривался ранее, но тогда мы разделяли переменные в декартовых координатах. Теперь разделим их в сферических.

Уравнение Шредингера имеет простой вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi), \quad (1)$$

где m_0 — масса частицы. Так как потенциальная энергия равна нулю, полная энергия свободной частицы совпадает с ее кинетической энергией и, следовательно, неотрицательна: $E \geq 0$. Положим

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0}\varkappa^2, \quad (2)$$

где \varkappa — волновое число. Тогда уравнение примет вид уравнения Гельмгольца:

$$-\Delta\psi(r, \theta, \phi) = \varkappa^2\psi(r, \theta, \phi). \quad (3)$$

Оператор Лапласа в сферических координатах

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta\phi}, \quad (4)$$

где первое слагаемое — радиальная часть оператора — задается формулой

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right), \quad (5)$$

а второе — угловая часть — формулой (34) из предыдущей главы. Разделим в уравнении переменные.

2. Радиальное уравнение. Будем искать частное решение уравнения (3) в виде

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (6)$$

где $Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферическая функция, являющаяся с.ф. оператора квадрата углового момента, так что

$$\Delta_{\theta\phi}Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (7)$$

Подставив (6) в (3), убедимся, что переменные разделяются и на функцию Y_{lm} можно сократить, так что

$$-\Delta_r R(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = \varkappa^2 R(r). \quad (8)$$

Это уравнение называется радиальным, а $R(r)$ — радиальная функция, зависящая от числа l .

Радиальное уравнение для свободной частицы совпадает с уравнением, определяющим сферические волны, и может быть решено точно [22,38], т. е. его решения могут быть выражены через известные специальные функции, а именно функции Бесселя полуцелого порядка [13], которые являются элементарными. Два линейно не зависимых решения суть

$$R_l^{(1)}(r) = j_l(\varkappa r), \quad R_l^{(2)}(r) = n_l(\varkappa r). \quad (9)$$

Здесь сферические функции Бесселя и Неймана вместе с их асимптотиками:

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+1/2}(z) \sim \frac{1}{z} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}(l+1)\right), \quad (10)$$

$$n_l(z) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{-l-1/2}(z) \sim \frac{1}{z} \sin\left(z - \frac{\pi}{2}(l+1)\right). \quad (11)$$

Функции Бесселя полуцелого порядка представляются дифференциальными формулами и конечными разложениями:

$$J_{l+1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-1)^l z^{l+1/2} \frac{d^l}{(zdz)^l} \left(\frac{\sin z}{z} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sum_{n=0}^l \frac{(l+n)!}{n!(l-n)!(2z)^n} \cos\left(z + \frac{\pi}{2}(n-l-1)\right), \quad (12)$$

$$J_{-l-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} z^{l+1/2} \frac{d^l}{(zdz)^l} \left(\frac{\cos z}{z} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sum_{n=0}^l \frac{(l+n)!}{n!(l-n)!(2z)^n} \cos\left(z + \frac{\pi}{2}(n+l)\right). \quad (13)$$

В обеих суммах косинусы аргумента, зависящего от переменной суммирования, могут быть представлены через $\cos z$ и $\sin z$, при которых множителями будут конечные суммы обратных степеней z . В результате общее решение оказывается линейной комбинацией синусов, косинусов и целых обратных степеней r .

По асимптотическим формулам приведенных функций можно легко найти поведение радиальной функции на больших расстояниях от центра, однако можно это сделать, исходя из самого уравнения.

3. Асимптотика радиальной функции. Когда $r \rightarrow \infty$, второе слагаемое слева в уравнении (8) становится малым по сравнению с правой частью уравнения. Поэтому при определении асимптотики отбросим это слагаемое. Асимптотическое уравнение имеет вид

$$-\Delta_r R(r) = \varkappa^2 R(r), \quad (14)$$

где теперь радиальный оператор содержит обыкновенную производную

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right). \quad (15)$$

Уравнение (14) допускает простое решение.

Сделаем замену искомой функции:

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}. \quad (16)$$

Для новой функции получается уравнение с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} + \varkappa^2 \chi(r) = 0. \quad (17)$$

Его решение

$$\chi = C_1 e^{i\varkappa r} + C_2 e^{-i\varkappa r}. \quad (18)$$

Таким образом, асимптотика радиальной функции не зависит от l :

$$R(r) \sim C_1 \frac{e^{i\varkappa r}}{r} + C_2 \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}. \quad (19)$$

4. Асимптотика полного решения. Полное решение уравнения (1) при заданной энергии E является линейной комбинацией частных (6):

$$\psi(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [C_{lm}^{(1)} R_l^{(1)}(r) + C_{lm}^{(2)} R_l^{(2)}(r)] Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (20)$$

Наличие в общем решении двух наборов коэффициентов соответствует тому, что это решение уравнения второго порядка. Для определения этих коэффициентов необходимо задать граничные условия.

Как видно из (19), асимптотика радиальной функции не зависит ни от величины l , которая не входит в асимптотическое уравнение (14), ни от m , которая не входит и в точное радиальное уравнение (8). Это значит, что асимптотики всех частных решений одинаковы и асимптотика полного решения такая же. Эту асимптотику можно представить в виде

$$\psi(r, \theta, \phi) \sim f_+(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} + f_-(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad (21)$$

где функции f_+ и f_- определяются условиями задачи. Первое слагаемое в (21) представляет расходящуюся сферическую волну, а второе — сходящуюся. Асимптотика (21) используется во многих задачах квантовой механики.

5. Вероятностная трактовка. Если мы напишем формулу для плотности вероятности определенного значения координаты частицы, то обнаружим, что эта плотность не интегрируема с квадратом, т. е. не может быть истолкована обычным образом. Интеграл от $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ по всему пространству равен бесконечности, и плотность вероятности не может быть введена. Это обстоятельство отражает тот факт, что спектр энергий свободной частицы непрерывный. Действительно, никаких ограничений на значения E кроме положительности у нас не возникло, как и в случае плоской или сферической волн.

§ 2. Общий случай

1. Радиальное уравнение. Уравнение Шредингера для радиального поля с произвольной потенциальной энергией

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (22)$$

допускает такое же разделение переменных, что и в случае свободной частицы. Ищем решение в виде (6). После подстановки его в уравнение (22) получается радиальное уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\Delta_r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (23)$$

Из уравнения (23) следует, что энергия в общем случае не зависит от квантового числа m , но может зависеть от числа l .

Возможность разделения переменных обусловлена тем, что три оператора: оператор энергии (гамильтониан), оператор квадрата момента $-\hbar^2\Delta_{\theta\phi}$ и оператор проекции момента $-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$ — коммутируют между собой.

Поэтому энергия E , квадрат углового момента $l(l+1)\hbar^2$ и проекция момента $m\hbar$ могут быть измерены одновременно, а волновая функция частного решения может быть охарактеризована тремя квантовыми числами E , l и m .

2. Асимптотика решений. Предположим, что $V(r) \rightarrow 0$, когда $r \rightarrow \infty$. Найдем асимптотическое поведение решений на больших расстояниях r .

При $r \rightarrow \infty$ можно, как и выше в случае свободной частицы, пренебречь слагаемым, содержащим l . По нашему предположению можно отбросить и слагаемое с $V(r)$, хотя при строгом рассмотрении это можно сделать, только если $V(r)$ убывает достаточно быстро, точнее, быстрее, чем $1/r$. Тогда асимптотическое уравнение для радиальной функции по виду совпадает с (14).

Однако между этими уравнениями имеется существенная разница. Дело в том, что теперь E — полная энергия. При отрицательной потенциальной энергии она сама может быть отрицательной. Поэтому приходится рассматривать два случая.

1) $E \geq 0$. При положительной полной энергии асимптотические уравнения для общего случая $V(r) \rightarrow 0$ и для свободной частицы совпадают полностью, т. е. имеют вид (8). Мы можем сделать ту же замену (16) и обнаружить, что энергия E может быть произвольной, а волновая функция имеет асимптотику вида (21).

2) $E < 0$. Здесь вместо (2) положим

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_0}k^2. \quad (24)$$

Тогда после замены искомой функции (16) получим уравнение

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - k^2\chi(r) = 0. \quad (25)$$

Решения этого уравнения — экспоненты $e^{\pm kr}$. Растущая экспонента не может быть собственной функцией, и ее следует отбросить. Функция же с асимптотикой, пропорциональной e^{-kr}/r , интегрируема с квадратом. Следовательно, такая функция является элементом гильбертова пространства, а собственное значение энергии E (соответствующее определенному значению k) является изолированным, т. е. дискретным.

Таким образом, рассмотрение асимптотического поведения решений в общем случае радиального поля позволило сделать важный вывод о том, что спектр неотрицательных энергий всегда непрерывен, а спектр отрицательных энергий — дискретен. Однако дискретный спектр может отсутствовать.

3. Распределение вероятностей. Обсудим вопрос о распределении вероятностей найти частицу с определенными сферическими координатами.

Согласно интерпретации волновой функции $|\psi(r, \theta, \phi)|^2 d^3r$ есть вероятность, что частица будет обнаружена вблизи расстояния r от центра, в направлении со сферическими углами около θ и ϕ в элементе объема $d^3r = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$. При представлении частного решения (6) эта вероятность распадается на произведение

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 d^3r = |R(r)|^2 r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (26)$$

Квадрат сферической функции не зависит от азимута ϕ , так как сама эта функция зависит от ϕ только через множитель $e^{im\phi}$, модуль которого равен 1. Поэтому распределение плотности вероятности по азимуту равномерное.

Из выражения (26) видно, что распределения вероятностей по расстоянию r , по зенитному углу θ и по азимуту ϕ статистически независимы. Выражение (26) определяет также распределение массы или заряда в системе, например в электронном облаке атома.

4. Частные случаи распределения по углам. Радиальная функция должна быть найдена посредством решения радиального уравнения. Поэтому о распределении вероятностей по расстоянию в общем случае говорить трудно. Распределение же по углам носит общий характер. Проиллюстрируем его на примере первых (наименьших) чисел l и m . Плотность вероятности обнаружить частицу в телесном угле $d^2\omega = \sin \theta d\theta d\phi$ равна $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$. Так как квадрат функции Y не зависит от азимута, плотность вероятности имеет цилиндрическую симметрию. Ее распределение можно задать в пространстве уравнением $r = |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$, а в сечении — уравнениями $r = |Y_{lm}(\theta, 0)|^2$ и $r = |Y_{lm}(\theta, \pi)|^2$.

1) $l = 0$. Тогда возможно только значение $m = 0$. Сферическая функция $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$, т. е. распределение плотности вероятности по углам в пространстве задается уравнением $r = 1/(4\pi)$. Оно сферически симметрично, так что указанное уравнение в пространстве изображает сферу, а в сечении — окружность.

2) $l = 1, m = 0$. Здесь $Y_{10}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$. Плотность вероятности $\frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta$ изображается в пространстве поверхностью, напоминающей тор (бублик), а в сечении — горизонтальную петлю.

3) $l = 1, m = \pm 1$. Функция $Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$. Изображение плотности вероятности $r = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta$ в пространстве напоминает гантель, а в сечении — вертикальную петлю.

На рис. 5 воспроизведены эти распределения, точнее сечения соответствующих диаграмм.

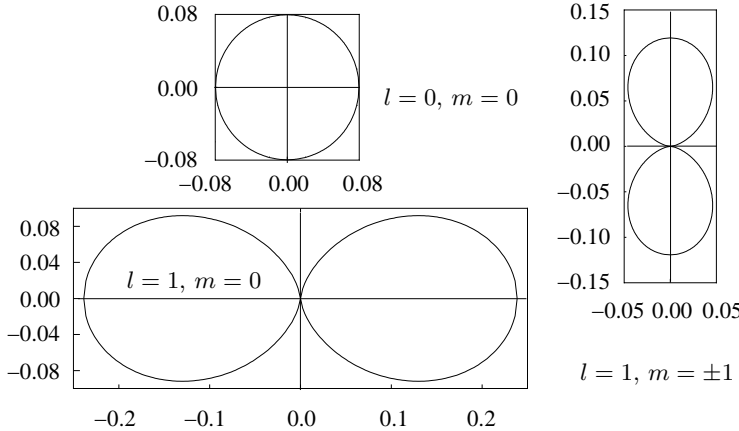


Рис. 5. Диаграммы распределения вероятности по направлениям.

При больших значениях l распределения вероятности подчас имеют довольно причудливую форму (см., например, [25] или [12]).

Перед тем, как рассмотреть важный частный случай кулоновского поля, введем вспомогательную систему единиц.

§ 3. Атомная система единиц

Основными единицами атомной системы принимаются заряд e и масса m_e электрона, а также постоянная Планка \hbar . Остальные единицы являются производными от них.

В таблице 1 приводится список механических и электрических величин в атомной системе единиц.

Для получения единиц производных величин удобно использовать то обстоятельство, что называемое постоянной тонкой структуры отношение $\alpha = e^2/\hbar c$, где c — скорость света, безразмерно и равно примерно $1/137.036$. Эта величина возникает во многих теориях и задачах.

Например, единицу длины в атомной системе можно получить так. Размерность длины имеет знакомый из курса электродинамики классический радиус электрона $r_e = e^2/m_e c^2$. В его выражение входит скорость света, которая не должна появляться в нерелятивистской квантовой механике. Легко исключить скорость света, разделив r_e на α^2 . Тогда получим величину размерности длины, содержащую только основные атомные единицы и, следовательно, в атомной системе равную единице. Она называется радиусом первой боровской орбиты и обозначается a_0 .

Таблица 1. Физические величины в атомной системе единиц.

Величина	Обозначение	Выражение	Значение в CGSE
Заряд	e	e	$4.8 \cdot 10^{-10} \text{ з}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{с}$
Масса	m_e	m_e	$9.1 \cdot 10^{-28} \text{ з}$
Момент	\hbar	\hbar	$1.05 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$
Длина	a_0	$\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	$0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
Скорость	αc	$\frac{e^2}{\hbar}$	$2.19 \cdot 10^8 \text{ см}/\text{с}$
Импульс	p_0	$\frac{m_e e^2}{\hbar}$	$2.0 \cdot 10^{-19} \text{ з} \cdot \text{см}/\text{с}$
Энергия	$\frac{p_0^2}{m_e}$	$\frac{m_e e^4}{\hbar^2}$	$4.36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$
Время	$\frac{a_0 m_e}{p_0}$	$\frac{\hbar^3}{m_e e^4}$	$2.42 \cdot 10^{-17} \text{ с}$
Частота	$\frac{\alpha c}{a_0}$	$\frac{m_e e^4}{\hbar^3}$	$4.13 \cdot 10^{16} \text{ Гц}$
Сила	$\frac{p_0^2}{a_0 m_e}$	$\frac{m_e^2 e^6}{\hbar^4}$	$2.47 \text{ з} \cdot \text{см}/\text{с}^2$
Потенциал	$\frac{e}{a_0}$	$\frac{m_e e^3}{\hbar^2}$	$0.0908 \text{ з}^{1/2} \cdot \text{см}^{1/2}/\text{с}$
Напряженность	$\frac{e}{a_0^2}$	$\frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4}$	$5.14 \cdot 10^9 \text{ В}/\text{см}$

Точно так же можно получить единицу энергии. Взяв энергию покоя электрона $m_e c^2$ и умножив ее на α^2 , получим единицу энергии в атомной системе. Остальные единицы получаются из этих аналогичным образом.

Отметим три известные величины, имеющие размерность длины. Это классический радиус электрона, комптоновская длина волны и радиус первой боровской орбиты:

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.8 \cdot 10^{-13} \text{ см}, \quad \lambda_C = \frac{r_e}{\alpha} = \frac{\hbar}{m_e c} = 3.86 \cdot 10^{-11} \text{ см}, \quad a_0 = \frac{\lambda_C}{\alpha} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (27)$$

Первая величина — неквантовая, вторая — неэлектрическая, третья — нерелятивистская. Неперечеркнутая комптоновская длина волны отличается от приведенной на множитель 2π : $\lambda_C = 2\pi \lambda_C = 2.42 \cdot 10^{-10} \text{ см} = 0.0242 \text{ \AA}$.

§ 4. Электрон в кулоновском поле

1. Радиальное уравнение. Пусть в начале координат находится неподвижный положительный заряд величиной Ze . Потенциальная энергия электрона в поле такого заряда

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (28)$$

Знак минус означает кулоновское притяжение зарядов противоположных знаков.

Уравнение Шредингера для такой системы получается, если в общее уравнение (22) подставить потенциальную энергию (28). Отвлекаясь от некоторых деталей, о которых мы скажем в главе 9, можно утверждать, что все результаты § 2 применимы к рассматриваемому случаю. В частности радиальное уравнение получается из (23) и имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\Delta_r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) - \frac{Ze^2}{r} R(r) = ER(r). \quad (29)$$

Сначала будем искать дискретный спектр уравнения (29), т. е. дискретные значения энергии ($E < 0$) и соответствующие собственные функции. Задачу решим точно.

Сначала максимально упростим уравнение. Упрощение начнем с того, что обезразмерим уравнение (29) путем перехода к атомной системе единиц, в которой $e = m_e = \hbar = 1$. Тогда это уравнение запишется так:

$$-\frac{1}{2} \left[\Delta_r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) - \frac{Z}{r} R(r) = ER(r). \quad (30)$$

Здесь расстояние r измеряется в единицах a_0 , а энергия — в единицах $m_e e^4 / \hbar^2$. Дополнительное упрощение достигается заменой энергии по формуле

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad n = \frac{Z}{\sqrt{-2E}}, \quad (31)$$

и введением новой независимой переменной, линейно связанной с радиальным расстоянием:

$$r = \frac{n}{2Z} \rho, \quad \rho = \frac{2Z}{n} r. \quad (32)$$

В результате такой замены и использования вместо искомой энергии E переменной n получаем уравнение, не содержащее Z :

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} R - \frac{1}{4} R = 0. \quad (33)$$

2. Поведение решения вблизи центра. Для его исследования применим обычный метод теории дифференциальных уравнений, а именно разложение решения в степенной ряд. Поскольку коэффициенты уравнения содержат только линейные функции ρ , а взятие производных не изменяет вида степенной функции, применение указанного метода возможно.

Ограничимся определением только младшей (наименьшей) степени в разложении решения в ряд, т. е. ищем асимптотику решения в виде

$$R \sim \rho^s. \quad (34)$$

При подстановке (34) в уравнение (33) достаточно принять во внимание только первые два слагаемых, так как остальные приводят к более высоким степеням ρ . В результате получим соотношение для определения s :

$$s(s+1) = l(l+1). \quad (35)$$

Одно решение этого уравнения $s = l$ совершенно очевидно, второе $s = -l - 1$ также нетрудно найти. При $l > 0$ второе решение нас не может устроить, так как при этом функция $R \sim \rho^{-l-1}$ не интегрируема с квадратом, т. е. нормировочный интеграл $\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr$ расходится в нуле. Случай $l = 0$ не столь тривиален. Более тщательное рассмотрение показывает, что функция R тогда содержит логарифм и поэтому неоднозначна.

Ввиду такого поведения решения множитель ρ^l выделяют. Одновременно для приведения уравнения к стандартному виду выделяют еще экспоненциальный множитель, т. е. делают замену искомой функции

$$R = \rho^l e^{-\rho/2} w. \quad (36)$$

Для новой функции w после довольно длинной выкладки получаем уравнение

$$\rho w'' + (2l + 2 - \rho) w' + (n - l - 1) w = 0, \quad (37)$$

где штрих обозначает производную по ρ . Искомая функция w при $\rho = 0$ должна быть конечным числом (не нулем и не бесконечностью).

Уравнение (37) имеет известный в теории специальных функций вид. Оно определяет так называемые вырожденные гипергеометрические функции и само называется вырожденным гипергеометрическим.

3. Вырожденные гипергеометрические функции (ВГФ). Приведем некоторые сведения об этих функциях.

1) Уравнение и его решения. В традиционных обозначениях уравнение для этих функций записывается так [13]:

$$z \frac{d^2 w}{dz^2} + (c - z) \frac{dw}{dz} - aw = 0. \quad (38)$$

Это уравнение допускает формальное решение в виде вырожденного гипергеометрического ряда (ВГР):

$$F(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c} z + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{z^2}{2} + \frac{a(a+1)(a+2)}{c(c+1)(c+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (39)$$

Радиус сходимости этого ряда из-за наличия в знаменателе факториала равен бесконечности, т. е. ряд сходится на всей конечной комплексной плоскости аргумента z . Следовательно, он является не только формальным, но и настоящим решением уравнения.

Ряд обрывается и обращается в многочлен степени n , когда a — целое неположительное число, $a = -n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Тогда его особенность как функции комплексного переменного — полюс порядка n (при $n = 0$ это постоянная). В общем случае ВГР имеет особенность в бесконечно удаленной точке, и эта особенность — существенно особая точка. Простейшим случаем ряда является экспонента $F(a, a, z) = e^z$.

Можно показать, что общим решением уравнения (38) служит комбинация двух ВГР:

$$w = C_1 F(a, c, z) + C_2 z^{1-c} F(a - c + 1, 2 - c, z). \quad (40)$$

2) Особые случаи. Особыми для ВГФ являются случаи, когда параметр c — целое число. При c равно нулю или отрицательном знаменатели коэффициентов ряда (39) обращаются в нуль. В этом случае в качестве одного решения можно взять второе решение в (40). Однако другое линейно не зависимое решение не выражается линейно через ВГР. При положительных целых c неопределено второе решение.

Например, при $c = 0$ уравнение (38) получает вид

$$zw'' - zw' - aw = 0. \quad (41)$$

Одно решение, как уже сказано, $zF(a + 1, 2, z) = zF$. Другое ищем в виде

$$w = zF(a + 1, 2, z)v, \quad w' = (F + zF')v + zFv', \quad w'' = (2F' + zF'')v + 2(F + zF')v' + zFv''. \quad (42)$$

Для функции v получается уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{v''}{v'} + \frac{2}{z} - 1 + 2\frac{F'}{F} = 0, \quad (43)$$

которое интегрируется

$$|v'|z^2 e^{-z} F^2 = 1, \quad v' = -\frac{e^z}{z^2 F^2(a + 1, 2, z)}, \quad v = \int_z^\infty \frac{e^{z'}}{z'^2 F^2(a + 1, 2, z')} dz'. \quad (44)$$

Аддитивная постоянная интегрирования порождает решение zF . Решение v выписано с фиксированным множителем, обеспечивающим его положительность. При малых z поведение этого решения определяется разложением

$$v \sim \frac{1}{z} + a \ln z - (7a^2 - 1)\frac{z}{12} + (19a^2 - 7)a\frac{z^2}{144}. \quad (45)$$

Решение уравнения (41) получается согласно (42). При малых z

$$w \sim 1 + az \ln z \left[1 + \frac{a+1}{2}z + (a+1)(a+2)\frac{z^2}{2} \right] + \frac{a+1}{2}z - (2a^2 - a - 1)\frac{z^2}{4} - (11a^3 + 18a^2 - 5a - 6)\frac{z^3}{72}. \quad (46)$$

О других случаях целых значений параметра c можно прочесть в руководствах по специальным функциям.

3) Интегральное представление. Вырожденная гипергеометрическая функция допускает следующее интегральное представление:

$$F(a, c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \int_0^1 t^{a-1} (1-t)^{c-a-1} e^{zt} dt. \quad (47)$$

Формула доказывается разложением экспоненты, стоящей под интегралом, в ряд и почленным интегрированием. При этом возникают интегралы, представляющие собой бета-функцию (эйлеров интеграл первого рода), которая выражается через гамма-функцию. В результате получается

$$F(a, c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+m)}{\Gamma(c+m)} \frac{z^m}{m!}, \quad (48)$$

что совпадает с (39).

Заменим в (47) переменную интегрирования $t = 1 - u$ и получим полезное соотношение

$$F(a, c, z) = \frac{\Gamma(c)e^z}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \int_0^1 (1-u)^{a-1} u^{c-a-1} e^{-zu} du = e^z F(c-a, c, -z). \quad (49)$$

4) Асимптотическое поведение. Получим асимптотику ВГФ при $z \rightarrow +\infty$. Сделаем замену $u = v/z$ в интеграле (49):

$$F(a, c, z) = \frac{\Gamma(c)e^z}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \int_0^z \left(1 - \frac{v}{z}\right)^{a-1} \left(\frac{v}{z}\right)^{c-a-1} e^{-v} \frac{dv}{z}. \quad (50)$$

До сих пор никаких приближений не делалось. Теперь, считая, что $z \gg 1$, отбросим второе слагаемое в круглых скобках под интегралом в (50). Вообще говоря, при этом мы делаем ошибку, так как переменная интегрирования v принимает значения $v \lesssim z$. Однако при больших v экспонента становится очень малой и дает экспоненциально малый вклад в интеграл. По этим же соображениям верхний предел z в (50) заменим на ∞ . После таких преобразований интеграл вычисляется и мы получаем

$$F(a, c, z) \sim \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} \frac{e^z}{z^{c-a}} \int_0^\infty v^{c-a-1} e^{-v} dv = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} \frac{e^z}{z^{c-a}}. \quad (51)$$

Асимптотика (51) неверна, когда c и/или a — целые неположительные числа. Неположительные c здесь не появляются. Что касается параметра a , то при $a = -n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, гамма-функция в знаменателе обращается в бесконечность и асимптотика аннулируется. Но в этом случае ряд обрывается, а асимптотическое поведение многочлена — степенное.

5) Асимптотика функции (42). При больших z

$$\begin{aligned} w = zF(a+1, 2, z) &= \int_z^\infty \frac{e^{z'}}{z'^2 F^2(a+1, 2, z')} dz' \sim z \frac{e^z}{\Gamma(a+1)} \frac{1}{z^{2-a-1}} \int_z^\infty \frac{e^{z'}}{z'^2 e^{2z'}/\Gamma^2(a+1)} dz' = \\ &= \Gamma(a+1) z^a e^z \int_z^\infty e^{-z'} \frac{dz'}{z'^{2a}} = \Gamma(a+1) z^a \int_0^\infty \frac{e^{-y} dy}{(z+y)^{2a}} \sim \frac{\Gamma(a+1)}{z^a}. \end{aligned} \quad (52)$$

Теперь вернемся к нашей задаче.

4. Спектр энергии. В общем случае функция w , входящая в решение (36) уравнения (33), должна быть пропорциональна функции $F(-n+l+1, 2l+2, \rho)$. Второе решение, содержащее множитель $\rho^{l+1-2l-2} = \rho^{-l-1}$, как было показано в п. 2, при $l > 0$ нас не устраивает ввиду его неправильного поведения при $\rho \rightarrow 0$. При $l = 0$ второе решение содержит логарифм и также отбрасывается.

Посмотрим, как ведет себя правильное решение на бесконечности. Для этого воспользуемся асимптотикой (51). При $\rho \rightarrow \infty$

$$R \sim \rho^l e^{-\rho/2} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(-n+l+1)} \frac{e^\rho}{\rho^{n+1+l}}. \quad (53)$$

Такое поведение невозможно для с.ф. дискретного спектра. Единственный выход из этого затруднения — принять, что первый аргумент ВГФ — целое отрицательное число или 0, т. е. $-n+l+1 = -k$, $k = 0, 1, 2, \dots$. Тогда $n = l+1+k \geq l+1$ — целое положительное число. Следовательно, дискретный спектр энергии в кулоновском поле

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad (54)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$. Формула (54) по виду совпадает с (31), однако по существу (54) гораздо сильнее, так как в (31) значение n не конкретизировалось.

Из приведенных выше неравенств следует, что при заданном n , т. е. при фиксированной энергии, число l может принимать значения $l = 0, 1, \dots, n-1$. Таким образом, спектр энергии в кулоновском поле определяется свойствами ВГФ.

В размерном виде уровни энергии

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2}. \quad (55)$$

5. Радиальные и полные с.ф. Соберем вместе все множители функций R , считая их аргументом расстояние r . Одновременно введем константы, нормирующие эти функции условием

$$\int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = 1. \quad (56)$$

Эти константы можно найти, воспользовавшись интегралом 2.19.23.6. справочника [30]:

$$R_{nl}(r) = c_{nl} \left(\frac{2Z}{n} r \right)^l \exp \left(-\frac{Z}{n} r \right) F \left(-n + l + 1, 2l + 2, \frac{2Z}{n} r \right), \quad c_{nl} = \frac{2Z^{3/2}}{n^2(2l+2)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}. \quad (57)$$

Приведем первые функции (при $n = 1$ и 2) в безразмерной форме:

$$R_{10}(r) = 2Z^{3/2} e^{-Zr}, \quad R_{20}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/2} \left(-\frac{Zr}{2} \right), \quad R_{21}(r) = \frac{Z^{5/2}}{2\sqrt{6}} r e^{-Zr/2}. \quad (58)$$

Представление об их поведении, а также о распределении плотности вероятности дает рис. 6.

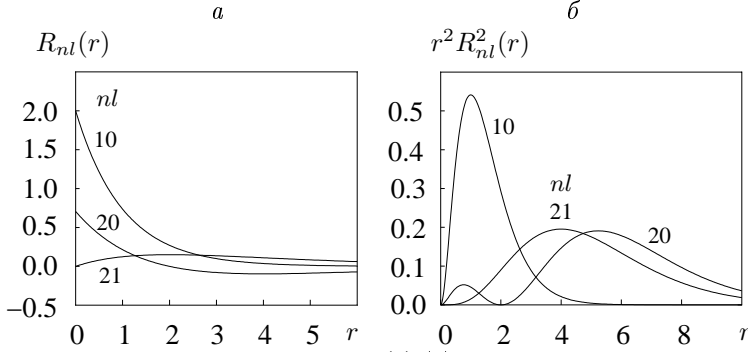


Рис. 6. Радиальные функции $R_{nl}(r)$ (а) и распределения вероятностей по расстоянию $r^2 R_{nl}^2(r)$ (б) при $n = 0, 1, Z = 1$.

Полные с.ф. согласно формуле (6) представляются произведением

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (59)$$

Приведем их для первых двух уровней энергии, не указывая для краткости аргументы (r, θ, ϕ) :

$$\psi_{100} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}, \quad \psi_{200} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} \left(1 - \frac{Zr}{2} \right), \quad (60)$$

$$\psi_{210} = \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} e^{-Zr/2} r \cos \theta, \quad \psi_{21\pm 1} = \frac{Z^{5/2}}{8\sqrt{\pi}} e^{-Zr/2} r \sin \theta e^{\pm i\phi}. \quad (61)$$

Число n , определяющее уровень энергии, называется *главным квантовым числом*, l (напомним, что $l(l+1)\hbar^2$ — квадрат углового момента) — *азимутальным квантовым числом* (по историческим причинам), наконец, число m , которое характеризует проекцию углового момента $m\hbar$ и от которого зависит полная с.ф., но не зависит радиальная, называют *магнитным квантовым числом* (поскольку в магнитном поле уровни расщепляются по этому числу).

Система с.ф. дискретного спектра не полная, так как имеется и континуум энергий.

6. Непрерывный спектр энергий. Положительные значения энергии образуют непрерывный спектр. Положим $E = \frac{Z^2}{2} \alpha^2$ и используем прежние формулы (31) и (32). Тогда

$$n = \frac{Z}{\sqrt{-Z^2 \alpha^2}} = \frac{1}{i\alpha} = -\frac{i}{\alpha}, \quad \rho = \frac{2Z}{-i/\alpha} r = 2iZ\alpha r. \quad (62)$$

Решение можно записать в том же виде, что и (57), с очевидными заменами:

$$R_{\alpha l}(r) = c_{\alpha l} (2Z\alpha r)^l e^{-iZ\alpha r} F \left(l + 1 + \frac{i}{\alpha}, 2l + 2, 2iZ\alpha r \right). \quad (63)$$

Согласно соотношению (49), которое справедливо и при комплексных параметрах по принципу аналитического продолжения, радиальную функцию можно представить и так:

$$R_{\alpha l}(r) = c_{\alpha l} (2Z\alpha r)^l e^{iZ\alpha r} F \left(l + 1 - \frac{i}{\alpha}, 2l + 2, -2iZ\alpha r \right). \quad (64)$$

Два написанных комплексно сопряженных представления показывают, что эта функция вещественна.

При помощи асимптотического представления ВГФ (51), справедливого по принципу аналитического продолжения и для комплексных параметров, можно получить асимптотику на больших расстояниях и с.ф. непрерывного спектра. При этом, однако, следует взять асимптотику не только с аргументом $iZ\alpha r$, но и сопряженную с ней, так как в (51) слагаемое с вещественным отрицательным аргументом было опущено ввиду его малости, чего нельзя делать с мнимыми аргументами. Для сокращения выкладки найдем сначала только одно слагаемое R_+ :

$$\begin{aligned} R_+ &\sim c_{\alpha l} (2Z\alpha r)^l e^{-iZ\alpha r} \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1+i/\alpha)} \frac{e^{2iZ\alpha r}}{(2iZ\alpha r)^{l+1-i/\alpha}} = \frac{c_{\alpha l} (2l+1)!}{2iZ\alpha r} \frac{e^{iZ\alpha r}}{\Gamma(l+1+i/\alpha) i^{l-i/\alpha} (2Z\alpha r)^{-i/\alpha}} = \\ &= \frac{c_{\alpha l} (2l+1)!}{Z\alpha r |\Gamma(l+1+i/\alpha)|} \frac{1}{2i} \exp\left(iZ\alpha r - \frac{\pi}{2}i\left(l - \frac{i}{\alpha}\right) + \frac{i}{\alpha} \ln(2Z\alpha r) - i \arg(\Gamma(l+1+i/\alpha))\right). \end{aligned} \quad (65)$$

Сложив это слагаемое с сопряженным ему, получим требуемую асимптотику:

$$R_{\alpha l}(r) \sim \frac{c_{\alpha l} (2l+1)! e^{-\pi/(2\alpha)}}{Z\alpha r |\Gamma(l+1+i/\alpha)|} \sin\left(Z\alpha r - \frac{\pi}{2}l + \frac{1}{\alpha} \ln(2Z\alpha r) - \arg\left(\Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\alpha}\right)\right)\right). \quad (66)$$

Если нормировать с.ф. условием

$$\int_0^{\infty} R_{\alpha l}^*(r) R_{\alpha' l}(r) r^2 dr = \delta(\alpha' - \alpha), \quad (67)$$

то получится значение нормировочного коэффициента

$$c_{\alpha l} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha}{Z^{3/2}} \frac{e^{\pi/(2\alpha)}}{(2l+1)!} \left| \Gamma\left(l+1 + \frac{i}{\alpha}\right) \right|. \quad (68)$$

Действительно, при вычислении интеграла от произведения синусов следует учитывать лишь первые слагаемые в их аргументах, так как только они приводят к расходимости интеграла. Поэтому достаточно вычислить

$$\int_0^{\infty} \sin(Z\alpha r) \sin(Z\alpha' r) dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [\cos(Z(\alpha' - \alpha)r) - \cos(Z(\alpha' + \alpha)r)] dr = \frac{\pi}{2} [\delta(Z(\alpha' - \alpha)) - \delta(Z(\alpha' + \alpha))]. \quad (69)$$

Как всегда, дельта-функция от суммы аргументов отбрасывается.

Если взаимодействуют два заряда одного знака, то они отталкиваются, их энергия положительна и спектр ее только непрерывный.

§ 5. Атом водорода и водородоподобные ионы

1. Уравнение Шредингера и разделение переменных. Гамильтониан водородоподобного иона массой M с зарядом ядра Z и одним электроном записывается как сумма кинетических энергий двух частиц и потенциальной энергии их взаимодействия:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (70)$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — радиус-векторы, сопоставляемые иону и электрону (по их составляющим берутся производные в операторах Лапласа), а $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ — расстояние между частицами.

Поскольку гамильтониан распадается на сумму операторов по разным координатам, в уравнении Шредингера

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{\text{полн}} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (71)$$

можно разделить переменные. Вместо векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 введем их линейные комбинации:

$$\mathbf{R} = \frac{M\mathbf{r}_1 + m_e\mathbf{r}_2}{M + m_e}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (72)$$

Первая из этих комбинаций — радиус-вектор центра масс, а вторая — радиус-вектор относительного движения электрона около иона.

При линейной замене переменных производные легко пересчитываются, и оператор превращается в

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(M + m_e)} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (73)$$

Теперь ищем решение в виде произведения

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}). \quad (74)$$

Подставив функцию $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в таком виде в (71) и разделив на нее, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \frac{\Delta_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} - \frac{\hbar^2}{2m'} \frac{\Delta_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} - \frac{Ze^2}{r} = E_{\text{полн}}. \quad (75)$$

Здесь приведенная масса

$$m' = \frac{Mm_e}{M+m_e} = \frac{m_e}{1+m_e/M}. \quad (76)$$

Так как масса протона в 1843 раза больше массы электрона, а массы других ионов еще больше, то приведенная масса мало отличается от массы электрона. Различие проявляется в третьем знаке. Имея это в виду, мы не будем менять обозначение, т. е. и приведенную массу обозначаем m_e .

Как видно из (75), переменные \mathbf{R} и \mathbf{r} разделились, так что можно положить

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \Delta_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{R}) = E_{\text{цм}}\Psi(\mathbf{R}), \quad (77)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m'} \Delta_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{r}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (78)$$

причем $E_{\text{полн}} = E_{\text{цм}} + E$. Уравнение (77) описывает свободное движение центра масс, а уравнение (78) — движение электрона относительно иона. Полная энергия складывается из кинетической энергии центра масс и энергии относительного движения. Такой же вывод делается в классической механике.

Решения обоих уравнений мы уже знаем. Движение центра масс описывается плоской или сферической волной, а относительное — волновыми функциями, найденными в предыдущем параграфе.

2. Спектр водородоподобных ионов. Дискретные уровни энергии относительного движения определяются главным квантовым числом

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z^2}{\hbar^2 2n^2}. \quad (79)$$

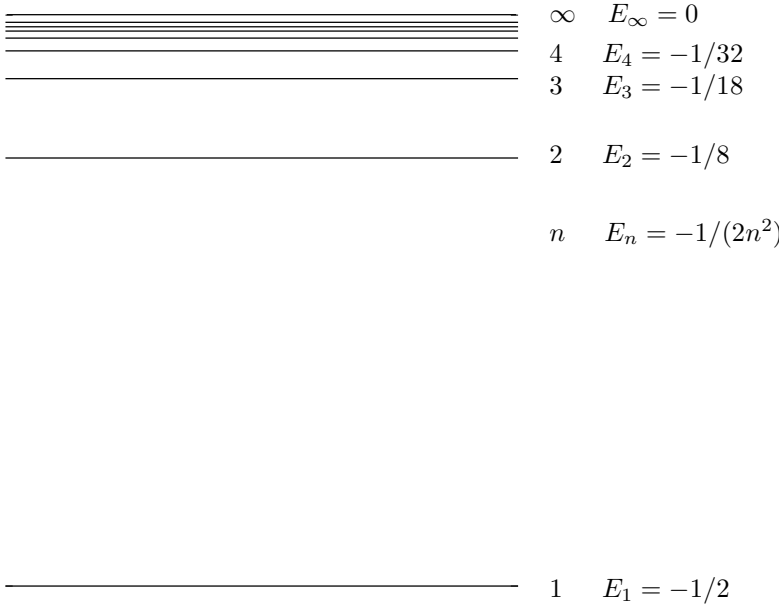


Рис. 7. Схема уровней атома водорода.

Для водорода надо положить $Z = 1$. Энергия первого уровня атома водорода $E_1 = -m_e e^4 / 2\hbar^2$ равна половине атомной единицы энергии. Энергия ионизации из основного состояния $\chi_1 = -E_1$ обычно приводится в электрон-вольтах: 13.6 эВ. Ей соответствуют частота $\nu_1 = 3.29 \cdot 10^{15}$ Гц и длина волны $\lambda_1 = 911.7 \text{ \AA}$.

Если первый уровень лежит ниже нулевой энергии на половину атомной единицы, то второй — на 1/8 и, следовательно, он в три раза ближе к бесконечному, лежащему на границе дискретного спектра и континуума, чем к первому уровню. Эта особенность схемы уровней атома водорода проявляется в различных явлениях

физики и астрофизики. Все остальные уровни расположены еще ближе к континууму, что демонстрируется на рис. 7.

Частоты переходов определяются разностями энергий верхнего и нижнего уровней:

$$\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h} = Z^2 \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{i^2} \right). \quad (80)$$

В частности, основная резонансная линия (переход со второго уровня на первый) L_α имеет частоту, равную $3/4$ частоты ионизации, и длину волны, равную $4/3$ длины волны ионизации: $\nu_{21} = 2.47 \cdot 10^{15}$ Гц, $\lambda_{21} = 1216 \text{ \AA}$. Вообще длина волны перехода $i \rightarrow k$ (формула Бальмера)

$$\frac{1}{\lambda_{ik}} = Z^2 R_R \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{i^2} \right), \quad (81)$$

где размерный коэффициент R_R — так называемая постоянная Ридберга:

$$R_R = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c}. \quad (82)$$

Численное значение этой постоянной зависит от того, какая масса берется в качестве m_e . Если это просто масса электрона, что соответствует бесконечно тяжелому центру, то $R_\infty = 109737 \text{ см}^{-1}$. Для атома водорода, в ядре которого находится протон, $R_H = 109678 \text{ см}^{-1}$. Наибольшая длина волны излучения, способного ионизовать атом водорода, $\lambda_1 = 1/R_H = 912 \text{ \AA}$.

Спектр (линии переходов) атома водорода распадается на серии, состоящие из линий с общим нижним уровнем, номер которого совпадает с номером серии. Первая серия, образующаяся, когда переходы происходят на основной (первый) уровень, называется лаймановской. Ее линии обозначаются $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma$ и т.д. Следующая серия — бальмеровская — возникает при переходах на второй уровень. Затем идут пашеновская, бреккетовская, пфундовская. Соответствующие обозначения первых линий этих серий $H_\alpha, P_\alpha, Br_\alpha, Pf_\alpha$. Другие серии не имеют названий. Линии каждой серии сгущаются к некоторой частоте (длине волны), соответствующей бесконечному номеру верхнего уровня $k = \infty$ и, тем самым, частоте ионизации. Это место в спектре называется головой, или пределом серии (лаймановский, бальмеровский и т.д. пределы).

Первые две серии отделены друг от друга и от других серий. Все остальные перекрываются. Действительно, чтобы серии не перекрывались, необходимо, чтобы первая линия предыдущей серии имела частоту, большую, чем частота ионизации следующей. Обозначив номер отделенной серии k , имеем неравенство

$$1/(k+1)^2 < 1/k^2 - 1/(k+1)^2, \quad k^2 - 2k - 1 < 0. \quad (83)$$

Для натуральных чисел неравенство выполняется только при $k = 1$ и 2 . Чем больше номер серии, тем запутанней расположение ее линий относительно линий других (соседних) серий. Линии с высокими номерами серий трудно отождествить без точного измерения их длин волн.

Заметим, что четные линии четных серий иона гелия почти (с точностью до приведенной массы) совпадают с линиями водорода серий с номерами, равными половине гелиевых. В частности, серия Пиккеринга налагается на бальмеровскую, но имеет промежуточные линии (нечетные). По этой серии, наблюдающейся в спектрах горячих звезд (классов O и Вольфа—Райе), был открыт гелий (звезда ζ Кормы).

3. Состояния. Они описываются найденными в предыдущем параграфе волновыми функциями $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$. Определенному главному квантовому числу, т.е. определенной энергии уровня, отвечает, вообще говоря, не одна с.ф. Так как $l \leq n - 1$, то при заданном n число l может принимать n значений: $l = 0, 1, \dots, n - 1$. Кроме того, при каждом l число m имеет возможность пробегать $2l + 1$ значение: $m = -l, \dots, l$. Всего при закрепленном n возможно n^2 состояний с различными квадратами и проекциями момента. Только основному уровню с $n = 1$ отвечает одна с.ф. Все остальные уровни энергии по теории Шредингера вырождены с кратностью вырождения n^2 .

Заметим сразу, что этот вывод неточен. Нерелятивистская теория Шредингера не учитывает наличия у электрона спина, который создает две дополнительные проекции, так что полное число подуровней уровня энергии с главным квантовым числом n с учетом спина равно $2n^2$. Этот факт лежит в основе таблицы элементов Менделеева. Действительно, в первом ряду (периоде) таблицы находится 2 элемента (водород и гелий), во втором — 8 (литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор и неон), в третьем — 18, в четвертом — 32, в пятом должно было бы быть 50. Столько электронов может поместиться в соответствующих электронных оболочках. Начиная с четвертого ряда, часть элементов с близкими химическими свойствами, у которых заполняются внутренние оболочки, а внешние одинаковы, выделяется под общим названием и помещается в одну клеточку. В четвертом периоде это лантаноиды, или редкие земли, в пятом — актиноиды. Не все элементы последнего, пятого

периода существуют в природе. Некоторые из них получены искусственно. Элементы с большими номерами, как правило, радиоактивны, а с номерами больше 120–130 вообще невозможны (их ядра нестабильны).

Состояниям водородоподобных ионов присвоены спектроскопические обозначения по схеме $n^{\prime}l^{\prime}$ [12]. Впереди ставится главное квантовое число, за ним — азимутальное, но оно изображается не в виде числа, а буквой по правилу

l	0	1	2	3	4	5	6	7
	S	P	D	F	G	H	I	K

Следующие буквы идут по алфавиту. Например, состояние с $n = 3$ и $l = 2$ изображается $3D$. Значения числа m не указываются.

Основное состояние атома водорода имеет простую с.ф. $\psi_{100} = e^{-r}/\sqrt{\pi}$. Соответствующая плотность вероятности найти электрон на расстоянии r от ядра равна $4r^2e^{-2r}$. Ее максимум достигается при $r_{\max} = 1$ (в атомных единицах), т. е. на расстоянии, равном радиусу первой боровской орбиты.

Глава VI. Полуклассическая теория излучения

Для интерпретации спектров квантовомеханических систем (атомов, ионов, молекул, молекулярных ионов и радикалов) необходимо кроме их энергетических уровней и, следовательно, частот (или длин волн) переходов между этими уровнями необходимо иметь еще и величины, характеризующие интенсивности и профили линий, образующихся при таких переходах.

В этой главе будут получены выражения для часто используемых величин: коэффициентов переходов и ширин уровней квантовомеханических систем. При этом будет применен метод их получения, называемый полуклассическим. Он заключается в том, что для рассматриваемой величины берется классическое выражение и в него подставляются квантовые переменные.

§ 1. Эйнштейновские коэффициенты вероятностей переходов

1. Определения. Рассмотрим некоторую квантовомеханическую систему. Это может быть атом, ион, молекула, радикал или молекулярный ион. Для определенности будем говорить, что это атом.

Считаем, что нам известны уровни энергии E_i и соответствующие с.ф. Пусть нас интересуют переходы между верхним уровнем с номером i и нижним уровнем k . Обозначим концентрации атомов, находящихся в состояниях с энергиями E_i и E_k , $E_i > E_k$, через n_i и n_k . Уровни могут быть вырождены. Кратности вырождения называются статистическими весами уровней и обозначаются g_i и g_k . Наконец, атомы могут быть погружены в поле излучения. Пусть плотность излучения (лучистой энергии) на частоте перехода $\nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$ равна ρ_{ik} .

Определяются три коэффициента, характеризующие три типа переходов $i \leftrightarrow k$ [33].

Во-первых, переходы с верхнего уровня на нижний могут происходить самопроизвольно (спонтанно). При этом излучается фотон с частотой ν_{ik} .

Во-вторых, такие же переходы возможны под действием внешнего излучения. Дело в том, что для фотонов выполняется принцип вынужденных переходов: если уже имеются такие фотоны, какие может излучить квантовая система, то вероятность излучения именно таких фотонов оказывается больше, чем при их отсутствии (подробнее об этом будет сказано в дальнейшем).

Третий тип переходов — поглощение, когда фотон вызывает переход с нижнего уровня на верхний, при этом сам фотон исчезает — поглощается атомом.

Определим число переходов каждого типа в единице объема в единицу времени: спонтанных (самопроизвольных) $n_i A_{ik}$, вынужденных (индуцированных) $n_i B_{ik} \rho_{ik}$ и поглощений $n_k B_{ki} \rho_{ik}$. Коэффициенты A_{ik} , B_{ik} и B_{ki} называются коэффициентами Эйнштейна соответственно спонтанных, вынужденных и поглощательных переходов. Величины A_{ik} и произведения $B_{ik} \rho_{ik}$ и $B_{ki} \rho_{ik}$ имеют размерность обратного времени (частоты).

2. Соотношения между коэффициентами. Три коэффициента Эйнштейна не являются независимыми. Между ними имеются два соотношения.

Вывести указанные соотношения проще всего, предположив выполнение термодинамического равновесия (ТДР). (Заметим, что сам А. Эйнштейн получал эти соотношения другим путем и использовал их для вывода формулы Планка.) Поскольку коэффициенты характеризуют атомы и зависят только от величин, определяемых атомными данными (общезначимыми постоянными и константами, относящимися к конкретному атому), полученные таким способом соотношения будут общими.

При ТДР выполняются формула Больцмана, определяющая распределение равновесных концентраций атомов по состояниям с заданными энергиями:

$$\frac{n_k}{n_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{-(E_k - E_i)/(k_B T)} = \frac{g_k}{g_i} e^{h\nu_{ik}/(k_B T)}, \quad (1)$$

и формула Планка, определяющая спектр равновесного поля излучения, плотность которого

$$\rho_{ik} = \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{ik}/(k_B T)} - 1}. \quad (2)$$

Здесь $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/(с К)$ — постоянная Больцмана, а T — общая для вещества и поля излучения температура.

Кроме того, ТДР отличается от всех других состояний тем, что хотя при его выполнении процессы происходят, однако в целом ничего не меняется, так как каждому процессу отвечает обратный и числа прямых и обратных переходов в точности равны. Это называется детальным балансом. По отношению к отдельным процессам детальный баланс (детальное равновесие) может осуществляться и без строгого ТДР, однако при ТДР такой баланс верен для всех процессов.

Согласно условию детального баланса

$$n_i (A_{ik} + B_{ik} \rho_{ik}) = n_k B_{ki} \rho_{ik}. \quad (3)$$

Подставив формулы (1) и (2) в соотношение (3) и умножив на знаменатель второй дроби формулы Планка, получим

$$A_{ik} [e^{h\nu_{ik}/(k_B T)} - 1] + B_{ik} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} = \frac{g_k}{g_i} e^{h\nu_{ik}/(k_B T)} B_{ik} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3}, \quad (4)$$

а приравняв слагаемые с содержащей температуру экспонентой и без нее, найдем два упомянутых соотношения

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu_{ik}^3}{c^3} B_{ik}, \quad g_i B_{ik} = g_k B_{ki}. \quad (5)$$

3. О вынужденном излучении. Это излучение обладает некоторыми особенностями, о которых здесь уместно упомянуть.

Дело в том, что спонтанное излучение атома происходит с некоторым, как правило, достаточно гладким распределением по направлениям, но совокупность неориентированных атомов в среднем излучает во все стороны с равной вероятностью, так что излучение достаточно большого числа атомов оказывается изотропным. Не так обстоит дело с вынужденным излучением. Если вблизи возбужденного атома находится фотон с определенной частотой, близкой к частоте перехода, а также с определенными направлением и поляризацией, то атомом вынужденно излучается фотон, тождественный уже существующему.

Пусть пучок излучения с частотой ν_{ik} проходит через слой атомов, частота перехода которых совпадает с этой частотой. Некоторые атомы находятся в состоянии i , другие — в состоянии k . Часть фотонов из пучка, пропорциональная $n_k B_{ki} \rho_{ik} ds$, где ds — пройденный фотонами путь в слое, будет поглощена и переведет атомы в возбужденное состояние. Другая часть пройдет беспрепятственно. Напротив, часть возбужденных атомов перейдет в нижнее состояние. Спонтанное излучение будет направлено во все стороны, а вынужденное, количество которого пропорционально $n_i B_{ik} \rho_{ik} ds$, — в сторону распространения пучка, так что оно присоединится к пучку. В результате число фотонов изменится на величину, пропорциональную $n_k B_{ki} \rho_{ik} ds - n_i B_{ik} \rho_{ik} ds = n_k B_{ki} \rho_{ik} ds \left(1 - \frac{g_k n_i}{g_i n_k}\right)$. В состоянии ЛТР, точнее при выполнении формулы Больцмана, выражение в скобках оказывается равным $1 - e^{-h\nu_{ik}/(k_B T)}$, так что оно меньше 1 и число фотонов в пучке при прохождении через слой атомов уменьшается. Однако при определенных условиях это выражение может стать равным нулю или даже отрицательным. В последнем случае пучок, пройдя слой атомов, становится более мощным. Этот эффект называется мазерным (если частота ν_{ik} попадает в радиодиапазон) или лазерным (если частота оптическая). По-английски Maser — Microwave Amplifier by Stimulated Emission Radiation, Laser — Light Amplifier ...

Эффект усиления интенсивности излучения в результате прохождения через слой возбужденных атомов был предсказан теоретически еще в тридцатые годы двадцатого столетия примерно таким же рассуждением, что и приведенное выше. Однако только в пятидесятых годах он был воплощен в жизнь, за что Н. Г. Басову, А. М. Похорову и Ч. Таунсу была присуждена Нобелевская премия по физике. Трудность реализации усиления, преодоленная этими физиками, заключалась в необходимости создании условий инверсной населенности уровней, когда указанное выражение оказывается отрицательным. Процесс создания перенаселенности возбужденного уровня называется накачкой. Сейчас лазерные усилители широко используются в науке, технике и в быту.

Возможны различные механизмы накачки. Некоторые из них осуществляются в космических объектах, например, в межзвездной среде, в атмосферах звезд, в туманностях. Благодаря этому становятся доступными наблюдениям первоначально довольно слабые линии, причем они обладают необычными свойствами. Их яркостная температура, характеризующая интенсивность, велика, а ширина линии, напротив, мала, так как усиливаются в основном центральные части линии. По такому несоответствию и устанавливают наличие мазерного эффекта.

§ 2. Формула для коэффициента A_{ik}

С точки зрения квантовой механики спонтанное излучение невозможно, так как состояния с определенной энергией стационарны и в них система может находиться бесконечно долго. Возможность спонтанного излучения появляется, когда в теории допускаются рождение и уничтожение фотонов (а также и других частиц). Эта теория называется квантовой электродинамикой и выходит за рамки обычного курса квантовой механики.

Напротив, вынужденное излучение можно описать как эффект взаимодействия атома с внешним излучением. Однако для этого необходимо изложить нестационарную теорию возмущений. Здесь дается более простой, хотя и нестрогий, полуклассический метод вывода выражения для коэффициента спонтанного перехода. Для определенности опять говорим об атоме.

Моделируем атом совокупностью гармонических осцилляторов с собственными частотами, совпадающими с частотами переходов этого атома. Исходим из классической формулы Лармора для мощности излучения заряда, движущегося с ускорением [21]:

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} |\ddot{\mathbf{r}}|^2. \quad (6)$$

Черта сверху означает усреднение по времени. Для гармонического осциллятора с собственной частотой ω_0 формула переписывается так:

$$I = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega_0^4 \overline{\mathbf{r}^2}. \quad (7)$$

Энергия, излучаемая в единицу времени совокупностью n одинаковых осцилляторов, равна nI .

Переходим к квантовомеханическим величинам. Ясно, что частоту ω_0 надо заменить на круговую частоту перехода $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$. Энергия, излучаемая атомами в единице объема в единицу времени при переходах с возбужденного состояния i в состояние k , согласно определению предыдущего параграфа равна $n_i I_{ik} = \hbar\omega_{ik}n_i A_{ik}$, так что

$$A_{ik} = \frac{I_{ik}}{\hbar\omega_{ik}}. \quad (8)$$

Самый тонкий момент полуклассического метода — это вопрос, чем заменить среднее $\overline{\mathbf{r}^2}$. Естественной величиной такого рода, которая возникает в квантовой механике, является матричный элемент

$$\mathbf{r}_{ik} = (\psi_i, \mathbf{r}\psi_k) = \int \psi_i^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\psi_k(\mathbf{r})d^3r, \quad (9)$$

где ψ_i и ψ_k — с.ф. верхнего и нижнего состояний. Однако если просто заменить $\overline{\mathbf{r}^2}$ на $|\mathbf{r}_{ik}|^2$, то вычисляемые интенсивности линий окажутся ровно в два раза меньше, чем реальные. Поэтому необходимо сделать замену

$$\overline{\mathbf{r}^2} \rightarrow 2|\mathbf{r}_{ik}|^2, \quad |\mathbf{r}_{ik}|^2 = |x_{ik}|^2 + |y_{ik}|^2 + |z_{ik}|^2. \quad (10)$$

В результате получается окончательная формула

$$A_{ik} = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\omega_{ik}^3}{\hbar} |\mathbf{r}_{ik}|^2. \quad (11)$$

Если перейти к обычным частотам, то

$$A_{ik} = \frac{64\pi^4}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\nu_{ik}^3}{\hbar} |\mathbf{r}_{ik}|^2. \quad (12)$$

Хотя в приведенном выводе есть момент неопределенности, связанный с введением множителя 2, простота и прозрачность этого вывода оправдывают его изложение.

Заметим, что формула Лармора дает мощность излучения в дипольном приближении. Поэтому и формула (11) верна в этом приближении. Можно получить формулы более высокого порядка (магнитное дипольное, квадрупольное и т. д. приближения), но на этом мы не останавливаемся.

§ 3. Излучение осциллятора

1. Правила отбора. В этом параграфе применим общую формулу (11) к излучению неатомной системы — гармонического осциллятора, поскольку нам известны его с.ф. Осциллятор одномерный, поэтому в формуле (11) остается только матричный элемент координаты x .

Выражение для матричного элемента безразмерной координаты ξ

$$\xi_{ik} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i(\xi)\xi\psi_k(\xi)d\xi \quad (13)$$

не требует сопряжения, так как все с.ф. осциллятора вещественны. Для вычисления интеграла вспомним формулу, связывающую произведение ξ на с.ф. с двумя соседними с.ф.:

$$\xi\psi_k(\xi) = \frac{\sqrt{k}\psi_{k-1}(\xi) + \sqrt{k+1}\psi_{k+1}(\xi)}{\sqrt{2}}. \quad (14)$$

С ее помощью находим

$$\xi_{ik} = \sqrt{\frac{k}{2}}(\psi_i, \psi_{k-1}) + \sqrt{\frac{k+1}{2}}(\psi_i, \psi_{k+1}) = \sqrt{\frac{k}{2}}\delta_{ik-1} + \sqrt{\frac{k+1}{2}}\delta_{ik+1}. \quad (15)$$

Здесь использована ортогональность с.ф.

Матричный элемент (15) отличен от нуля, только если $i = k - 1$ или $i = k + 1$. Таким образом, переходы возможны лишь на соседние уровни. Поэтому $\omega_{ik} = \omega_0$, т. е. частота перехода равна собственной частоте осциллятора. Это требование называется правилом отбора.

2. Коэффициенты перехода. Теперь можно вычислить коэффициенты перехода. Найдем $A_{n\ n-1}$. Матричный элемент безразмерной координаты $\xi_{n\ n-1} = \sqrt{n/2}$, а матричный элемент абсциссы

$$x_{n\ n-1} = \alpha\xi_{n\ n-1} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_0\omega_0}}\sqrt{\frac{n}{2}}. \quad (16)$$

Окончательно

$$A_{n n-1} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m_0 c^3} \omega_0^2 n. \quad (17)$$

Переход с основного уровня $n = 0$ невозможен (вероятность его равна нулю).

Выражение для коэффициента вынужденного перехода тоже получается несложным:

$$B_{n n-1} = \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{\hbar \omega_0 m_0} n. \quad (18)$$

§ 4. Правила отбора для атома водорода

Так как уровни энергии атома водорода вырождены, номерам i и k отвечают тройки чисел n, l, m . Пусть рассматривается переход $n', l', m' \rightarrow n, l, m$. Напишем выражения для матричных элементов.

Поскольку с.ф. для атома водорода получены в сферических координатах

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (19)$$

матричные элементы также будем находить в этих координатах, используя связь с ними декартовых координат:

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta. \quad (20)$$

Вместо зенитного угла θ интегрируем по $\mu = \cos \theta$. У вещественных функций не указываем сопряжения.

Начнем с аппликаты, для которой формула и рассуждение более простые:

$$z_{n'l'm', nlm} = C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_{-1}^1 \mu P_{l'}^{m'}(\mu) P_l^m(\mu) d\mu \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi. \quad (21)$$

Здесь коэффициенты C_{lm} нормируют сферические функции. Одна степень r и множитель μ возникли от выражения z через сферические координаты, две другие степени r происходят от якобиана $r^2 \sin \theta$. Функция $\sin \theta$ ушла под дифференциал $d\mu$.

Рассмотрим внутренний интеграл по ϕ . При целых m и m' экспонента, стоящая под знаком интеграла, — периодическая с периодом 2π , а интеграл по периоду равен нулю. Исключением является случай $m' = m$, который только и нужно рассматривать дальше. Следующий интеграл — по θ . Имеется формула, выражающая произведение $\mu P_l^m(\mu)$ через соседние присоединенные функции Лежандра (здесь и ниже см. [13]):

$$\mu P_l^m(\mu) = \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m(\mu) + \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m(\mu). \quad (22)$$

По свойству ортогональности функций Лежандра интегралы по μ отличны от нуля только при $l' = l \pm 1$.

Матричные элементы для координат x и y удобнее находить не непосредственно для этих координат, а для их линейных комбинаций $x \pm iy$, которые выражаются не через тригонометрические функции азимута, а через экспоненты $x \pm iy = r \sin \theta e^{\pm i\phi}$:

$$(x \pm iy)_{n'l'm', nlm} = C_{l'm'} C_{lm} \int_0^\infty R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_{-1}^1 \sqrt{1-\mu^2} P_{l'}^{m'}(\mu) P_l^m(\mu) d\mu \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'\pm 1)\phi} d\phi. \quad (23)$$

В этих матричных элементах интеграл по ϕ отличен от нуля при $m' = m \pm 1$. Для обоих случаев ($m' = m + 1$ и $m' = m - 1$) имеются формулы, сводящие произведение функций Лежандра на $\sqrt{1-\mu^2}$ к соседним функциям:

$$\sqrt{1-\mu^2} P_l^m(\mu) = \frac{P_{l-1}^{m+1}(\mu) - P_{l+1}^{m+1}(\mu)}{2l+1} = \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{2l+1} P_{l+1}^{m-1}(\mu) - \frac{(l+m-1)(l+m)}{2l+1} P_{l-1}^{m-1}(\mu). \quad (24)$$

Из приведенных формул и ортогональности функций Лежандра следует, что условия отличия интегралов по μ от нуля те же, что и в случае аппликаты: $l' = l \pm 1$. В каждом случае одна комплексная линейная комбинация отлична от нуля, а вторая равна нулю. Из этого можно найти матричные элементы — отдельно x и y , причем первые вещественны, а вторые чисто мнимые.

Радиальные интегралы для всех координат одни и те же и не равны нулю, так что разность $n' - n$ может быть любой. Итак, правила отбора для атома водорода гласят: переходы возможны, только если выполняются условия

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m, m \pm 1. \quad (25)$$

Похожие правила отбора справедливы и для других систем.

Обстоятельство, что квантовые числа при переходах отличаются на единицу, объясняется тем, что излучается фотон, спин которого равен единице.

§ 5. Переход $2 \rightarrow 1$ атома водорода

В этом параграфе вычислим коэффициент спонтанного перехода с первого возбужденного уровня атома водорода на основной, при котором образуется линия L_{α} . Основной уровень по теории Шредингера не вырожден, в то время как первый имеет 4 подуровня. Соответственно следует рассмотреть 4 перехода и 4 коэффициента: $A_{200,100}$, $A_{210,100}$, $A_{21\pm 1,100}$. Сразу заметим, что согласно правилам отбора коэффициент $A_{200,100} = 0$, так что требуется вычислить 3 коэффициента.

Исходим из общей формулы (11). В нее надо подставить частоту перехода $\omega_{21} = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \frac{3}{4}$. Для упрощения расчета перейдем к атомной системе единиц. В ней $\omega_{21} = 3/8$. Определим матричные элементы.

Вычислим отдельно радиальный и угловые интегралы. Радиальный интеграл один:

$$\int_0^{\infty} R_{21}(r)R_{10}(r)r^3 dr = \int_0^{\infty} \frac{r e^{-r/2}}{2\sqrt{6}} 2e^{-r} r^3 dr = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{2}{3}\right)^5 24 = \frac{2^{15/2}}{3^{9/2}}. \quad (26)$$

Угловых интегралов необходимо вычислить пять. Один для матричного элемента $z_{210,100}$:

$$\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos \theta Y_{10}^*(\theta, \phi) Y_{00}(\theta, \phi) = \int_{-1}^1 \mu d\mu \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \mu \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (27)$$

Для комбинации $x \pm iy$ приходится вычислять соответственно два раза по два интеграла

$$\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin \theta e^{\pm i\phi} Y_{1\pm 1}^*(\theta, \phi) Y_{00}(\theta, \phi) = \int_{-1}^1 \sqrt{1-\mu^2} e^{\pm i\phi} d\mu \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sqrt{1-\mu^2} e^{\mp i\phi} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (28)$$

Здесь верхние и нижние знаки берутся независимо. Для обоих верхних и обоих нижних знаков интегралы отличны от нуля и равны

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \int_{-1}^1 (1-\mu^2) d\mu = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}. \quad (29)$$

При выборе одного верхнего и одного нижнего оба интеграла равны нулю. Как уже говорилось, при выполнении правил отбора матричные элементы операторов x и y отличны от нуля, но первые вещественны, а вторые чисто мнимые. По модулю все они равны $1/\sqrt{6}$. Суммы квадратов угловых интегралов для x и y совпадают с квадратом интеграла для z и равны $1/3$. Так как радиальный интеграл у них общий, то

$$|z_{210,100}|^2 = |x_{21\pm 1,100}|^2 + |y_{21\pm 1,100}|^2 = \frac{2^{15}}{3^9} \frac{1}{3} = \frac{2^{15}}{3^{10}}. \quad (30)$$

Таким образом, три отличных от нуля коэффициента равны между собой. Их общее значение

$$A_{21,10} = A_{210,100} = A_{21\pm 1,100} = \frac{4}{3} \frac{1}{c^3} \left(\frac{3}{8}\right)^3 \frac{2^{15}}{3^{10}} = \left(\frac{2}{3}\right)^8 \frac{1}{c^3}. \quad (31)$$

В атомной системе скорость света $c = 137.036$, так что в этой системе единиц коэффициент $A_{21,10}$ легко вычислить. Для перевода его в систему CGS надо умножить на единицу частоты из таблицы § 3 Главы V. Тогда получится $A_{21,10} = 6.24 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$.

§ 6. Замечания

1. Для многих целей достаточно иметь коэффициенты, усредненные по всем переходам. Например, для перехода $2 \rightarrow 1$ водорода приводится

$$A_{21} = \frac{A_{200,100} + A_{210,100} + A_{211,100} + A_{21-1,100}}{4} = \frac{3}{4} A_{21,10} = 4.68 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}. \quad (32)$$

2. Для водородоподобных ионов с зарядовым числом Z все коэффициенты в Z^4 раз больше. Действительно, энергии и частоты пропорциональны Z^2 , так что ω_{ik}^3 дает множитель Z^6 . Однако матричный элемент пропорционален $1/Z$, как все расстояния в водородоподобных атомах, что объясняется более сильным притяжением электрона ядром с большим зарядом. Квадрат элемента $\propto 1/Z^2$. В итоге и получается Z^4 . Например, для иона He^+ все коэффициенты самопроизвольных переходов в 16 раз больше по сравнению с водородными.

3. Вместо размерных коэффициентов A_{ik} иногда табулируют безразмерные величины, называемые силами осцилляторов. Они определяются формулой

$$\frac{\hbar\omega_{ik}}{c} B_{ki} = \pi c r_e f_{ik}, \quad (33)$$

где $r_e = e^2/(m_0c^2) = 2.818 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона. Название «сила осциллятора» оправдывается тем, что для осциллятора $f_{n, n-1} = n/3$. Тройка в знаменателе соответствует одномерности гармонического осциллятора. Коэффициент

$$A_{ik} = 2 \frac{e^2}{m_0c^3} \omega_{ik}^2 \frac{g_k}{g_i} f_{ik}. \quad (34)$$

Силы осцилляторов удобны еще и тем, что обычно они порядка 1. Например, для перехода $2 \rightarrow 1$ в атоме водорода, коэффициент Эйнштейна для которого был только что вычислен, получается $f_{21} = 2^{13}/3^9 = 0.4162$.

Имеются обширные таблицы эйнштейновских коэффициентов спонтанного излучения или сил осцилляторов для различных атомов и молекул (см., например, [1]).

4. Если коэффициент A_{ik} , определяемый формулой (11), равен нулю, то переход называется запрещенным, а верхний уровень — метастабильным. Это не значит, что такой переход вообще невозможен. По формуле (11) указанный коэффициент вычисляется в дипольном приближении. Равный нулю в таком приближении, он может быть отличен от нуля в других, более высоких приближениях. Однако в этих приближениях величина коэффициентов значительно меньше, чем в дипольном. Например, для двух зеленых линий иона ОIII, наблюдающихся в спектрах планетарных туманностей и первоначально приписывавшихся гипотетическому элементу небулию, N_1 с длиной волны $\lambda_{N_1} = 5007 \text{ \AA}$ и N_2 с длиной волны $\lambda_{N_2} = 4959 \text{ \AA}$ коэффициенты $A_{N_1} = 0.021$ и $A_{N_2} = 0.0071$.

5. Что касается перехода атома водорода $200 \rightarrow 100$, он запрещен во всех приближениях. Только с учетом релятивистских эффектов коэффициент перехода становится отличным от нуля, хотя и весьма малым [6]. Значительно больше вероятность перехода с излучением двух фотонов. Коэффициент такого двухфотонного перехода $A_{20,10} = 8.23 \text{ c}^{-1}$. При этом излучается непрерывный спектр, так как в соответствии с законом сохранения энергии фиксирована только сумма частот излучаемых фотонов $\nu'_{21} + \nu''_{21} = \nu_{21}$. Этот континуум наблюдается в спектрах газовых туманностей [33].

§ 7. Классическая теория затухания излучения

1. Движение невозмущенного осциллятора. Рассматриваем нерелятивистскую заряженную частицу массой m , на которую действует упругая сила, то есть классический гармонический осциллятор. Его движение подчиняется уравнению

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = 0. \quad (35)$$

Здесь ω_0 — собственная частота осциллятора, x — его координата, а точкой отмечается производная по времени. Решение этого простого уравнения можно представить в виде экспоненты с комплексной амплитудой x_0 или в вещественном виде:

$$x = x_0 e^{-i\omega_0 t}, \quad x = A \cos(\omega_0 t - \varphi_0), \quad (36)$$

где A — амплитуда. В первом случае физический смысл придается вещественной части

$$\Re x = x_R^0 \cos(\omega_0 t) + x_I^0 \sin(\omega_0 t). \quad (37)$$

Конечно, обе формы решения равносильны, так как можно положить

$$A = \sqrt{(x_R^0)^2 + (x_I^0)^2} = |x_0|, \quad \varphi_0 = \arctg \frac{x_I^0}{x_R^0}. \quad (38)$$

В дальнейшем используем ту или другую форму, когда это удобно.

2. Излучение осциллятора. Осциллятор, как всякая заряженная частица, движущаяся с ускорением, излучает. Полная (во все направления) мощность его излучения согласно формуле Лармора

$$\mathcal{W}_L = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{x}^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega_0^4 x^2. \quad (39)$$

В среднем за период эта мощность

$$\overline{\mathcal{W}_L} = \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \overline{\ddot{x}^2} = \frac{1}{2} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega_0^4 \overline{x^2} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \omega_0^4 \frac{A^2}{2}. \quad (40)$$

Принимается, что за один период своего движения нерелятивистский осциллятор теряет малую долю своей энергии, то есть его траектория меняется незначительно.

Преобразуем средние потери энергии, воспользовавшись формулой дифференцирования произведения:

$$\overline{\mathcal{W}}_L = \frac{2 e^2}{3 c^3} \overline{\ddot{x}^2} = \frac{2 e^2}{3 c^3} \left(\frac{d(\dot{x}\ddot{x})}{dt} - \dot{x}\ddot{\ddot{x}} \right) = -\frac{2 e^2}{3 c^3} \overline{\dot{x}\ddot{\ddot{x}}}. \quad (41)$$

Среднее значение от полной производной можно принять равным нулю, так как предполагается, что изменением траектории за один период можно пренебречь.

3. Условие применимости. Условие малости потерь на излучение за период можно записать явно в виде

$$\frac{2\pi}{\omega_0} \overline{\mathcal{W}}_L = \frac{2\pi}{\omega_0} \frac{2 e^2}{3 c^3} \omega_0^4 \frac{A^2}{2} \ll \frac{m\omega_0^2}{2} x^2 + \frac{m}{2} \dot{x}^2 = \frac{m\omega_0^2}{2} A^2, \quad \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{mc^3} \omega_0 \ll 1. \quad (42)$$

Это требование накладывает ограничение на собственную частоту осциллятора и соответствующую длину волны:

$$\omega_0 \ll \frac{3}{4\pi} \frac{c}{r_e}, \quad \lambda_0 \gg \frac{4\pi}{3} r_e. \quad (43)$$

Здесь r_e — классический радиус заряда. Например, для электрона $r_e = 2.818 \cdot 10^{-13}$ см и должно выполняться неравенство $\omega_0 \ll 2.54 \cdot 10^{22}$ Гц. Такое значение частоты попадает в область гамма-излучения и соответствует длине волны $\lambda_0 = 1.18 \cdot 10^{-12}$ см = $1.18 \cdot 10^{-4}$ Å.

4. Торможение излучением. За счет излучения частица теряет свою энергию и, следовательно, замедляется. Чтобы учесть ее замедление, предположим, что оно происходит как будто под действием некоторой тормозящей силы F . Эта сила трения или сопротивления на самом деле не существует, энергия идет на излучение, но фиктивная тормозящая сила вводится для удобства рассуждения. Она определяется из условия, что совершаемая ею работа как раз равна потерям энергии осциллятором, то есть

$$\overline{\mathcal{W}}_L = -\overline{F \cdot \dot{x}}. \quad (44)$$

Знак минус поставлен потому, что сила направлена противоположно скорости осциллятора.

Сравнив выражения для средних потерь энергии (41) и (44), положим

$$F = \frac{2 e^2}{3 c^3} \dot{x}\ddot{\ddot{x}}. \quad (45)$$

Эта тормозящая сила гораздо меньше упругой силы, поэтому можно в первом приближении заменить третью производную по времени первой, воспользовавшись уравнением (35):

$$F = -\frac{2 e^2}{3 c^3} \omega_0^2 \dot{x}. \quad (46)$$

Несколько видоизменим выражение для силы торможения. Введем постоянную, имеющую размерность, обратную времени, выражающуюся через классический радиус заряда и называемую постоянной затухания:

$$\gamma = \frac{2 e^2}{3 mc^3} \omega_0^2 = \frac{2}{3} r_e \frac{\omega_0^2}{c}. \quad (47)$$

Через введенную константу сила (46) представится в виде

$$F = -m\gamma\dot{x}. \quad (48)$$

Условие (43) требует, чтобы постоянная затухания подчинялась неравенству

$$\gamma \ll \frac{\omega_0}{2\pi}. \quad (49)$$

Заметим попутно, что выражение для постоянной затухания гармонического осциллятора (47) позволяет переписать короче формулу (17) для коэффициента спонтанного перехода между уровнями квантового осциллятора, а именно, $A_{n n-1} = \gamma n$.

5. Затухание колебаний осциллятора. Теперь учтем влияние найденной тормозящей силы. С ней уравнение движения осциллятора запишется в виде

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = 0, \quad \ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = 0. \quad (50)$$

Решение этого уравнения с постоянными коэффициентами также легко находится. Характеристическое уравнение, получающееся при подстановке искомой функции в виде экспоненты $x = x_* e^{\alpha t}$, имеет вид

$$\alpha^2 + \gamma\alpha + \omega_0^2 = 0. \quad (51)$$

Два его решения

$$\alpha = -\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \omega_0^2}. \quad (52)$$

Ввиду малости постоянной затухания по сравнению с собственной частотой осциллятора, можно принять

$$\alpha = -\frac{\gamma}{2} \pm i\omega_0, \quad (53)$$

так что затухающие решения

$$x = x_1 e^{-(\gamma/2 + i\omega_0)t} + x_2 e^{-(\gamma/2 - i\omega_0)t}. \quad (54)$$

Эти решения можно записать в одном из тех же двух видов, что и незатухающие решения (36):

$$x = x_0 e^{-\gamma t/2} e^{-i\omega_0 t}, \quad x = A e^{-\gamma t/2} \cos(\omega_0 t - \varphi_0). \quad (55)$$

Способ вхождения постоянной γ в решения (55) оправдывает ее название: амплитуда колебаний осциллятора уменьшается в e раз за время $2/\gamma$.

6. Затухание излучения. Затухающий осциллятор создает электромагнитное поле, электрическая напряженность которого в дипольном приближении согласно формуле классической электродинамики

$$\mathbf{E} = \frac{e}{Rc^2} \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \ddot{\mathbf{x}}), \quad (56)$$

где R — расстояние до наблюдателя, единичный вектор в его сторону

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad (57)$$

а $\mathbf{x} = x(0, 0, 1)$ — вектор осциллятора вдоль оси аппликат. Раскрывая двойное векторное произведение, находим

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\gamma t/2 - i\omega_0 t}, \quad (58)$$

где

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{l}, \quad E_0 = -\frac{e}{Rc^2} x_0 \omega_0^2 \sin \theta, \quad \mathbf{l} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, -\cos \theta), \quad (59)$$

Мощность излучения в сторону наблюдателя

$$\mathcal{W} = \frac{c}{4\pi} R^2 |\mathbf{E}(t)|^2 = \mathcal{W}_L(\theta) e^{-\gamma t}, \quad \mathcal{W}_L(\theta) = \frac{c}{4\pi} R^2 |\mathbf{E}_0|^2 = \frac{e^2}{4\pi c^3} \sin^2 \theta \omega_0^4 |x_0|^2, \quad (60)$$

отличается от мощности без учета затухания $\mathcal{W}_L(\theta)$, которая определяется формулой Лармора, на множитель $e^{-\gamma t}$. Таким образом, излучение ослабляется в e раз за время $1/\gamma$, которое согласно (49) существенно больше периода осцилляций $2\pi/\omega_0$. Ослабление в два раза происходит за время $\ln 2/\gamma$, называемое периодом полураспада.

7. Профиль линии затухания. Найдем спектр излучения затухающего осциллятора. Для этого надо найти преобразование Фурье от напряженности (58)

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \int_0^\infty \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt = \mathbf{E}_0 \int_0^\infty e^{i(\omega - \omega_0)t - \gamma t/2} dt = \frac{\mathbf{E}_0}{\gamma/2 - i(\omega - \omega_0)}. \quad (61)$$

Согласно уравнению замкнутости (равенство Парсеваля)

$$\int_0^\infty |\mathbf{E}(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty |\tilde{\mathbf{E}}(\omega)|^2 d\omega \quad (62)$$

или (равенство проверяется непосредственно, справа и слева получается $|\mathbf{E}_0|^2/\gamma$)

$$|\mathbf{E}_0|^2 \int_0^\infty e^{-\gamma t} dt = \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (63)$$

Таким образом, профиль линии излучения, возникающей при создании электромагнитного поля классическим осциллятором определяется формулой

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = 1. \quad (64)$$

Профиль линии (64) называется профилем затухания при излучении. Он по форме совпадает со столкновительным дисперсионным профилем, который поэтому тоже называют профилем затухания, но вследствие столкновений. Оба варианта профилей называются лоренцевскими.

Полуширина линии $\Delta\omega/2$ определяется условием, что на таком расстоянии от центральной частоты интенсивность линии равна половине ее максимальной интенсивности, то есть

$$I(\omega_0 + \Delta\omega/2) = \frac{1}{2} I(\omega_0), \quad \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\Delta\omega/2)^2 + (\gamma/2)^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\gamma/2)^2}, \quad (65)$$

так что ширина линии в частоте $\Delta\omega = \gamma$.

Возможность распространения интеграла по частоте на всю вещественную ось основана на том, что линия достаточно узкая, ее ширина значительно меньше центральной частоты. Если ограничиться промежутком реальных частот $\omega \geq 0$, то отброшенная часть интеграла получилась бы

$$\int_{-\infty}^0 I(\omega) d\omega = \frac{\Delta\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega/2)^2} = \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega/2} \Big|_{-\infty}^0 = \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\Delta\omega}{2\omega_0} \sim \frac{\Delta\omega}{2\pi\omega_0} = \frac{\gamma}{2\pi\omega_0} \ll 1, \quad (66)$$

так что ее включение в интеграл допустимо.

§ 8. Профили и ширины линий атомов

1. Распад возбуждения. Рассмотрим двухуровневую систему, для определенности — атом. Его основной уровень имеет энергию E_1 , возбужденный — $E_2 > E_1$. Концентрации атомов в этих состояниях n_1 и n_2 . Пусть в начальный момент времени $t = 0$ все атомы возбуждены, причем их концентрация n_2^0 . После этого атомы предоставили самим себе, и они начали испускать фотоны и переходить в основное состояние. Концентрация возбужденных атомов $n_2(t)$ будет убывать со временем.

За время dt после момента t согласно определению коэффициента спонтанного перехода в единице объема произойдет $A_{21}n_2(t)dt$ переходов и на столько же убавится число возбужденных атомов. Поэтому справедливо уравнение

$$\frac{dn_2}{dt} = -A_{21}n_2. \quad (67)$$

Уравнение решается методом разделения переменных и решение имеет вид

$$n_2(t) = n_2^0 e^{-A_{21}t}. \quad (68)$$

Уравнение (67) и решение (68) описывают распад состояния. Величина $\ln 2/A_{21}$ называется временем полураспада, так как за такое время количество возбужденных атомов уменьшается вдвое. За немного большее время $1/A_{21}$ концентрация n_2 уменьшается в e раз.

2. Вероятностная трактовка. Решение (68) дает закон изменения числа возбужденных атомов, когда их достаточно много. По отношению к одному атому следует говорить о вероятности распада.

Величина $e^{-A_{21}t}$ равна вероятности того, что за время t атом останется возбужденным. Разность $1 - e^{-A_{21}t}$, напротив, есть вероятность, что возбужденный атом за время t перейдет в основное состояние. Эта разность обладает всеми свойствами интегральной функции распределения: она возрастает с ростом времени, на начальном этапе (при $t = 0$) равна 0, а в конце (при $t = \infty$) обращается в единицу. Соответствующая дифференциальная функция распределения вероятностей перехода есть $A_{21}e^{-A_{21}t}$, так что произведение $A_{21}e^{-A_{21}t}dt$ равно вероятности атому совершить самопроизвольный переход из возбужденного состояния в основное за время от t до $t + dt$. Таким образом, коэффициент A_{21} — это вероятность перехода, рассчитанная на единицу времени.

С полученным распределением можно обращаться, как с обычными функциями распределения. Например, математическое ожидание

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t A_{21} e^{-A_{21}t} dt = \frac{1}{A_{21}} \quad (69)$$

равно среднему времени жизни атома в возбужденном состоянии. Для разрешенных переходов оно порядка $10^{-7} \div 10^{-8}$ с, для запрещенных — гораздо больше.

3. Форма линии. Для получения формы линии излучения еще раз воспользуемся полуклассическим методом. Возьмем классическое выражение для формы линии (64)

$$I(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (70)$$

где ω_0 — собственная частота осциллятора, а γ — постоянная затухания и одновременно ширина линии (47).

Теперь заменим в приведенном выражении классические величины на квантовые. Рассмотрим сначала двухуровневый атом. Ясно, что, моделируя атом осциллятором, как и выше при получении коэффициента перехода, вместо ω_0 надо взять центральную частоту ω_{21} . Постоянную же γ следует заменить на A_{21} , так как обратные величины, как классическая $1/\gamma$, так и квантовая $1/A_{21}$, равны среднему времени излучения. Тогда ясно, что в качестве ширины линии $\Delta\omega$ будет выступать A_{21} .

Так как профиль (70) нормирован на единичный интеграл, можно принять, что произведение $I(\omega)d\omega$ есть вероятность излучения атомом фотона с частотой от ω до $\omega + d\omega$.

В астрофизической литературе вместо круговой частоты ω используется обычная частота $\nu = \omega/(2\pi)$. Перейдем к этой частоте.

Положим $\omega = \omega_0 + 2\pi\xi$, $d\omega = 2\pi d\xi$, где ξ — расстояние от центра линии в частоте ν . Обозначим

$$I(\omega) = I(\omega_0 + 2\pi\xi) = \frac{w(\xi)}{2\pi}, \quad I(\omega)d\omega = w(\xi)d\xi, \quad (71)$$

так что оба произведения равны вероятности излучения фотона с частотой в интервалах $[\omega, \omega + d\omega]$ или $[\xi, \xi + d\xi]$. Вновь введенная функция выразится формулой

$$w(\xi) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \frac{1}{\xi^2 + (\Delta\nu/2)^2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} w(\xi)d\xi = 1, \quad (72)$$

где $\Delta\nu = \Delta\omega/(2\pi)$.

Полученные оценки среднего времени жизни атома в возбужденном состоянии и ширины линии согласуются с принципом неопределенности Гейзенберга. Действительно, из релятивистских соображений следует, что наряду с тремя соотношениями неопределенности для координат и импульсов должно выполняться и четвертое соотношение — между временем и энергией. В двухуровневом атоме нижний уровень — основной и, так как самопроизвольные переходы с него невозможны, его ширина нулевая. Значит, ширина линии и ширина возбужденного уровня (в частотах) совпадают. Совпадает и форма линии с распределением энергии верхнего уровня. Но тогда можно принять, что среднеквадратическое отклонение энергии уровня от среднего, невозмущенного, значения примерно равно среднему времени жизни этого уровня. Следовательно, произведение $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar A_{21} \cdot 1/A_{21} = \hbar$.

4. Профили поглощения. До сих пор функции $I(\omega)$ и $w(\xi)$ рассматривались как плотности вероятности излучения определенных частот в линии. Однако одновременно эти же функции могут трактоваться как профили поглощения. Именно, например, произведение $w(\xi)d\xi$ принимается в качестве вероятности, что фотон с частотой около $\omega_{ik} + \xi$ будет поглощен атомом в линии с переходом с уровня k на уровень i в интервале частот $d\xi$. Такая возможность вытекает из более подробной записи условия детального баланса (3).

Поскольку детальный баланс должен выполняться и в каждой частоте, это условие с расшифровкой частотной принадлежности излучения имеет вид

$$n_i[A_{ik} + B_{ik}\rho(\nu)]w(\xi) = n_k B_{ki}w(\xi)\rho(\nu), \quad (73)$$

где функция Планка

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}. \quad (74)$$

После подстановки в это соотношение $\nu = \nu_{ik} + \xi$ и интегрирования по ξ по всей оси с учетом того, что функция Планка плавная, а функция (72), напротив, очень резкая и является приближением дельта-функции (переходит в нее при $\Delta\nu \rightarrow 0$, см. ниже (86)), получится равенство (3).

5. Многоуровневый атом. Реальные атомы имеют много уровней. Рассмотрим сначала (резонансную) линию, возникающую при переходах на основной (1), не уширенный, уровень с некоторого возбужденного уровня i . С этого уровня возможны переходы не только на основной, но и на все нижележащие уровни. Число переходов с такого уровня пропорционально сумме всех коэффициентов перехода вниз: $\gamma_i = \sum_{j=1}^{i-1} A_{ij}$. Эта сумма и равна ширине уровня и одновременно ширине линии.

Сложнее обстоит дело, когда оба уровня i и k возбужденные. Линия тогда называется субординатной. Ниже будет показано, что ширины уровней тогда складываются, так что ширина субординатной линии есть сумма ширин уровней, при переходах между которыми эта линия образуется:

$$\gamma_{ik} = \gamma_i + \gamma_k, \quad \gamma_i = \sum_{j=1}^{i-1} A_{ij}, \quad \gamma_k = \sum_{j=1}^{k-1} A_{kj}. \quad (75)$$

Заменяя ω_0 на ω_{ik} и γ на γ_{ik} , получаем окончательное выражение для формы линии излучения:

$$I_{ik}(\omega) = \frac{\gamma_{ik}}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{ik})^2 + (\gamma_{ik}/2)^2}. \quad (76)$$

Ширина линии в длинах волн получается из ширины линии в частотах умножением на $c/\omega_0^2 = \lambda_0^2/c$, так как $\Delta\omega/\omega_0 = \Delta\lambda/\lambda_0$. Поэтому согласно классической теории ширины всех линий в длинах волн одинаковы и равны

$$\Delta\lambda = \frac{2}{3} \frac{e^2}{m_0 c^2} = \frac{2}{3} r_e, \quad \Delta\lambda = \frac{4\pi}{3} r_e, \quad (77)$$

т. е. выражаются одинаковым образом через классический радиус электрона. Ширина в обычных длинах волн в 2π раз больше. По квантовомеханической теории ширины линий различаются. При ширине линии в частотах γ_{ik} в обычных длинах волн

$$\Delta\lambda = 2\pi \frac{\lambda_{ik}^2}{c} \gamma_{ik}. \quad (78)$$

Оценим эту ширину, например, для линии L_α . Ее длина волны 1216 \AA , а коэффициент перехода $A_{21} \approx 4.68 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, так что $\Delta\lambda = 1.45 \cdot 10^{-11} \text{ см} = 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. В оптической области длины волн больше по крайней мере втрое, так что ширины бальмеровских линий примерно в десять раз больше, однако все равно они порядка 0.01 \AA . Это очень маленькие значения. Реально наблюдаются гораздо более широкие линии. Уширение наблюдаемых линий определяется как движением атомов (эффектом Доплера), так и рассеянием фотонов. Уже доплеровская ширина, равная $\lambda_{ik} \bar{v}/c$, где \bar{v} — средняя тепловая скорость (см. ниже), при скоростях в несколько км/с в оптической области имеет порядок десятых долей \AA . Перенос же излучения может расширить сильную линию до десятков, а макроскопические движения — до сотен \AA .

6. Наложение механизмов расширения. В этом пункте рассмотрим, во-первых, формирование профиля и ширины субординатной линии, а во-вторых, воздействие на профиль линии движения атомов.

1) Расширение субординатной линии. Строго говоря, лоренцевский профиль выведен для классического осциллятора, затухание которого происходит из-за его излучения и тем самым потери энергии. В квантовой механике и квантовой электродинамике показывается, что форма профиля получается в классической теории правильной, а ширина определяется коэффициентом спонтанного перехода. При этом в обоих случаях нижний уровень считается бесконечно узким. Для вывода профиля субординатных линий необходимо провести дополнительное рассуждение.

Рассматриваем переходы между двумя уровнями атома i и $k < i$. Оба уровня расширены и профили этого расширения описываются, соответственно, функциями $w_i(\xi)$ и $w_k(\xi)$, где ξ — расстояние по частоте от уровней атома в частотах $\nu_i = E_i/h < 0$ и $\nu_k = E_k/h < 0$. Частота перехода, то есть центральная частота линии, равна $\nu_0 = \nu_i - \nu_k > 0$.

Пусть фотон частотой $\nu = \nu_0 + \xi$, близкой к частоте центра линии ν_0 , падает на атом. Вероятность, что нижний уровень при этом будет находиться в положении со смещением $\xi' = \nu' - \nu_k$ от своего несмещенного состояния ν_k , равна $w_k(\xi')$. Атом, поглотив фотон, будет возбужден и перейдет на верхний уровень. Вероятность, что и верхний уровень попадет в состояние со смещенной энергией $\nu'' = \nu_i + \xi''$, равна $w_i(\xi'')$. Поскольку уровни расположены на расстояниях по частоте, значительно больших указанных смещений, можно считать, что процессы попадания на определенные частоты нижнего и верхнего уровней независимы, так что вероятность совместного события есть просто произведение выписанных вероятностей. Ясно также, что должен выполняться закон сохранения энергии, т. е. $\nu'' - \nu' = \nu$ или $\nu_i + \xi'' - (\nu_k + \xi') = \nu_0 + \xi$. Таким образом, $\xi'' = \xi' + \xi$. Так как смещение ξ' может быть произвольно, для получения полной вероятности поглощения фотона с частотой ν надо проинтегрировать по всем ξ' . В результате получится профиль поглощения в субординатной линии:

$$w(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} w_i(\xi' + \xi) w_k(\xi') d\xi'. \quad (79)$$

Так как профили почти всегда четные (будем рассматривать только такие), то эту формулу можно записать в виде свертки

$$w(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} w_l(\xi - \xi') w_k(\xi') d\xi'. \quad (80)$$

2) Влияние теплового движения атомов. Профили линий средствами электродинамики (классической или квантовой) рассчитываются в системе отсчета, связанной с атомом. Будем называть такую систему атомной и отмечать профили в этой системе, когда необходимо, индексом а, то есть писать $w_a(\xi)$.

В реальных условиях на луче зрения находится много атомов. Поэтому надо учесть их совместное действие. Согласно максвелловскому распределению по скоростям вероятность фотону встретить атом с проекцией скорости на луч зрения от u до $u + du$ равна $\exp(-u^2/\bar{v}^2) du / (\sqrt{\pi}\bar{v})$. Из-за своего движения согласно эффекту Доплера атом будет поглощать фотоны в линии не с центральной частотой ν_0 , а со смещенной на $\nu_0 u/c$. Поэтому результирующий профиль поглощения описывается формулой

$$w(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} w_a(\xi + \nu_0 u/c) e^{-u^2/\bar{v}^2} \frac{du}{\sqrt{\pi}\bar{v}} = \int_{-\infty}^{\infty} w_a(\xi - \xi') w_D(\xi') d\xi', \quad (81)$$

где при переходе в последнем равенстве сделана замена переменной интегрирования $u = -c\xi'/\nu_0$. Получилась опять свертка профилей, на этот раз один из них доплеровский

$$w_D(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta_D} e^{-\xi^2/\Delta_D^2}, \quad (82)$$

где доплеровская ширина линии $\Delta_D = \nu_0 \frac{\bar{v}}{c}$.

3) Сложение двух типов движения. Часто атомы участвуют в движениях двух типов, например в обычном, тепловом и микротурбулентном. Микротурбулентность — это хаотическое движение так называемых турбулентных элементов, размер которых макроскопический, но значительно меньший размеров области, в которой существенно изменяется поле излучения. Если оба движения описываются распределениями Максвелла по скоростям, то повторяя почти дословно приведенное выше рассуждение, обнаружим, что результирующий профиль будет сверткой двух доплеровских.

7. Фойгтовский профиль. Этот профиль пропорционален функции Фойгта, которая есть свертка лоренцевского и доплеровского профилей:

$$U(a, x) = \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(x-y)^2 + a^2}. \quad (83)$$

Для функции Фойгта можно вывести другое представление:

$$\begin{aligned} U(a, x) &= \frac{a}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(x-y)^2 + a^2} = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{-at} \cos(x-y)t dt = \\ &= \frac{1}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-at} dt \int_{-\infty}^{\infty} \cos(x-y)t e^{-y^2} dy = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-at-t^2/4} \cos xt dt. \end{aligned} \quad (84)$$

Из него следует, что $U(a, x)$ выражается через функцию ошибок:

$$U(a, x) = \Re \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-at-t^2/4-ixt} dt = \Re \frac{2}{\pi} e^{(a-ix)^2} \int_{(a-ix)}^{\infty} e^{-y^2} dy. \quad (85)$$

Предельными случаями этой функции являются свертываемые профили. Действительно, легко убедиться, что $U(0, x) = \pi^{-1/2} e^{-x^2}$, так как

$$\lim_{a \rightarrow +0} \frac{1}{\pi} \frac{a}{x^2 + a^2} = \delta(x). \quad (86)$$

В противоположном случае, когда $a \rightarrow \infty$, произведение

$$aU(a, ax) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{1}{x^2 + 1}, \text{ ибо } \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2 y^2} = \delta(y). \quad (87)$$

Умножение функции и ее аргумента на a потребовалось потому, что при лоренцевском расширении линии частота измеряется не в доплеровских, а в лоренцевских ширинах.

8. Вычисление свертки.

1) Свертка двух лоренцевских профилей. Интеграл (79) в этом случае вычисляется при помощи теории вычетов [18]. Если для краткости ширины профилей обозначить a и b , он принимает вид

$$\frac{ab}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{y^2+a^2} \frac{dy}{(y-\xi)^2+b^2} = \frac{ab}{\pi^2} 2\pi i \left[\frac{1/(2ia)}{(\xi-ia)^2+b^2} + \frac{1/(2ib)}{(\xi+ib)^2+a^2} \right] = \frac{a+b}{\pi} \frac{1}{\xi^2+(a+b)^2}. \quad (88)$$

Таким образом, свертка двух лоренцевских профилей есть опять лоренцевский профиль с шириной, равной сумме ширин свертываемых.

2. Свертка двух доплеровских профилей. Эта свертка находится значительно проще:

$$\frac{1}{ab\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/a^2-(\xi-y)^2/b^2} dy = \frac{1}{ab\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a^2+b^2}{a^2b^2} \left[y - \frac{a^2}{a^2+b^2}\xi\right]^2 - \frac{\xi^2}{b^2} + \frac{\xi^2 a^2}{b^2(a^2+b^2)}\right) dy = \frac{e^{-\xi^2/(a^2+b^2)}}{\sqrt{\pi(a^2+b^2)}}. \quad (89)$$

Свертка двух доплеровских профилей дает доплеровский же профиль с шириной, равной квадратному корню из суммы квадратов ширин свертываемых профилей. Таким образом, здесь складываются энергии.

3) Свертка лоренцевского и доплеровского профилей. Она приводит к фойгтовскому профилю:

$$\frac{\Delta_L}{\pi^{3/2}\Delta_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\xi-\xi')^2+\Delta_L^2} \exp(-(\xi')^2/\Delta_D^2) d\xi' = \frac{\Delta_L}{\pi^{3/2}\Delta_D} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(\xi/\Delta_D - y)^2 + \Delta_L^2/\Delta_D^2} \exp(-y^2) dy. \quad (90)$$

4) Свертка двух фойгтовских профилей. При ее вычислении получается снова фойгтовский профиль. Такое утверждение основывается на равенстве

$$\int_{-\infty}^{\infty} U(a_1, b_1 y) U(a_2, b_2(x-y)) dy = \frac{1}{b_{12}} U\left(\frac{a_1 b_2 + a_2 b_1}{b_{12}}, \frac{b_1 b_2}{b_{12}} x\right), \quad (91)$$

где $b_{12} = \sqrt{b_1^2 + b_2^2}$. Доказательство этого тождества довольно сложно, и мы его только наметим. Если интеграл (84) подставить в свертку в левой части (91), заменить произведение косинусов на их сумму и вычислить интегралы от получающихся косинусов при помощи формулы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cos x t dt = 2\pi\delta(x), \quad (92)$$

то получится соотношение (91).

Все приведенные профили, наиболее общим из которых является фойгтовский, обладают тем свойством, что их свертки приводят к тем же профилям, а все они не выходят из класса фойгтовских профилей. Такие плотности распределений в теории вероятностей называются бесконечно делимыми распределениями.

§ 9. О приложениях теории

Приведенные в этой главе сведения широко используются при решении различных задач физики и астрофизики, объединяемых общим названием диагностика плазмы. Остановимся на трех астрофизических задачах. Изложение ведется по учебнику [33].

1. Интенсивности линий водорода в спектрах туманностей. Спектры газовых туманностей состоят из линии наиболее распространенных элементов. По их интенсивностям можно судить о физических условиях в туманностях.

Самым распространенным элементом во Вселенной и, в частности, в туманностях является водород. Источником энергии туманностей служат находящиеся в них звезды. Ультрафиолетовое излучение звезд ионизует водород, в результате чего возникает газ свободных электронов с некоторой температурой T_e .

Полная энергия, выделяющаяся в туманности в водородной линии, которая образуется при переходе $i \rightarrow k$, равна

$$E_{ik} = A_{ik} h\nu_{ik} \int n_i d^3r, \quad (93)$$

где интеграл берется по всему объему туманности. Как будет показано в дальнейшем, населенности уровней водорода пропорциональны концентрациям электронов n_e и протонов n_p :

$$n_i = z_i n_e n^+, \quad (94)$$

так что

$$E_{ik} = A_{ik} h \nu_{ik} z_i \int n_e n_p d^3 r. \quad (95)$$

Так как расстояние до туманностей обычно известно не очень хорошо, определить абсолютные величины интенсивностей затруднительно. Поэтому находят теоретические отношения интенсивностей линий. В видимой области спектра находится серия Бальмера, так что в первую очередь такие отношения определяют для бальмеровских линий, причем интенсивности всех линий выражают по отношению к линии H_β :

$$\frac{E_{i2}}{E_{42}} = \frac{z_i}{z_4} \frac{A_{i2} \nu_{i2}}{A_{42} \nu_{42}}. \quad (96)$$

Последовательность таких отношений называется бальмеровским декрементом, так как интенсивности линий с номером обычно уменьшаются. Если это не так, то говорят об инкременте.

Частоты переходов в атоме водорода даются формулой (V.80), коэффициенты вероятностей переходов также известны. Чтобы найти величины z_i , необходимо рассчитать населенности уровней. Для этого составляются уравнения, отражающие стационарность туманности, заключающуюся, в частности, в равенстве переходов на определенный уровень и с него. Для уровня с номером i это

$$n_i \sum_{k=1}^{i-1} A_{ik} = n_e n_p C_i(T_e) + \sum_{k=i+1}^{\infty} n_k A_{ki}. \quad (97)$$

Здесь $n_e n_p C_i(T_e)$ — число рекомбинаций на рассматриваемый уровень в единице объема в единицу времени. Рекомбинация — это процесс, в результате которого свободный электрон соединяется с ионом, превращая его в нейтральный атом. Предполагается, что излучение во всех линиях слабое, а заселение уровней происходит именно за счет рекомбинаций. Этот процесс называется рекомбинационным механизмом заселения уровней. Функции $C_i(T_e)$ рассчитываются методами квантовой механики.

Разделив уравнения (97) на произведение $n_e n_p$, получим уравнения для величин z_i :

$$z_i \sum_{k=1}^{i-1} A_{ik} = C_i(T_e) + \sum_{k=i+1}^{\infty} z_k A_{ki}. \quad (98)$$

Бесконечную систему линейных уравнений ограничивают, приняв, что начиная с некоторого номера, уровни уже не осуществляются, так как при больших номерах электрон располагается в среднем на довольно больших расстояниях от ядра и его выбивают из атома соседние частицы. Поэтому этот наибольший номер осуществляющихся уровней зависит от концентрации частиц в плазме туманности.

Разработаны специальные методы решения систем вида (98). Вычисленные теоретически отношения (96) сравниваются с наблюдаемыми в спектрах туманностей, что позволяет определить температуру электронного газа, которая для большинства туманностей оказывается заключенной между 10 и 20 тысячами K .

При таких расчетах был выявлен еще один эффект. Не в туманностях, а в межзвездной среде, где концентрации частиц еще меньше (1 частица в 1 см), могут осуществляться уровни атома водорода и водородоподобных ионов других элементов (He, C и других) с очень большими главными квантовыми числами, составляющими несколько сотен иходящими до тысячи. При переходах между высокими уровнями образуются линии, попадающие в радиодиапазон. Эти линии называют рекомбинационными радиолниями.

Уровни с очень большими n сильно взаимодействуют со свободными электронами, причем тем сильнее, чем больше n . В результате создается перенаселенность верхних уровней. Перенаселенность уровней приводит к появлению мазерного эффекта, то есть к усилению интенсивностей линий и уменьшению их ширины. Такой эффект реально наблюдается на высокочувствительных радиотелескопах в спектрах межзвездной среды в линиях указанных элементов, что служит одним из основных методов определения условий в этой среде.

2. Интенсивности запрещенных линий в спектрах туманностей.

Как говорилось выше, запрещенные линии — это такие, коэффициенты вероятностей переходов которых равны нулю в дипольном приближении и, следовательно, значительно меньше дипольных. Верхние уровни таких линий называются метастабильными, так как времена их жизни относительно велики.

Рассмотрим для примера уже упоминавшийся ион дважды ионизованного кислорода. Схема уровней этого иона представлена на рис. 8, где указаны энергии уровней, отсчитываемые от самого нижнего уровня. Три нижних уровня образуют триплет уроаней, энергии которых по отношению к нижнему 0.014 и 0.038 эВ.

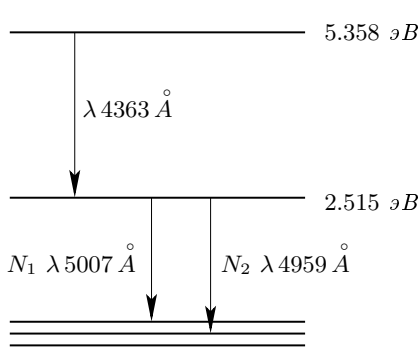


Рис. 8. Схема уровней иона ОIII

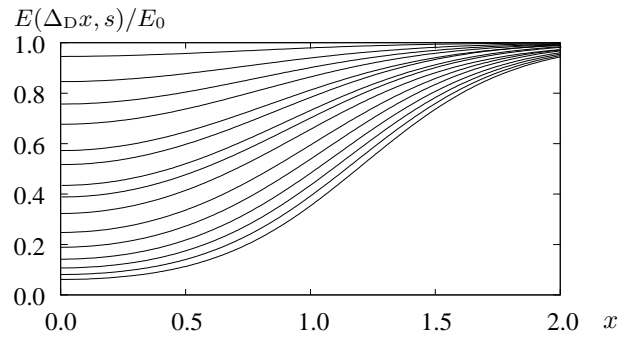


Рис. 9. Профили абсорбционных линий

Все эти уровни метастабильные, но в различной степени. Коэффициенты переходов с них следующие (в c^{-1}). С самого верхнего уровня 1.6, для линий N_1 и N_2 соответственно 0.021 и 0.0071, на нижний уровень коэффициент весьма мал — $1.9 \cdot 10^{-6}$, так что третья линия совсем незаметна. Времена жизни уровней — это обратные величины суммарных переходов: $1/1.6 = 0.625$ и $1/0.028 = 35.7$ секунд. Чтобы произошли переходы с таких уровней, надо, чтобы ничто не разрушало их, то есть нужно, чтобы концентрация частиц и плотность излучения были бы достаточно малыми. Такие условия не соблюдаются в атмосферах звезд, но осуществляются в туманностях, в спектрах которых такие линии и наблюдаются.

Первые наблюдения запрещенных линий в спектрах туманностей были обнаружены еще в XIX веке. Было непонятно, какому элементу они принадлежат, его условно назвали небулием (от слова nebula — туманность). Впоследствии прогресс квантовой механики и спектроскопии позволил приписать линии небулия иону кислорода. Сравнение теоретических интенсивностей запрещенных линий различных элементов с наблюдаемыми дает возможность определить химический состав вещества туманностей.

3. Профили линий в спектрах звезд. Покажем, как применяются приведенные выше профили поглощения при расчете профилей линий в спектрах звезд на примере модели так называемого обращающего слоя.

Согласно этой модели из фотосферы звезды выходит строго непрерывный спектр. Над фотосферой располагается атмосфера, в которой находятся атомы, в линиях которых часть излучения фотосферы поглощается. В результате образуются линии поглощения.

Рассмотрим одну линию какого-нибудь атома или иона. Пусть ее частота ν_0 , а профиль поглощения $w(\xi)$, где ξ — расстояние по частоте от центральной частоты ν_0 . Примем, что энергия, выходящая из фотосферы, равна E_0 . После того, как излучение пройдет путь s в атмосфере, эта энергия уменьшится и станет зависеть от частоты $E(\xi, s)$, $E(\xi, 0) = E_0$. На пути ds она еще уменьшится согласно уравнению

$$\frac{dE(\xi, s)}{ds} = -n \kappa w(\xi) E(\xi, s), \quad (99)$$

где n — концентрация поглощающих атомов, то есть находящихся в состоянии с уровнем энергии, равном нижнему уровню рассматриваемой линии. Произведение $n \kappa$ — это доля всей поглощенной энергии на единице пути, κ имеет размерность площади и называется сечением поглощения. Решение уравнения (99) очень простое

$$E(\xi, s) = E_0 e^{-w(\xi)\tau}, \quad \tau = \int_0^s n \kappa ds'. \quad (100)$$

На рис. 9 приведены профили образующихся линий поглощения при фойгтовском профиле $w(\xi) = U(a, x)$, $x = \xi/\Delta_D$, с параметром $a = 0.01$. Представлены правые части кривых (на самом деле они симметричны относительно оси ординат) в зависимости от безразмерной частоты x (по частоте до двух доплеровских ширин) и соответствуют величинам $\tau = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0$. С увеличением безразмерного интеграла τ , называемого оптической толщиной обращающего слоя, профили становятся все глубже. В теоретической астрофизике разработана процедура, как по площади над кривыми определять количество поглощающих атомов, а затем химический состав атмосфер звезд.

В этом параграфе рассмотрены самые простые варианты решений поставленных задач. Теория этих задач разработана гораздо более подробно. Составлены уравнения, адекватно описывающие процессы в астрофизических объектах, написаны многочисленные программы для компьютеров и суперкомпьютеров, позволяющие рассчитывать теоретические величины и функции с высокой точностью. В последние десятилетия технологический прогресс позволил существенно усовершенствовать приборы (телескопы, приемники и т.п.) и методы наблюдений. Таким образом, через улучшающееся соответствие теории и наблюдений человечество все лучше и лучше постигает природу.

Глава VII. Приближенные методы квантовой механики

Очень немногие задачи квантовой механики допускают точное решение. Кроме рассмотренных нами задач о гармоническом осцилляторе и об электроны в кулоновском поле еще две-три задачи можно довести до решения в явном виде. Для большинства же задач решения приходится находить приближенно. В этой главе излагаются основные приближенные методы [22].

§1. Стационарная теория возмущений

1. Предположения. Напомним, что если гамильтониан не зависит от времени, уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

допускает разделение переменных:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{Et/i\hbar}, \quad (2)$$

где E — энергия стационарного состояния. С.з. энергии E и соответствующая с.ф. $\psi(\mathbf{r})$ определяются стационарным уравнением Шредингера

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (3)$$

В дальнейшем будем рассматривать уравнение (3) безотносительно к определенному представлению (т. е. выбору пространства и аргументов функции) и поэтому будем говорить о векторах.

Пусть оператор \hat{H} можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (4)$$

Предполагается, что мы знаем с.з. и с.в. первого оператора:

$$\hat{H}_0 \varphi_n = E_n \varphi_n, \quad n = 1, 2, \dots, (\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm}. \quad (5)$$

Предполагаем также, что все с.з. дискретны, а с.в. ортонормированы, что отражено в последнем равенстве в (5). Второй оператор считается возмущением первого, т. е. он мал в определенном смысле, а именно, его добавление не меняет характера спектра и не сильно искажает с.з. и с.в. первого.

В этом параграфе не требуется определенного вида операторов \hat{H} и \hat{V} . В частности, оператор \hat{V} не обязательно потенциальная энергия. Необходимо лишь, чтобы операторы были самосопряженными.

2. Возмущения различных порядков. Теория возмущений заключается в разложении искомого величин в ряды по степеням оператора возмущения. Однако разложения по оператору не очень наглядны. Чтобы облегчить технику разложения, введем формальный параметр малости, представив сумму (4) в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad (6)$$

где $\lambda \ll 1$. В окончательных выражениях избавимся от этого параметра, положив формально $\lambda = 1$.

Зафиксируем определенное (произвольное) с.з. E_n и рассмотрим возмущение его и его с.в. Для этого разложим E и ψ из уравнения (3) в ряды по параметру λ :

$$E = E_n + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j a_j = E_n + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2 + \dots,$$

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \psi_l = \psi_0 + \psi_1 \lambda + \psi_2 \lambda^2 + \dots \quad (7)$$

Подставим разложения в уравнение (3) вместе с представлением (6) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях λ . Получится система уравнений последовательных порядков возмущения:

$$\hat{H}_0 \psi_0 = E_n \psi_0, \quad (8)$$

$$\hat{H}_0 \psi_1 + \hat{V} \psi_0 = E_n \psi_1 + a_1 \psi_0, \quad (9)$$

$$\hat{H}_0 \psi_2 + \hat{V} \psi_1 = E_n \psi_2 + a_1 \psi_1 + a_2 \psi_0, \quad (10)$$

.....

Эту бесконечную систему уравнений можно решать, последовательно привлекая уравнения все более высоких порядков.

Еще одна система уравнений получается из условия нормировки подлежащего определению с.в. $(\psi, \psi) = 1$. Опять подставляя в него разложение (7) и приравнивая коэффициенты при степенях λ , получаем

$$(\psi_0, \psi_0) = 1, \quad (\psi_0, \psi_1) + (\psi_1, \psi_0) = 0, \dots \quad (11)$$

На практике ограничиваются первым или вторым порядком возмущений. Заметим, что в квантовой механической теории не доказывается сходимость рядов. Более того, часто оказывается, что первый порядок дает неплохие результаты, а второй ухудшает дело.

Дальнейшее построение теории зависит от того, вырожден или невырожден уровень.

3. Случай невырожденного уровня. Если уровню энергии E_n отвечает только один с.в., то уравнение нулевого порядка (8) решается сразу же: $\psi_0 = \varphi_n$.

Далее, умножим скалярно уравнение первого порядка (9) на φ_n , предварительно заменив в нем ψ_0 на φ_n . Получится

$$(\varphi_n, \hat{H}_0 \psi_1) + (\varphi_n, \hat{V} \varphi_n) = E_n (\varphi_n, \psi_1) + a_1 (\varphi_n, \varphi_n). \quad (12)$$

В первом слагаемом слева, пользуясь свойством самосопряженности оператора \hat{H}_0 , «перекидываем» его на первый аргумент скалярного произведения. Тогда это слагаемое совпадет с первым слагаемым справа и сократится с ним. Во втором слагаемом справа скалярное произведение равно 1 в силу условия нормировки. Отсюда находим

$$a_1 = (\varphi_n, \hat{V} \varphi_n). \quad (13)$$

Полученное равенство, прочитанное словами, гласит: поправка первого порядка теории возмущений к с.з. равна среднему значению возмущения в невозмущенном состоянии.

Теперь умножим то же равенство (9) на вектор φ_m , $m \neq n$:

$$(\varphi_m, \hat{H}_0 \psi_1) + (\varphi_m, \hat{V} \varphi_n) = E_n (\varphi_m, \psi_1) + a_1 (\varphi_m, \varphi_n). \quad (14)$$

Опять «перебросим» оператор \hat{H}_0 на первый аргумент и отбросим последнее слагаемое справа, так как оно равно нулю в силу ортогональности с.в. Получим

$$(E_n - E_m) (\varphi_m, \psi_1) = (\varphi_m, \hat{V} \varphi_n). \quad (15)$$

Скалярные произведения (φ_m, ψ_1) — это коэффициенты разложения вектора ψ_1 по системе с.в. $\{\varphi_n\}$. Остался неопределенным коэффициент относительно вектора φ_n , так как $m \neq n$. В силу равенства (11) вещественная часть этого коэффициента равна нулю. Так как все векторы в квантовой механике, даже нормированные, имеют смысл с точностью до фазового множителя, можно выбрать такой множитель, что и мнимая часть указанного коэффициента окажется равной нулю. Итак,

$$\psi_1 = \sum_{m \neq n} \frac{(\varphi_m, \hat{V} \varphi_n)}{E_n - E_m} \varphi_m. \quad (16)$$

Во втором порядке найдем только поправку к с.з. Для этого умножим уравнение второго порядка (10) на φ_n и сделаем те же операции, что и выше. Опять первые слагаемые слева и справа сократятся, второе слагаемое справа обратится в нуль, так как ψ_1 ортогонален φ_n , а множитель при a_2 равен 1 из-за нормировки. В результате находим

$$a_2 = (\varphi_n, \hat{V} \psi_1) = \sum_{m \neq n} \frac{(\varphi_n, \hat{V} \varphi_m) (\varphi_m, \hat{V} \varphi_n)}{E_n - E_m} = \sum_{m \neq n} \frac{|(\varphi_n, \hat{V} \varphi_m)|^2}{E_n - E_m}. \quad (17)$$

Как видно из полученных формул, для определения поправки первого порядка к с.з. достаточно вычислить один интеграл. Для нахождения поправки к вектору первого порядка и поправки к с.з. энергии второго порядка требуются уже все матричные элементы возмущения. Поэтому аналитические или даже численные вычисления здесь затруднены. Относительно поправки второго порядка можно сделать одно качественное заключение. Если $n = 1$, т. е. рассматривается самый низкий уровень, то $E_1 < E_m$ и в знаменателях дробей в (17) стоят отрицательные числа. Числители же все положительны. Поэтому поправка второго порядка к основному уровню не может быть положительной, а вообще говоря, она отрицательна.

Легко заметить, что поправки первого порядка содержат оператор возмущения линейным образом, второго — квадратичным и т. д., что подтверждает целесообразность введения λ .

Второй случай более сложный.

4. Случай вырожденного уровня. Если уровень E_n вырожден, т. е. ему соответствует не один, а $k_n > 1$ с.в., которые мы пронумеруем дополнительным индексом: φ_{ns_n} , $s_n = 1, 2, \dots, k_n$, то невозможно решить, какому вектору равен ψ_0 . Можно лишь утверждать, что он является линейной комбинацией с.в.:

$$\psi_0 = \sum_{s'_n=1}^{k_n} f_{s'_n} \varphi_{ns'_n}. \quad (18)$$

Коэффициенты разложения подчинены условию нормировки:

$$\sum_{s_n=1}^{k_n} |f_{s_n}|^2 = 1. \quad (19)$$

С.в. φ_{ns_n} считаем ортонормированными.

Для полного определения коэффициентов f_{ns_n} приходится привлечь уравнение первого порядка и находить их одновременно с поправками к с.з. Для этого умножим (9) на один из с.в. φ_{ns_n} . Опять перебросим оператор \hat{H}_0 налево и сократим первые слагаемые. Ортогональность и нормировка с.в. приводит к тому, что скалярное произведение $(\varphi_{ns_n}, \psi_1) = f_{s_n}$. Таким образом, получаем соотношение

$$\sum_{s'_n=1}^{k_n} (\varphi_{ns_n}, \hat{V} \varphi_{ns'_n}) f_{s'_n} = a_1 f_{s_n}, \quad s_n = 1, \dots, k_n. \quad (20)$$

Равенство (20) представляет собой уравнение на с.з.

$$\check{V} \mathbf{f} = a_1 \mathbf{f} \quad (21)$$

квадратной матрицы порядка k_n с элементами — скалярными произведениями:

$$\check{V} = \{V_{s_n s'_n}\}, \quad V_{s_n s'_n} = (\varphi_{ns_n}, \hat{V} \varphi_{ns'_n}), \quad \mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_{n1} \\ f_{n2} \\ \dots \\ f_{nk_n} \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Поскольку исходный оператор \hat{V} самосопряженный, то и его матричные элементы образует самосопряженную матрицу.

Самосопряженная матрица порядка k_n всегда имеет ровно k_n вещественных с.з., каждому из которых соответствует с.в. Все с.в. могут быть выбраны попарно ортогональными и нормированными. С.з. определяются из характеристического уравнения

$$\det\{\check{V} - a_1\} = 0, \quad (23)$$

которое в теории возмущений называется вековым (секулярным). Терминология взята из теории возмущений небесной механики.

Таким образом, мы имеем k_n поправок первого порядка $a_1^{(s_n)}$, $s_n = 1, \dots, k_n$. Может осуществиться один из трех случаев. Все поправки могут оказаться одинаковыми. Тогда уровень остается вырожденным с той же кратностью, что и исходная. Напротив, все поправки могут быть различными. Тогда вырождение исчезает или, как говорят, полностью снимается. Наконец, могут быть как различные, так и одинаковые поправки. Тогда вырождение снимается частично.

Поправки более высоких порядков и поправки к с.в. мы здесь не находим.

Рассмотрим один пример применения теории возмущений.

5. Эффект Штарка атома водорода. Этот эффект заключается в том, что при помещении атома в электрическое поле линии в спектре атома расщепляются. Рассмотрим его на примере атома водорода.

Пусть атом водорода помещен в поле напряженностью $\mathbf{F} = (0, 0, F)$, $F > 0$. Его можно считать не зависящим от координат (однородным), так как размеры атома малы. Поле создает дополнительную потенциальную энергию $V = e\mathbf{F}\mathbf{r} = eFz$, $e < 0$, так что уравнение Шредингера для такой системы принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi - \frac{e^2}{r} \psi + eFz\psi = E\psi. \quad (24)$$

Разделим гамильтониан уравнения (24) на две части:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e^2}{r}, \quad \hat{V} = V = eFz. \quad (25)$$

Первая часть есть гамильтониан для электрона в кулоновском поле, а вторую будем считать возмущением. Посмотрим, к чему приводит возмущение первых двух уровней. Используем атомную систему единиц, в которой $V = -Fz$.

Пусть сначала $n = 1$, $E_1 = -1/2$. Этот уровень не вырожден, так что вычисляем поправку

$$a_1 = -(\psi_{100}, Fz\psi_{100}) = -Fz_{100,100} = 0. \quad (26)$$

Интеграл равен нулю по правилам отбора для матричных элементов такого вида, установленным в предыдущей главе. Таким образом, для основного уровня линейный эффект Штарка отсутствует. О квадратичном же можно только сказать, что поправка второго порядка отрицательна.

Пусть теперь $n = 2$, $E_2 = -1/8$. Этот уровень вырожден, причем кратность вырождения равна 4. Для определения поправок первого порядка необходимо составить матрицу вида (22) четвертого порядка.

Для удобства пронумеруем с.ф. подуровней:

$$\varphi_1 = \psi_{200}, \varphi_2 = \psi_{210}, \varphi_3 = \psi_{211}, \varphi_4 = \psi_{21-1}. \quad (27)$$

Требуется вычислить 16 интегралов. Однако вследствие самосопряженности матрицы симметричные элементы вне главной диагонали комплексно сопряжены, таким образом различных интегралов только 10. Большинство из них равно нулю. Действительно, вычисление сводится к определению матричных элементов координаты z , для которых справедливы правила отбора: они не равны нулю, только если азимутальные числа отличаются на 1, а магнитные совпадают. Таких остается только два, причем вещественных и равных. В принятых обозначениях это $z_{12} = z_{21} = z_{210,200} = (\psi_{210}, z\psi_{200}) =$

$$= \int_0^\infty r^3 dr \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{e^{-r/2r}}{4\sqrt{2\pi}} \cos\theta \frac{e^{-r/2}}{2\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) = \frac{1}{8} \int_0^\infty \left(r^4 - \frac{r^5}{2}\right) e^{-r} dr \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu = \frac{1}{8}(24 - 60)\frac{2}{3} = -3. \quad (28)$$

Итак, матрица возмущения для второго уровня имеет вид

$$\check{V} = \begin{Bmatrix} 0 & -3F & 0 & 0 \\ -3F & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}. \quad (29)$$

Вековое уравнение для вычисленной матрицы получается очень простым:

$$(a_1^2 - 9F^2)a_1^2 = 0. \quad (30)$$

Его решения $a_1^{(1)} = -3F$, $a_1^{(2)} = 3F$, $a_1^{(3)} = 0$, $a_1^{(4)} = 0$. Легко находятся и с.в. матрицы. В том же порядке, что и с.з., они суть

$$\mathbf{f}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f}^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (31)$$

Последние должны быть ортогональны первым двум, в остальном — произвольны. Они выбраны в виде ортов.

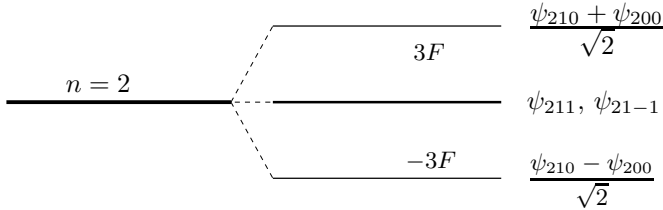


Рис. 10. Схема штарковского расщепления второго уровня атома водорода.

Таким образом, вырождение второго уровня в результате действия линейного эффекта Штарка снимается частично: вместо одного четырехкратно вырожденного уровня возникают три, два невырожденных и один с двукратным вырождением. С появлением поля F два уровня расходятся, их с.в. определенным образом комбинируются из исходных. Соответственно для поправок $a_1^{(1)} = -3F$ и $a_1^{(2)} = 3F$

$$\psi_0^{(1)} = \frac{\psi_{210} + \psi_{200}}{\sqrt{2}}, \quad \psi_0^{(2)} = \frac{\psi_{210} - \psi_{200}}{\sqrt{2}}. \quad (32)$$

Два других уровня в первом порядке теории возмущений остаются на месте, их с.в. не меняются, что демонстрируется на рис. 10.

Сформулируем достаточное условие применимости изложенной теории. Поправка ко второму уровню должна быть значительно меньше по крайней мере расстояния до следующего, третьего, уровня, т. е.

$$3F \ll -\frac{1}{18} + \frac{1}{8} \approx 0.07, \quad F \ll \frac{5}{216} \approx 0.023. \quad (33)$$

Таким образом, напряженность F должна быть меньше 0.023 атомной единицы, т. е. меньше 10^8 В/см. Это очень большая напряженность. Статические электрические поля такой величины в лаборатории недостижимы.

§2. Квазиклассическое приближение

1. Преобразование уравнения Шредингера. Еще один приближенный метод формально основывается на использовании малости постоянной Планка. Если ее устремить к нулю, то квантовая механика должна переходить в классическую. Однако прямо в уравнении Шредингера перейти к пределу невозможно. Перед предельным переходом приходится ввести другую искомую функцию. Аналогичная ситуация имеет место в классической электродинамике, когда осуществляется переход от волнового уравнения к уравнению эйконала. В сущности квазиклассическое приближение тождественно методу ВКБ теории обыкновенных дифференциальных уравнений и часто так и называется.

Начнем с нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (34)$$

Сделаем замену искомой функции

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{iS(\mathbf{r}, t)/\hbar}. \quad (35)$$

Подставим (35) в уравнение (34). Для этого вычислим производные. Сначала производные первого порядка по времени и по координатам:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{i}{\hbar} \nabla S(\mathbf{r}, t), \quad (36)$$

затем второго порядка по координатам:

$$\Delta \Psi(\mathbf{r}, t) = \nabla (\nabla \Psi(\mathbf{r}, t)) = -\frac{1}{\hbar^2} (\nabla S(\mathbf{r}, t))^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi(\mathbf{r}, t) \frac{i}{\hbar} \Delta S(\mathbf{r}, t). \quad (37)$$

В результате уравнение (34) заменится (для краткости не пишем аргументов) на

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S. \quad (38)$$

Это уравнение уже пригодно для предельного перехода к классической механике.

2. Уравнения первого и второго приближений. Теперь разложим новую искомую функцию в ряд по малому параметру:

$$S = S_0 + i\hbar S_1 + (i\hbar)^2 S_2 + \dots \quad (39)$$

После подстановки этого разложения в уравнение (38) и приравнивания множителей при одинаковых степенях $i\hbar$ получим

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t} = \frac{1}{2m} (\nabla S_0)^2 + V, \quad (40)$$

$$-\frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{m} \nabla S_0 \nabla S_1 - \frac{1}{2m} \Delta S_0. \quad (41)$$

Квазиклассическое приближение состоит в том, что ограничиваются двумя выписанными уравнениями. Обсудим физический смысл этих уравнений.

Уравнение (40) является чисто классическим уравнением и совпадает с уравнением Гамильтона—Якоби [20]. Функция S_0 — это действие по Якоби; ее можно считать вещественной.

Второе уравнение уже учитывает квантовомеханическое условие.

3. Физический смысл второго уравнения. Покажем, что уравнение (41) при

$$\Psi = e^{iS_0/\hbar - S_1} \quad (42)$$

является уравнением неразрывности. Для этого найдем выражения для плотности и тока вероятности и производных от них.

Плотность вероятности

$$\rho = |\Psi|^2 = e^{-2S_1}, \quad (43)$$

а плотность тока вероятности

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{\hbar}{2mi} 2 \frac{i}{\hbar} \nabla S_0 e^{-2S_1} = \frac{1}{m} \rho \nabla S_0. \quad (44)$$

Далее получим производную от плотности по времени и дивергенцию тока

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho \left(-2 \frac{\partial S_1}{\partial t} \right), \quad \nabla \mathbf{j} = \frac{1}{m} \Delta S_0 \rho - \frac{1}{m} 2 \rho \nabla S_0 \nabla S_1. \quad (45)$$

Тогда уравнение неразрывности с точностью до множителя совпадает с (41):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 2\rho \left(-\frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{1}{2m} \Delta S_0 - \frac{1}{m} \nabla S_0 \nabla S_1 \right) = 0. \quad (46)$$

Уравнения довольно громоздки и не очень наглядны. Для большей наглядности рассмотрим случай, когда V не зависит от времени и можно перейти к стационарным уравнениям.

4. Стационарные состояния. Эти состояния определяются, как известно, стационарным уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (47)$$

где E — энергия состояния, характеризующая временную зависимость волновой функции

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{Et/i\hbar} \psi(\mathbf{r}). \quad (48)$$

Как и выше, делаем замену искомой функции

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\sigma(\mathbf{r})/\hbar} \quad (49)$$

и новую функцию раскладываем по степеням той же величины:

$$\sigma = \sigma_0 + i\hbar\sigma_1 + \dots \quad (50)$$

Можно было бы подставить разложение (50) в уравнение (47) и повторить процедуру выделения двух уравнений. Однако мы воспользуемся уже полученными уравнениями (40)–(41) и подставим в них вместо функций S_0 и S_1 их выражения через σ_0 и σ_1 . Эта связь очень проста:

$$\frac{Et}{i\hbar} + \frac{i}{\hbar} \sigma(\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar} S(\mathbf{r}, t), \quad S(\mathbf{r}, t) = -Et + \sigma(\mathbf{r}), \quad (51)$$

так что уравнение для новой функции приобретает вид

$$\frac{1}{2m} (\nabla \sigma)^2 + V - \frac{i\hbar}{2m} \Delta \sigma = E. \quad (52)$$

Связь первых слагаемых разложений еще проще:

$$S_0(\mathbf{r}, t) = -Et + \sigma_0(\mathbf{r}), \quad S_1(\mathbf{r}, t) = \sigma_1(\mathbf{r}). \quad (53)$$

Фактически от времени зависит только нулевое слагаемое в разложении (39). Соответственно приближенные уравнения для стационарного состояния имеют вид

$$\frac{1}{2m} (\nabla \sigma_0)^2 + V = E, \quad 2\nabla \sigma_0 \nabla \sigma_1 - \Delta \sigma_0 = 0. \quad (54)$$

Здесь первое уравнение выражает сохранение энергии классической частицы. При этом $\nabla \sigma_0$ играет роль импульса. Ту же роль играет и $\nabla S_0(\mathbf{r}, t)$ в двух последних слагаемых в (44). Второе уравнение в (54) — уравнение неразрывности в стационарном состоянии, когда плотность вероятности от времени не зависит, а вектор тока вероятности соленоидален.

Получим решение в простейшем случае.

5. Одномерный случай. Пусть все величины зависят только от координаты x . Тогда дифференциальные уравнения (54) становятся обыкновенными:

$$\left(\frac{d\sigma_0(x)}{dx}\right)^2 = 2m[E - V(x)], \quad 2\frac{d\sigma_0}{dx}\frac{d\sigma_1}{dx} - \frac{d^2\sigma_0}{dx^2} = 0. \quad (55)$$

Введя обозначение для модуля импульса

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}, \quad (56)$$

перепишем уравнения еще раз:

$$\frac{d\sigma_0}{dx} = \pm p(x), \quad 2p(x)\frac{d\sigma_1}{dx} = \frac{dp(x)}{dx}. \quad (57)$$

Первое уравнение в (57) решается непосредственно, второе — разделением переменных:

$$\sigma_0(x) = \pm \int p(x)dx, \quad \sigma_1 = \frac{1}{2} \ln p(x). \quad (58)$$

При интегрировании две произвольные постоянные опущены, при написании полного возникнет их сумма, а в дальнейшем они появятся в несколько другом виде.

Подставив найденные функции σ_0 и σ_1 в разложение (50), а затем в выражение (49), получим

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x)dx\right). \quad (59)$$

Два знака перед интегралом в показателе экспоненты соответствуют двум линейно независимым решениям уравнения второго порядка. Общее решение

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x)dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x)dx\right). \quad (60)$$

Здесь появились две постоянные, о которых говорилось выше. Их значения определяются условиями конкретной задачи.

6. Условие применимости. Оно аналогично условию применимости метода ВКБ в электродинамике. Для простоты ограничимся одномерным случаем.

Оставленное слагаемое в уравнении (38) должно быть существенно больше, чем отброшенное, т. е. (в одномерном случае)

$$\left|\left(\frac{dS}{dx}\right)^2\right| \gg \left|\hbar \frac{d^2S}{dx^2}\right|. \quad (61)$$

Для оценки считаем $\frac{dS}{dx} \approx p(x)$. Тогда (61) переписывается через эту функцию:

$$\hbar \left|\frac{dp(x)}{dx}\right| \ll |p^2(x)|. \quad (62)$$

Введя дебройлевскую длину волны частицы $\lambda(x) = \hbar/p(x)$, представим это условие так:

$$\left|\frac{d\lambda}{dx}\right| \ll 1. \quad (63)$$

Оно означает, что квазиклассическое приближение применимо там, где скорость изменения дебройлевской длины волны с координатой мала. Условие нарушается в окрестности точек, где $p(x) = 0$. Чтобы оно выполнялось, от этих точек надо отойти на несколько λ . Впрочем, вблизи таких точек решение может быть уточнено (см., например, [15]).

7. Интерпретация решения. Если $V(x) \leq E$, то под корнем в (56) стоит положительная величина и все функции, входящие в (60), имеют простой смысл. В противном случае под корнем возникает отрицательное выражение, а сам корень — мнимый. Под корнем в знаменателе (60) надо взять в таком случае модуль, так как мнимая единица (и корень из нее) может быть включена в нормировочную постоянную. Здесь и далее будем считать, что имеется два значения x_1 и $x_2 > x_1$, при которых подкоренное выражение в (56), а с ним и функция $p(x)$ обращаются в нуль (рис. 11).

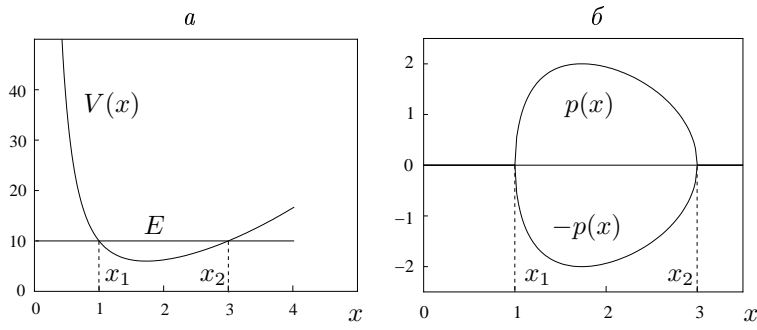


Рис. 11. Потенциальная и полная энергии (а). Функция $p(x)$ (б).

Соответственно имеется три области поведения функции (60) и квадрата ее модуля, пропорционального плотности вероятности. На отрезке $[x_1, x_2]$ полная энергия больше потенциальной, функция (60) представляется мнимыми экспонентами, т. е. содержит синусы и косинусы. Квадрат ее модуля имеет колебательный характер. Там же, где полная энергия меньше потенциальной (на промежутках слева и справа от центральной области), показатели экспонент вещественны. При выборе частного решения растущую с увеличением $|x|$ экспоненту следует отбросить. Имеющее физический смысл решение будет экспоненциально убывать с удалением от области положительности $p^2(x)$.

Отметим, что когда функция $p(x)$ вещественна, она имеет прямой физический смысл модуля импульса классической частицы, движущейся в потенциальном поле $V(x)$. Если в некоторой точке $p(x)$ обращается в нуль, это означает, что классическая частица останавливается, а затем поворачивает и движется в противоположном направлении. Такие точки называются классическими точками поворота. Мы предположили, что точек поворота две, так что классическая частица движется между ними и за пределы отрезка $[x_1, x_2]$ выйти не может. Квантовая же частица с некоторой ненулевой вероятностью может выйти за пределы этого отрезка, однако вероятность удалиться от него на определенное расстояние $|x|$ экспоненциально убывает с этим расстоянием. В пределах же классической области вероятность колеблется с x .

8. Условие квантования по Бору в одномерном случае. Полученное приближенное выражение для волновой функции позволяет вывести условие, из которого при некоторых дополнительных предположениях о функции $V(x)$ можно найти уровни энергии, т. е. дискретный спектр системы.

Предположим, что функция $V(x)$ может быть продолжена на комплексные аргументы z ($\Re z = x$) и является регулярной функцией на конечной комплексной плоскости. Тогда функцию $p(x)$, а, значит, и всю функцию $\psi(x)$ также можно продолжить в комплексную плоскость. Запишем одно из решений (59) в комплексном виде:

$$\psi(z) = \frac{1}{\sqrt{p(z)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(z) dz\right). \quad (64)$$

Эта функция аналитическая, но не регулярная, так как она имеет две особые точки x_1 и x_2 , где $p(x_1) = p(x_2) = 0$. Указанные точки являются точками ветвления. Действительно, вблизи точки поворота x_1 функция $p(z) \sim \sqrt{2m[-V'(x_1)](z - x_1)}$, так что она двузначна. Вблизи x_2 аналогично $p(z) \sim \sqrt{2m[V'(x_2)](x_2 - z)}$. При этом $V'(x_1) < 0$, а $V'(x_2) > 0$.

Выделим однозначную ветвь аналитической функции $\psi(z)$, для чего сделаем разрез по отрезку вещественной оси $[x_1, x_2]$. При приближении аргумента z к отрезку сверху и снизу этого отрезка функция $p(z)$, а поэтому, возможно, и $\psi(z)$ стремятся к разным значениям. На самом отрезке, как мы приняли, функция $p(x)$ вещественна и положительна. Пусть на комплексной плоскости свои положительные значения она принимает на нижней стороне отрезка, а отрицательные — на верхней, т. е. при повороте аргумента $x_2 - z$ на 2π , когда он приобретает множитель $e^{2\pi i} = 1$, у функции появляется множитель $e^{2\pi i/2} = -1$. Точно так же при обходе точки x_1 в положительном направлении, т. е. с верхней части отрезка на нижнюю, функция $p(z)$ получает множитель -1 . Когда мы возвращаемся в точку x_2 , функция $p(z)$ принимает исходное значение, так как мы не выходим из области ее однозначности, т. е. с одного из листов римановой поверхности.

Другие множители функции $\psi(z)$ при обходе вокруг отрезка $[x_1, x_2]$ ведут себя сложнее, но существенно, что в целом функция при таком обходе не должна изменяться. Это отражает требование однозначности функции на вещественной оси. Проследим подробнее за изменением отдельных частей функции при обходе по контуру, изображенному на рис. 12а.

Положим $z = x_2 - \varepsilon e^{i(\varphi+\pi)}$ около точки x_2 , где $\varepsilon > 0$ достаточно мало. Тогда $x_2 - z = \varepsilon e^{i(\varphi+\pi)}$, $(x_2 - z)^{1/2} = \sqrt{\varepsilon} e^{i(\varphi+\pi)/2}$. Стартуем из точки со значениями $\varphi = -\pi + \delta$, $\delta \ll \varepsilon$, $z = x_2 - \varepsilon(1 + i\delta)$, и переходим по малой окружности в точку с $\varphi = \pi - \delta$, $z = x_2 - \varepsilon e^{2\pi i - i\delta} = x_2 - \varepsilon(1 - i\delta)$. Начальная точка лежит левее точки x_2 и чуть ниже отрезка, конечная — тоже левее точки, но чуть выше отрезка. При таком переходе функция $p(z)$,

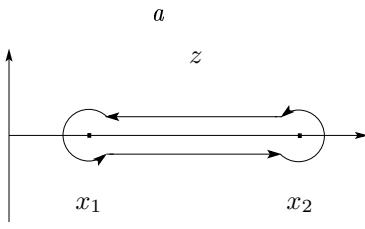


Рис. 12а. Контур обхода линейных точек поворота.

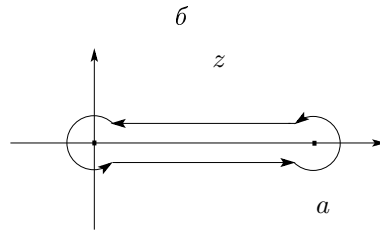


Рис. 12б. Контур обхода радиальных точек поворота.

пропорциональная $(x_2 - z)^{1/2}$, приобретет множитель $e^{2i(\pi-\delta)/2} = e^{\pi i - i\delta} \sim -1$, то есть станет отрицательной. В то же время функция перед экспонентой изменит свое значение на множитель $e^{-2i(\pi-\delta)/4} \sim e^{-\pi i/2}$. Далее набирается интеграл вдоль отрезка и к точке x_1 появится множитель $\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_2}^{x_1} p(x) dx\right)$. Около точки x_1

положим $z = x_1 + \varepsilon e^{i(\varphi+\pi)}$. Сверху от линии ветвления $\varphi = -\pi + \delta$, $z = x_1 + \varepsilon e^{i\delta} \sim x_1 + \varepsilon(1 + i\delta)$. При переходе на нижнюю часть отрезка будет $\varphi = \pi - \delta$, $z = x_1 + \varepsilon e^{i(2\pi-\delta)} \sim x_1 + \varepsilon(1 - i\delta)$. У функции $p(z)$ добавится множитель $(z - x_1)^{1/2} = \sqrt{\varepsilon} e^{i(2\pi-\delta)/2} \sim -1$, то есть она снова станет положительной, а у функции перед экспонентой — множитель $e^{2\pi i(-1/4)}$. При возвращении к начальной точке еще наберется интеграл, то есть множитель $\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx\right)$. В целом, при полном обходе функция приобретет множитель

$$\exp\left(-\pi i + \frac{i}{\hbar} 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx\right). \quad (65)$$

Этот множитель должен быть равен 1, для чего необходимо и достаточно, чтобы

$$-\pi i + \frac{i}{\hbar} 2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = 2\pi i n. \quad (66)$$

Так как интеграл положителен (он равен площади криволинейной трапеции), $n = 0, 1, \dots$. Окончательно получаем условие

$$2 \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (67)$$

Легко показать, что из этого условия вытекает формула для уровней энергии гармонического осциллятора.

9. Условие квантования в кулоновском поле. Теперь рассмотрим задачу о радиальном поле, для которого радиальное уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\Delta_r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (68)$$

Ограничимся случаем $l = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (69)$$

Подстановка $R = \chi/r$ переводит уравнение в

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \chi''(r) = [E - V(r)]\chi(r). \quad (70)$$

Приближенное выражение для с.ф. получается таким:

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(r) dr\right), \quad p(r) = \sqrt{2m[E_n - V(r)]} \quad (71)$$

Получим условие квантования отрицательной энергии для электрона в кулоновском поле притяжения $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Тогда

$$p(r) = \sqrt{2m \left(\frac{Ze^2}{r} - |E| \right)}, \quad \chi(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(r) dr\right). \quad (72)$$

Такую функцию можно продолжить на комплексную плоскость. Опять рассмотрим поведение одного из двух решений (скажем, с положительным знаком) при обходе линии ветвления функции $p(r)$, при котором радиальная функция должна остаться однозначной.

Функция $p(r) = \sqrt{2m_0|E|} \sqrt{\frac{a-r}{r}}$, $a = \frac{Ze^2}{|E|} > 0$, обращается в нуль при $r = a$ и в бесконечность при $r = 0$. Эти точки и являются концами линии ее ветвления — отрезка $[0, a]$. Разрежем комплексную плоскость по этой линии и примем, что функция $p(r)$ вещественна и положительна на нижней стороне линии ветвления (см. рис. 12б). Тогда при переходе на верхнюю сторону функция приобретает множитель $e^{\pi i}$, то есть меняет знак и становится отрицательной, а множитель перед экспонентой добавляет функции множитель $e^{-\pi i/2}$. Пройдем над линией ветвления до левой точки и повернем вокруг нее. Тогда получится интеграл от a до 0 от $-p(r)$, а к функции $p(r)$ добавится множитель $e^{\pi i}$, то есть она снова станет положительной, при этом у функции перед экспонентой появится множитель $e^{\pi i/2}$. Пройдя снизу линии и вернувшись к правой точке ветвления, мы получим общий множитель

$$\exp\left(i\frac{2}{\hbar}\int_0^a p(r)dr\right) = \exp\left(i\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m_0|E|}\int_0^a \sqrt{\frac{a-r}{r}}dr\right), \quad (73)$$

который должен быть равен 1, то есть

$$2\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m_0|E|}\int_0^a \sqrt{\frac{a-r}{r}}dr = 2\pi i n. \quad (74)$$

Использование условия квантования (74), выведенного совершенно из других соображений, позволило Н. Бору объяснить спектр атома водорода.

10. Интерпретация условий квантования. Условие (67) записывают и по-другому. Функция $p(x)$ на отрезке $[x_1, x_2]$ положительна и на фазовой плоскости (x, p) изображается графиком — некоторой кривой. Продолжим эту кривую симметричным образом под отрезком. У нас получится замкнутая кривая (рис. 11б). Эту кривую можно рассматривать как траекторию движения частицы на фазовой плоскости (фазовую траекторию). Тогда стоящий слева в (67) удвоенный интеграл можно изобразить как криволинейный, взятый вдоль фазовой траектории, и интерпретировать как площадь, заметаемую при движении частицы по классической фазовой траектории. Далее, множитель $2\pi\hbar = h$ обычная постоянная Планка. В этих обозначениях условие квантования, а квантуется здесь энергия, значения которой можно пронумеровать и обозначить E_n , запишется следующим образом:

$$\oint p(z)dz = \oint \sqrt{2m[E_n - V(z)]}dz = h(n + 1/2). \quad (75)$$

Точки x_1 и x_2 зависят от n через значение E_n .

Строго говоря, выведенное условие квантования справедливо при $n \gg 1$, когда длина волны де Бройля λ мала. Действительно, для возможности отойти от точек поворота на несколько λ должно выполняться неравенство $\lambda \ll x_2 - x_1$, т. е. на отрезке должно помещаться много таких длин волн. Это возможно, если число n достаточно велико, так как n равно числу обращений в нуль плотности вероятности в классической области, а расстояние между соседними точками, в которых она обращается в нуль, имеет порядок $dx \sim h/p_n(x) = 2\pi\lambda$.

Однако в частных случаях условия квантования дают верные значения энергии при всех n . Например, из условия (75) находятся точные значения уровней энергии гармонического осциллятора, а из условия (74) — уровни энергии в кулоновском поле. Само это условие можно записать в том же виде, что и (75):

$$\oint p(r)dr = \oint \sqrt{2m\left(\frac{Ze^2}{r} - |E_n|\right)}dr = hn. \quad (76)$$

Итак, в квазиклассическом приближении частице наряду с координатами сопоставляется и импульс. По законам квантовой механики так делать нельзя из-за соотношения неопределенностей. Приближение этим запретом пренебрегает. Однако оно ставит другое ограничение. Равенства (75) и (76) можно истолковать так: между двумя соседними фазовыми траекториями (соседними значениями n) в фазовой плоскости имеется зазор по площади, равный h . Иначе можно сказать, что на каждую фазовую траекторию приходится фазовая площадь, равная h . Это ограничение позволяет проквантовать энергию. Условие квантования дает правильные результаты как для одномерного, так и для радиального случаев при $n \gg 1$, а иногда — при всех n .

Мы рассматривали одномерную задачу, где достаточно ввести фазовую плоскость. Для трехмерных задач приходится вводить шестимерное фазовое пространство. На одну фазовую траекторию тогда придется фазовый объем h^3 — по h на каждую степень свободы.

§ 3. Вариационный метод

Еще один приближенный метод, который будет рассмотрен, основан на вариационном принципе и называется вариационным методом.

Пусть нам необходимо найти дискретные с.з. и соответствующие с.в. оператора \hat{H} , т. е. решить уравнение

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n, \quad (\varphi_n, \varphi_m) = \delta_{nm}. \quad (77)$$

Возьмем произвольный вектор ψ и разложим его по с.в. рассматриваемой задачи:

$$\psi = \sum_{n=1} c_n \varphi_n. \quad (78)$$

Найдем квадратичную форму нашего оператора с этим вектором (что мы уже проделывали в главе II):

$$(\psi, \hat{H}\psi) = \sum_{n=1} \sum_{m=1} (c_n \varphi_n, \hat{H} c_m \varphi_m) = \sum_{n=1} \sum_{m=1} E_m c_n^* c_m (\varphi_n, \varphi_m) = \sum_{n=1} E_n |c_n|^2. \quad (79)$$

Для наименьшего с.з. — энергии основного уровня — легко получить неравенство

$$(\psi, \hat{H}\psi) \geq E_1 \sum_{n=1} |c_n|^2 = E_1(\psi, \psi). \quad (80)$$

Это неравенство запишем как ограничение на с.з., справедливое для произвольного вектора ψ :

$$E_1 \leq \frac{(\psi, \hat{H}\psi)}{(\psi, \psi)}, \quad (81)$$

Далее сформулируем вариационный принцип. Выбираем некоторую параметризацию для представления вектора ψ :

$$\psi = \psi_{\alpha, \beta, \dots} \quad (82)$$

и находим функцию параметров α, β, \dots

$$f(\alpha, \beta, \dots) = \frac{(\psi_{\alpha, \beta, \dots}, \hat{H}\psi_{\alpha, \beta, \dots})}{(\psi_{\alpha, \beta, \dots}, \psi_{\alpha, \beta, \dots})}. \quad (83)$$

Неравенство (81) выполняется при всех значениях параметров:

$$E_1 \leq f(\alpha, \beta, \dots). \quad (84)$$

В общем случае найдем инфимум (наименьшее значение или минимум) функции $f_{\alpha, \beta, \dots}$ по всем значениям параметров. Неравенство (84) останется справедливым и для инфимума:

$$E_1 \leq \inf_{\alpha, \beta, \dots} f(\alpha, \beta, \dots). \quad (85)$$

Если мы удачно подобрали параметризацию, то верхняя граница будет достаточно близка к оцениваемому первому с.з. даже при не очень большом числе параметров.

Если функция (82) непрерывна, то ее наименьшее значение принимается при некоторых значениях параметров α_1, β_1, \dots . Тогда значение функции (82) при этих значениях ее аргументов может служить оценкой для с.ф.:

$$\varphi_1 \approx \psi_{\alpha_1, \beta_1, \dots} \quad (86)$$

Если необходимо найти оценку второго с.з., то неравенство того же вида, что и (81), можно получить, наложив ограничение на векторы ψ : $\psi \perp \varphi_1$. Так как точно с.в. нам не известен, для этого ограничения используем приближенное представление вектора, т. е. неравенство будет иметь вид

$$E_2 \leq \frac{(\psi, \hat{H}\psi)}{(\psi, \psi)}, \quad (\psi, \psi_{\alpha_1, \beta_1, \dots}) = 0. \quad (87)$$

Затем опять задаем параметризацию и находим наименьшее значение функции при дополнительном условии. При необходимости процесс повторяется для следующих с.з.

Известны и другие вариационные принципы. Некоторые из них позволяют оценивать сразу несколько первых с.з. [27]. Заметим, что оценка с.з. снизу представляет нелегкую задачу. Этой задаче посвящены отдельные исследования и монографии, например [14].

Глава VIII. Спин и тождественность частиц

§ 1. Спин электрона и уравнения с его учетом

1. **Спиновый момент.** Спин электрона был открыт Дж. Уленбеком и С. Гаудсмитом в 1925 г. Он равен $1/2$ и, следовательно, дает две проекции на заданную ось. Поскольку спиновое пространство электрона имеет всего два измерения, естественно принять, что волновых функций у электрона — две, по одной на каждую проекцию спина. Такие функции принято изображать в виде двухрядных векторов:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Оператор спинового момента выражается через безразмерные матрицы Паули

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2)$$

причем используется представление, в котором матрица проекции на ось z диагональна:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Легко проверить, что оператор квадрата спинового момента имеет с.з. $\frac{3}{4}\hbar^2$, а с.з. проекции на ось z равны $\pm\frac{\hbar}{2}$. Соответствующие с.в. в принятом представлении операторов

$$u_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

2. **Уравнения с учетом спина.** Было несколько попыток сформулировать уравнение, аналогичное уравнению Шредингера и учитывающее спин электрона. Для свободной частицы это сделать довольно просто [25]. Состояние свободной частицы описывается волной (плоской или сферической), а ее спиновые состояния формируются независимо. Тогда квантовое уравнение, описывающее частицу, совпадает с уравнением Шредингера и определяет пространственную часть волновой функции, т. е. $\psi_1(\mathbf{r}) = \psi_2(\mathbf{r})$, а спиновая часть является линейной комбинацией собственных векторов двух спиновых состояний. То же самое будет при наличии электрического поля, так как это поле слабо взаимодействует со спином. Таким образом, теория Шредингера переносится на случай электрических полей [22].

Иначе обстоит дело, когда в системе присутствует магнитное поле. Спиновый момент порождает и магнитный момент, который, как и спин, не объясняется вращением. Гиромагнитное отношение для электрона в два раза больше, чем у вращающегося заряда. Заряд нейтрона равен нулю, но магнитным моментом нейтрон обладает. Для электрона магнитный момент равен $\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{mc}\mathbf{S}$. Заряд электрона считается равным $-e$. Магнитный момент взаимодействует с магнитным полем. Энергия взаимодействия равна $\frac{e}{mc}\mathbf{S}\mathbf{H}$, где \mathbf{H} — напряженность поля.

Как легко обнаружить, уравнение Шредингера формально получается, если в нерелятивистском соотношении между энергией и импульсом частицы

$$T = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (5)$$

заменить эти величины на операторы по правилу

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla, \quad T \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - V. \quad (6)$$

Под энергией T здесь понимается разность между полной и потенциальной энергиями. Влияние внешнего поля на импульс не учитывается. Стационарное уравнение получается заменой оператора энергии на полную энергию и имеет вид

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{\mathbf{p}}^2 + V \right] \psi = E\psi. \quad (7)$$

Нерелятивистское уравнение, обобщающее уравнение Шредингера и учитывающее спиновый момент электрона, было сформулировано В. Паули. Стационарное уравнение Паули имеет вид [22,25]

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A} \right)^2 - e\varphi - \frac{e\hbar}{2mc}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\mathbf{H} \right] \psi = E\psi. \quad (8)$$

В этом уравнении ψ — двухрядный вектор (1), φ и \mathbf{A} — скалярный и векторный потенциалы внешнего электромагнитного поля, \mathbf{p} — оператор импульса. Уравнение отражает то же соотношение между энергией и импульсом (5). Для частицы в поле сделаны следующие замены. Энергия заменена на разность $E - (-e\varphi)$, которая представляет только энергию движения (без потенциальной). Дополнительно импульс заменен на $\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c}\mathbf{A}$. Кроме того, добавлена энергия взаимодействия со спином.

Уравнение Паули достаточно хорошо описывает эффект Зеемана в не очень слабом поле. Если магнитное поле в нем устремить к нулю, оставив только электрическое, уравнение переходит в уравнение Шредингера. Можно учесть взаимодействие спина с электрическим полем, оно более слабое, чем с магнитным. Такое уравнение было решено для атома водорода и были найдены малые поправки к энергиям уровней, полученным согласно теории Шредингера. Эти поправки не согласовались с экспериментом.

Причина несоответствия в том, что уравнение Паули, как и уравнение Шредингера, — нерелятивистское. Сравнительно просто написать релятивистское обобщение уравнения Шредингера. Для этого операторы импульса и энергии следовало бы подставить в релятивистское соотношение между энергией и импульсом:

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2. \quad (9)$$

Если так сделать, то получится уравнение, называемое уравнением Клейна—Гордона, хотя у них были предшественники. Если его модифицировать для учета внешнего поля, а затем решить для атома водорода, то также получаются поправки, не совпадающие с экспериментом. Уравнение описывает частицы со спином 0.

Дело в том, что спиновые и релятивистские поправки имеют один порядок малости, так что учитывать одни и не учитывать другие нельзя: эта ошибка называется превышением точности. Необходимо было получить релятивистское уравнение, учитывающее спин.

3. Уравнение Дирака. Такое уравнение вывел П. А. М. Дирак в 1928 г. и оно получило его имя. Способ вывода был довольно оригинальный. Дираку не нравилось, что в уравнение Клейна—Гордона входит производная по времени второго порядка. Это означает, что для решения уравнения необходимо в начальный момент задать не только саму волновую функцию, но и скорость ее изменения со временем. Требовалось избавиться от второй производной по времени. Но если в релятивистском уравнении энергия (производная по времени) входит линейно, то и импульс (производные по координатам) должен входить линейно. Дирак действовал нетрадиционно. Дадим представление о его рассуждениях.

Извлечем формально из обеих частей равенства (9) квадратный корень и запишем результат в виде

$$E = mc^2 \beta + c \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p}. \quad (10)$$

Очевидно, что после возведения полученного равенства в квадрат должно получиться соотношение (9). Чтобы это требование выполнялось, необходимо, чтобы квадраты β и квадраты компонент вектора $\boldsymbol{\alpha}$ были равны 1, а между собой все эти величины антикоммутировали. Ясно, что такие величины не могут быть числами. Оказалось, что необходимые соотношения удовлетворяются, если в качестве β и $\boldsymbol{\alpha}$ взять квадратные матрицы четвертого порядка:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Можно исходить из того же соотношения (9), но записать его в виде

$$p_0^2 - \mathbf{p}^2 = m^2 c^2. \quad (12)$$

Тогда извлечение корня даст

$$p_\mu \gamma^\mu = p_0 \gamma^0 - \mathbf{p} \boldsymbol{\gamma} = mc. \quad (13)$$

В результате возведения в квадрат получается

$$(p_\mu \gamma^\mu)(p_\nu \gamma^\nu) = \frac{1}{2} p_\mu p_\nu (\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu) = p_\mu p^\mu. \quad (14)$$

Для совпадения правой и левой частей равенства необходимо, чтобы коэффициенты удовлетворяли соотношению

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}. \quad (15)$$

Такому соотношению удовлетворяют матрицы четвертого порядка, называемые матрицами Дирака. Их конкретный вид можно представить через двумерные матрицы, а именно, матрицы Паули (3), а также единичную I и нулевую θ матрицы:

$$\gamma^0 = \gamma_0 = \beta = \begin{pmatrix} I & \theta \\ \theta & -I \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\gamma} = \gamma^0 \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \theta & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \\ -\hat{\boldsymbol{\sigma}} & \theta \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Получим решения уравнения Дирака.

§ 2. Решения уравнения Дирака для свободного электрона

1. Уравнение. Уравнение Дирака для свободного электрона, то есть находящегося в пустом бесконечном пространстве без внешних полей, в релятивистски ковариантном представлении имеет вид

$$(\hat{\mathbf{p}}\underline{\gamma} - mc)\psi(\underline{\mathbf{r}}) = 0. \quad (17)$$

Здесь

$$\hat{\mathbf{p}}\underline{\gamma} = \hat{p}_0\gamma^0 - \hat{\mathbf{p}}\boldsymbol{\gamma} = i\hbar\left(\gamma^0\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{\gamma}\nabla\right), \quad (18)$$

где γ^μ — матрицы Дирака. Уравнение можно записать в виде уравнения Шредингера, если его умножить справа на $c\gamma^0$:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H_D\psi, \quad H_D = i\hbar c\nabla\boldsymbol{\alpha} + mc^2\gamma^0. \quad (19)$$

Ищем частное решение уравнения (17) в виде плоской волны

$$\psi(\underline{\mathbf{r}}) = w(\mathbf{p})\exp(-i\underline{\mathbf{p}}\underline{\mathbf{r}}/\hbar). \quad (20)$$

Тогда для спинора (биспинора), то есть четырехмерного вектора-столбца получается уравнение, по виду почти совпадающее с (17):

$$(\underline{\mathbf{p}}\underline{\gamma} - mc)w(\underline{\mathbf{p}}) = 0. \quad (21)$$

Однако теперь $\underline{\mathbf{p}}$ содержит вместо оператора сам импульс электрона. Приняв конкретное представление матриц (16), получим систему линейных однородных уравнений

$$\begin{aligned} p_0w_1 - p_xw_4 + ip_yw_4 - p_zw_3 - mcw_1 &= 0, \\ p_0w_2 - p_xw_3 - ip_yw_4 + p_zw_3 - mcw_2 &= 0, \\ -p_0w_3 + p_xw_2 - ip_yw_2 + p_zw_1 - mcw_3 &= 0, \\ -p_0w_4 + p_xw_1 + ip_yw_1 - p_zw_2 - mcw_4 &= 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Матрица этой системы

$$\underline{\mathbf{p}}\underline{\gamma} - mc = \begin{pmatrix} p_0 - mc & 0 & -p_z & -(p_x - ip_y) \\ 0 & p_0 - mc & -(p_x + ip_y) & p_z \\ p_z & p_x - ip_y & -(p_0 + mc) & 0 \\ p_x + ip_y & -p_z & 0 & -(p_0 + mc) \end{pmatrix}. \quad (23)$$

2. Решения уравнения. Решение однородной системы существует только при равном нулю определителе. Определитель матрицы (23)

$$\det(\underline{\mathbf{p}}\underline{\gamma} - mc) = (p_0^2 - m^2c^2 - p^2)^2. \quad (24)$$

Легко находятся два корня определителя $\pm\sqrt{m^2c^2 + p^2}$. Примем, что нулевая компонента импульса, пропорциональная энергии частицы, всегда $p_0 = \sqrt{m^2c^2 + p^2} > 0$, так что корни определителя $\pm p_0$.

Каждому из двух корней должны отвечать два решения, так как оба корня кратные. Полученные решения для положительного корня нормируем условием

$$\bar{w}^\tau(\mathbf{p})w^{\tau'}(\mathbf{p}) = w^{\tau\dagger}(\mathbf{p})\gamma^0w^{\tau'}(\mathbf{p}) = \delta_{\tau\tau'}. \quad (25)$$

В результате для положительного корня, положив по очереди четвертый и третий элемент равным нулю, получаем

$$w_{(1)}^{(-)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} p_z \\ p_x + ip_y \\ p_0 - mc \\ 0 \end{pmatrix}, \quad w_{(2)}^{(-)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} p_x - ip_y \\ p_z \\ 0 \\ p_0 - mc \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Для отрицательного корня выпишем сначала решения с первым и вторым равным нулю элементом, а затем заменим импульс \mathbf{p} на $-\mathbf{p}$. Тогда изменится знак не только у энергии, но и у пространственного импульса. В результате получим

$$w_{(1)}^{(+)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} 0 \\ p_0 - mc \\ p_x - ip_y \\ -p_z \end{pmatrix}, \quad w_{(2)}^{(+)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} p_0 - mc \\ 0 \\ p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Нормировка этих, вторых решений производится не на 1, а на -1 .

Итак, частные решения с определенным импульсом частиц примут форму

$$\psi_{1,2}^{(\pm)}(\underline{r}) = w_{(1,2)}^{(\pm)}(\mathbf{p}) \exp(\pm i \underline{p} \underline{r} / \hbar). \quad (28)$$

3. Оператор спиральности. Найдем такие линейные комбинации полученных решений, чтобы они были собственными векторами матричного оператора

$$\Sigma_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{p} \Sigma = \frac{1}{p} \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y & 0 & 0 \\ p_x + ip_y & -p_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & p_z & p_x - ip_y \\ 0 & 0 & p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Этот оператор является проекцией матрицы спинового момента на направление импульса и называется оператором спиральности. Очевидно, что он самосопряженный. Легко проверить, что он коммутирует с гамильтонианом $H_D = c \mathbf{r} \boldsymbol{\alpha} + mc^2 \gamma^0$. Действительно, матрицы Σ_l коммутируют с матрицей γ^0 и матрицами α_l с теми же номерами l и антикоммутируют, когда номера различаются.

Найдем сначала с.з. и с.в. этого оператора. Поскольку матрица оператора блочно-диагональна, достаточно исследовать двумерный блок. Уравнение на с.з. для него

$$\sigma_{\mathbf{p}} u = \frac{\mathbf{p}}{p} \boldsymbol{\sigma} u = \frac{1}{p} \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Из характеристического уравнения для определения с.з.

$$\lambda^2 - 1 = 0 \quad (31)$$

находим $\lambda = \pm 1$. Соответствующие с.в.

$$u_+(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2p(p+p_z)}} \begin{pmatrix} p + p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}, \quad u_-(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2p(p+p_z)}} \begin{pmatrix} -(p_x - ip_y) \\ p + p_z \end{pmatrix}, \quad \sigma_{\mathbf{p}} u_{\pm}(\mathbf{p}) = \pm u_{\pm}(\mathbf{p}). \quad (32)$$

Оба вектора нормированы на единицу. Конечно, они ортогональны, так как отвечают разным с.з. самосопряженного оператора. Легко убедиться также, что выполняются следующие равенства. Условие полноты системы решений

$$u_+ u_+^\dagger + u_- u_-^\dagger = 1 \quad (33)$$

и представление оператора спиральности через его с.в.

$$\sigma_{\mathbf{p}} = u_+ u_+^\dagger - u_- u_-^\dagger. \quad (34)$$

С.в. четырехмерного оператора можно составить из векторов (32), поместив их в верхнее или нижнее положение и дополнив нулями.

4. Решения с определенной спиральностью. Линейные комбинации полученных выше решений, обладающие определенной спиральностью, можно записать через двухэлементные столбцы (32) аналогично тому, как представляются матрицы Дирака через матрицы Паули. Решения для импульса \underline{p}

$$w_+^{(-)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} pu_+(\mathbf{p}) \\ (p_0 - mc)u_+(\mathbf{p}) \end{pmatrix}, \quad w_-^{(-)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} pu_-(\mathbf{p}) \\ -(p_0 - mc)u_-(\mathbf{p}) \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Решения для импульса $-\underline{p}$ (верхний индекс противоположен знаку импульса, нижний индекс — знак проекции спина)

$$w_+^{(+)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} (p_0 - mc)u_+(\mathbf{p}) \\ pu_+(\mathbf{p}) \end{pmatrix}, \quad w_-^{(+)}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2mc(p_0 - mc)}} \begin{pmatrix} -(p_0 - mc)u_-(\mathbf{p}) \\ pu_-(\mathbf{p}) \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Трехмерный импульс может быть любого знака, однако, знак энергии, включающей энергию покоя частицы, существенно разграничивает решения. Поэтому будем их характеризовать именно знаком энергии.

Можно проверить, что полученные решения ортогональны и нормированы. Векторы с положительной энергией нормированы на 1, а с отрицательной — на -1 . Условия ортонормированности записываются в виде

$$w_{\sigma'}^{\varepsilon' \dagger}(\mathbf{p}) \gamma^0 w_{\sigma}^{\varepsilon}(\mathbf{p}) = \bar{w}_{\sigma'}^{\varepsilon' \dagger}(\mathbf{p}) w_{\sigma}^{\varepsilon}(\mathbf{p}) = \varepsilon \delta_{\varepsilon \varepsilon'} \delta_{\sigma \sigma'}. \quad (37)$$

Решения уравнения (32) называются спинорами, а решения уравнения Дирака — биспинорами. При преобразованиях Лоренца эти геометрические объекты преобразуются определенным образом, образуя одно из представлений группы Лоренца.

5. Смысл решений с отрицательными энергиями. Итак, уравнение Дирака с четырехмерными матрицами имеет и решения, представляющиеся четырехрядными векторами. Уравнение имеет четыре типа решений. Два из них отвечают двум проекциям спина электрона, что естественно. Однако, как видно из предыдущего, уравнение Дирака имеет решения с отрицательной энергией. Это произошло из-за извлечения корня при выводе уравнения. Отрицательным энергиям отвечает вторая пара решений. Здесь опять проявляется наличие спина с двумя проекциями.

Отрицательные полные энергии встречались в нашей теории. Однако в релятивистском случае энергии включают в себя энергии покоя, т. е. отрицательные полные энергии означают отрицательность массы, что невозможно.

Дирак придумал выход из создавшегося положения (1930 г.). Он предположил, что все электронные состояния с отрицательными энергиями заняты и образуют невидимое и ненаблюдаемое море. Поэтому электрон с положительной энергией не может в силу принципа Паули, который будет сформулирован ниже, перейти в состояние с отрицательной энергией. Однако обратный переход возможен. В результате такого перехода в сплошном море отрицательных состояний образуется дырка. Этот подход называется теорией дырок. Дырка — это отсутствие электрона с отрицательной массой, т. е. частица с положительной массой, но с положительным же зарядом. В 1932 г. К. Д. Андерсон открыл такую частицу в космических лучах. Она была названа позитроном. Таким образом, уравнение предсказало новую частицу, о которой автор этого уравнения не подозревал.

В настоящее время уравнение Дирака наряду с уравнениями Максвелла лежит в основе квантовой электродинамики.

§ 3. Тонкая и сверхтонкая структура уровней атома водорода

1. Тонкая структура. Уравнение Дирака допускает включение внешнего поля, а потом его можно свести к уравнению второго порядка. Отметим, что при разложении составляющих уравнения Дирака второго порядка по степеням $1/c$ получается уравнение Паули.

Для атома водорода было получено точное решение. Поправки к энергии уровней, которые называются тонкой структурой, получаются правильными [5].

Сохраняющимися величинами в стационарных состояниях при этом наряду с энергией являются квадрат полного момента и его проекция. Полный момент равен сумме углового и спинового:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad (38)$$

и его квантовые числа, как обычно, обозначаются j и $m_j = -j, \dots, j$. Выполняется также обычное равенство $j = l \pm 1/2$.

В отличие от теории Шредингера энергия уровней зависит от двух квантовых чисел: n и j . Энергия уровня, близкого к уровню теории Шредингера с главным квантовым числом n , и числом j , определяющим величину квадрата полного момента $j(j+1)\hbar^2$, дается формулой

$$E_{nj} = \frac{m_0 c^2}{(1 + \alpha^2/n_1^2)^{1/2}} - m_0 c^2. \quad (39)$$

Здесь $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры. Ее название объясняется именно тем, что она входит в формулу (39). Число n_1 близко к главному числу:

$$n_1 = n + \sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha^2} - (j+1/2) = n - \frac{\alpha^2}{\sqrt{(j+1/2)^2 - \alpha^2} + (j+1/2)}. \quad (40)$$

В энергию (39) не включена энергия покоя электрона.

Имеется два типа решений. Дело в том, что в теории Шредингера сохранялся квадрат углового момента с квантовым числом l . В релятивистской теории он строго не сохраняется, но так как релятивистские поправки малы, то угловой момент должен «почти сохраняться». В одном из квантовых состояний $l = j - 1/2$, в другом состоянии $l = j + 1/2$. В реальных стационарных состояниях эти частные состояния смешаны в определенных пропорциях, их волновые функции входят в результирующие функции с коэффициентами C_- и C_+ . При этом в одном типе решений отношение $|C_-/C_+| \approx \alpha$, во втором $|C_-/C_+| \approx 1/\alpha$. Это означает, что при измерении одновременно квадратов полного и углового моментов при закрепленном j мы в одном типе состояний будем получать один раз $l = j + 1/2$ на 10^4 значений $l = j - 1/2$, а в другом типе — наоборот, так как отношение вероятностей равно $|C_-/C_+|^2$.

Подсчитаем полное число решений с данным главным квантовым числом n . Состояния первого типа могут иметь азимутальные числа $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ и, следовательно, $j = 1/2, 3/2, \dots, n - 1/2$. Каждое из них имеет состояния с определенными проекциями полного момента, и число их при данном j равно $2j + 1$. Всего состояний первого типа $2 + 4 + 6 + \dots + 2n = n(n + 1)$. В состояниях второго типа $l = 1, 2, \dots, n - 1$, $j = 1/2, 3/2, \dots, n - 3/2$. Число таких состояний $2 + 4 + \dots + 2n - 2 = n(n - 1)$. Таким образом, число состояний с данным n равно $2n^2$, о чем уже говорилось в § 5 главы V.

Поскольку $\alpha^2 \approx 10^{-4}$, то энергию можно разложить по степеням α^2 и найти поправки к теории Шредингера. Ограничимся первыми тремя слагаемыми в разложении. Сначала разложим n_1 :

$$n_1 = n - \frac{\alpha^2}{\sqrt{(j + 1/2)^2 - \alpha^2} + (j + 1/2)} \approx n - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{j + 1/2}. \quad (41)$$

Здесь не требуется находить следующие слагаемые разложения, так как на квадрат n_1 делится малая величина α^2 . В формулу (39) подставим разложение n_1 и найдем окончательное выражение для энергии уровней с учетом слагаемых порядка α^4 :

$$E_{nj} \approx -\frac{m_0 e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (42)$$

Множитель, стоящий перед квадратной скобкой в последнем выражении, — нерелятивистская энергия по Шредингеру, в скобках — поправка к единице. Поправки более высокого порядка находить нецелесообразно, так как они перекрываются большими поправками, объясняющимися другими причинами.

В соответствии с зависимостью энергии от момента уточняются спектроскопические обозначения состояний. В них дополнительно указывается квантовое число j по схеме $n \text{ } ^l j$. Как и раньше, азимутальное квантовое число заключено в кавычки, так как вместо него указывается соответствующая буква. Например, основное состояние атома водорода обозначается $1S_{1/2}$, состояния второго уровня — $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ и $2P_{3/2}$, третьего — $3S_{1/2}$, $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$, $3D_{3/2}$, $3D_{5/2}$ и т. д.

2. Другие поправки. Уравнение Дирака, как и уравнение Шредингера, одночастичное. Теория, которая оперирует со многими частицами (причем они могут при взаимодействии исчезать и появляться; например, фотоны — излучаться и поглощаться, электроны и позитроны — рождаться и аннигилировать), называется квантовой электродинамикой. Она развивалась в 40–50 годы двадцатого столетия и оформилась после работ Р. Фейнмана, который разработал технику диаграмм, сильно упростившую вычисление вероятностей квантово-электродинамических процессов.

Диаграммы наряду с привычными процессами, например, процессом рассеяния или процессами аннигиляции и рождения электрон-позитронных пар, описывают и некоторые другие, довольно странные с первого взгляда [5]. Например, среди процессов второго порядка, т. е. с двумя точками взаимодействия электронов (позитронов) с фотонами, имеются так называемые диаграммы «собственной энергии фотона», «собственной энергии электрона» и «поляризации вакуума». Согласно первой из перечисленных диаграмм летящий фотон рождает виртуальную пару электрон-позитрон, которая тут же аннигилирует в тот же фотон. Вторая описывает аналогичный процесс с электроном: летящий электрон излучает виртуальный фотон, который сам же и поглощает. Третья диаграмма вообще начинается и кончается ничем: в вакууме рождается виртуальная пара, поглотив виртуальный же фотон, затем пара аннигилирует, излучив породивший ее фотон. Эти процессы виртуальные. Во всех трех случаях начальное и конечное состояния совпадают, т. е. в целом ничего не происходит. Вычисления же приводят к бесконечным вероятностям таких процессов (именно потому, что они могут происходить все время).

В квантовой электродинамике имеются рецепты, как избавиться от возникающих бесконечностей. Эти рецепты объединены в теорию перенормировок массы и заряда. Виртуальные процессы дают вполне конечные поправки (называемые радиационными) к вероятностям вполне реальных процессов и к реальным величинам. Одной из таких величин является энергия уровней атомов. Из-за виртуальных процессов энергии их уровней слегка изменяются. В частности уровни атома водорода $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$ перестают совпадать, хотя числа j у них одинаковые. Уровень $2S_{1/2}$, как впервые вычислил Г. Бете, оказывается выше примерно на 1000 МГц . Современное теоретическое значение этого сдвига, называемого лэмбовским, 1058.03 МГц , а экспериментальное — 1057.77 МГц . Напомним, что сам уровень имеет энергию порядка 10^9 МГц . Такая высокая точность расчета достигнута несмотря на безупречную процедуру избавления от бесконечностей. Заметим, что экспериментальное определение сдвига — тоже очень тонкая проблема. Измерения надо было производить в радиодиапазоне, а ширина уровней сравнима с лэмбовским сдвигом. Тем не менее все трудности были преодолены В. Лэмбом и Р. Ризерфордом (1947 г), за что они были удостоены Нобелевской премии по физике 1955 г.

Расщепление уровней вызывает и взаимодействие спина электрона со спином протона. В результате появляется еще одно квантовое число, характеризующее сумму полного момента \mathbf{J} электрона со спиновым моментом ядра: $f = j \pm 1/2$. В спектроскопическое обозначение включается и это число по схеме $n \text{ } ^l j^f$. Такое расщепление называется сверхтонкой структурой.

3. Схема первых двух уровней. Первый, основной, уровень атома водорода $1S_{1/2}$ имеет точное значение азимутального квантового числа $l = 0$. Релятивистские поправки приводят к тому, что он понижается на 43800 МГц . Однако измерить такой сдвиг невозможно ввиду его малости и отсутствия репера. Сверхтонкая структура расщепляет уровень на два подуровня с разностью энергий 1420 МГц . Переходы между этими подуровнями дают линию 21 см , играющую большую роль в астрофизике. По этой линии в основном определяют распределение нейтрального водорода в нашей Галактике и других галактиках. Коэффициент спонтанного перехода очень мал, $A = 2.85 \cdot 10^{-15} \text{ с}^{-1}$, время жизни атома в возбужденном состоянии $3 \cdot 10^{14} \text{ с} \approx 10^7 \text{ лет}$. Однако водорода так много в галактиках, что излучение его достаточно мощное. Температура возбуждения уровня равна 0.07 К , возбуждение происходит электронными ударами.

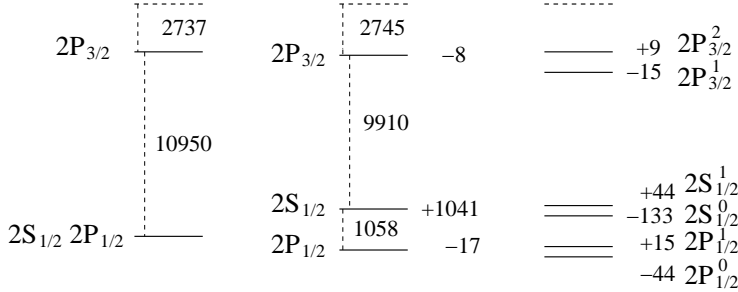


Рис. 13. Расщепление второго уровня атома водорода.

Схема второго уровня гораздо богаче (рис. 13). За счет релятивистских и спиновых поправок возникает тонкая структура, т. е. два уровня: уровень $2P_{1/2}$ лежит ниже шредингеровского на 2737 МГц , двойной уровень $2S_{1/2} + 2P_{1/2}$ — ниже на 13685 МГц . Разность между уровнями 10950 МГц . Влияние поляризации вакуума приводит к понижению уровней $2P_{3/2}$ и $2P_{1/2}$ соответственно на 7 и 17 МГц и к поднятию уровня $2S_{1/2}$ на 1041 МГц . В результате образуется упомянутый лэмбовский сдвиг в 1058 МГц . Расстояние между $2S_{1/2}$ и $2P_{3/2}$ равно 9910 МГц .

Сверхтонкое расщепление приводит к следующим результатам: подуровень $2P_{3/2}^2$ располагается выше на 9 , а $2P_{3/2}^1$ — ниже на 15 МГц , чем $2P_{3/2}$. Соответственно, $2S_{1/2}^1$ $2S_{1/2}^0$ — выше на 44 и ниже на 133 , чем $2S_{1/2}$, а $2P_{1/2}^1$ $2P_{1/2}^0$ — выше на 15 и ниже на 44 по сравнению с $2P_{1/2}$.

Более высокие уровни также сдвигаются и расщепляются, но слабее. Расщепления и сдвиги высоких уровней становятся значительными у атомов с большими зарядами ядра.

§ 4. Тожественность частиц

1. Принцип неразличимости. Тожественность квантовомеханических частиц по существу не отличается от тождественности обычных, макроскопических, тел. Шары одного бильярда неразличимы, если на них нет номеров. Однако, можно проследить пути шаров и по ним отличить один шар от другого.

Не так в микромире. Зафиксировав в какой-то момент два электрона в разных ловушках, а затем отпустив их, мы не сможем сказать, какой из них попадет в другую ловушку через некоторое время, так как у частиц микромира отсутствуют траектории. В этом принципиальная разница между тождественностью в макро- и микромире. Сформулируем принцип неразличимости тождественных частиц математически.

Состояние частицы характеризуется полным набором квантовых чисел, которые определяют волновые функции, зависящие от пространственных и спиновых координат. Обозначим совокупность таких координат через $\tau = (\mathbf{r}, s)$, где s — проекция спина на некоторую ось.

Для формулировки принципа придется уточнить, что понимается в квантовой механике под координатами [10]. Мы приписываем частице пространственные координаты — радиус-вектор \mathbf{r} , от которых зависит волновая функция $\psi(\mathbf{r})$, описывающая состояние. Как известно, $|\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r$ — вероятность обнаружить частицу в элементе объема d^3r около точки \mathbf{r} . Ясно, что \mathbf{r} вовсе не радиус-вектор частицы. Он становится таковым, только если частица обнаруживается именно в этом месте соответствующим прибором. Таким образом, \mathbf{r} — радиус-вектор не частицы, а прибора, «желающего» поймать частицу, или просто места, в котором частица может появиться с определенной вероятностью. Соответствующим образом измеряются и спиновые координаты, то есть проекции спина.

Пусть теперь у нас имеются две частицы. Полные наборы «их координат» обозначим τ_1 и τ_2 . По только что высказанной интерпретации это — координаты двух приборов. Вероятность обнаружить одну частицу в первом приборе, а вторую — во втором в пределах изменения координат $d\tau_1$ и $d\tau_2$ равна $|\psi(\tau_1, \tau_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$. Переставим приборы. Приборы — макроскопические устройства, и переставлять их можно. Вероятность, что опять-таки одна частица попадет в первый прибор, а другая — во второй, от перестановки приборов не изменится, так что

$$|\psi(\tau_2, \tau_1)|^2 d\tau_1 d\tau_2 = |\psi(\tau_1, \tau_2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (43)$$

и, так как зазоры координат не изменились,

$$|\psi(\tau_2, \tau_1)| = |\psi(\tau_1, \tau_2)|. \quad (44)$$

Совпадение модулей означает возможное различие волновых функций на фазовый множитель:

$$\psi(\tau_2, \tau_1) = e^{i\alpha} \psi(\tau_1, \tau_2). \quad (45)$$

Сделав перестановку приборов еще раз, получим, что $e^{2i\alpha} = 1$ и, следовательно, $e^{i\alpha} = \pm 1$.

2. Два класса частиц. Из рассуждения предыдущего пункта следует, что при перестановке координат, сопоставляемых двум частицам, волновая функция, зависящая от них, либо не меняется вовсе, либо меняет знак. В первом случае эта функция симметрична относительно полных наборов своих аргументов, во втором — антисимметрична. Можно показать, что свойство симметрии или антисимметрии не может измениться со временем [22,25]. В связи с этим можно сформулировать пятый постулат.

Пятый постулат квантовой механики. Все элементарные частицы делятся на два класса: одни описываются симметричными волновыми функциями, другие — антисимметричными. Первые имеют целый спин, вторые — полуцелый.

Первое утверждение постулата мы доказали. Второе доказывается в релятивистской квантовой электродинамике [5].

Из постулата вытекает одно следствие: *частицы с полуцелым спином не могут иметь совпадающими полные наборы координат, т. е. находиться в одной точке с одинаковыми проекциями спина.* Действительно, антисимметричная функция $\psi(\tau, \tau) = 0$, так как при перестановке аргументов она должна менять знак, а на самом деле она не меняется. Это свойство называется принципом запрета или принципом Паули. Еще одну формулировку этого принципа получим ниже.

Ясно, что свойства, сформулированные для двух частиц, остаются верными и для любого числа тождественных частиц.

3. Волновые функции невзаимодействующих частиц. Пусть $\hat{H}_0(\tau)$ — гамильтониан одной частицы и мы знаем его с.з. и с.ф.:

$$\hat{H}_0(\tau)\psi_n(\tau) = E_n\psi_n(\tau). \quad (46)$$

Если система состоит из N одинаковых частиц и можно пренебречь их взаимодействием, то гамильтониан системы

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_0(\tau_j). \quad (47)$$

Стационарное уравнение на собственные значения энергии

$$\hat{H}\Psi(\tau_1, \dots, \tau_N) = E\Psi(\tau_1, \dots, \tau_N) \quad (48)$$

допускает разделение переменных. Ищем решение в виде

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_N) = \prod_{j=1}^N \psi_{n_j}(\tau_j). \quad (49)$$

При подстановке произведения (49) в уравнение (48) каждый оператор из суммы (47) действует только на функцию с теми же аргументами, от которых сам зависит. В результате приходим к выводу, что все такие произведения являются решениями уравнения (48), причем

$$E = \sum_{j=1}^N E_{n_j}. \quad (50)$$

Однако не все решения уравнения (48) имеют физический смысл. Они еще должны обладать определенными свойствами симметрии. Произведения вида (49) требуется симметризовать.

Для двух частиц симметризацию произвести совсем легко. Если функции одинаковые, то симметрично их произведение, а антисимметричную комбинацию составить невозможно. Если же функции $\psi_{n_1}(\tau)$ и $\psi_{n_2}(\tau)$ разные, то симметричная и антисимметричная их комбинации имеют, соответственно, вид

$$\Psi_s(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1}(\tau_1)\psi_{n_2}(\tau_2) + \psi_{n_1}(\tau_2)\psi_{n_2}(\tau_1)], \quad (51)$$

$$\Psi_a(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{n_1}(\tau_1)\psi_{n_2}(\tau_2) - \psi_{n_1}(\tau_2)\psi_{n_2}(\tau_1)]. \quad (52)$$

Аналогично симметричная функция для N частиц при различных функциях

$$\Psi_s(\tau_1, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(n_1 \dots n_N)} \prod_{j=1}^N \psi_{n_j}(\tau_j), \quad (53)$$

где сумма берется по всем перестановкам индексов $(n_1 \dots n_N)$. Если некоторые функции совпадают, то их симметризовать не следует, а их число исключается из нормирующего множителя $N!$.

Антисимметричные функции выражаются такой же суммой, что и (53), однако в ее слагаемые добавляются знаки, обеспечивающие антисимметрию. Знак берется в соответствии с четностью или нечетностью перестановки $[n_1 \dots n_N]$:

$$\Psi_a(\tau_1, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(n_1 \dots n_N)} (-1)^{[n_1 \dots n_N]} \prod_{j=1}^N \psi_{n_j}(\tau_j). \quad (54)$$

Но такая сумма, как известно, равна определителю, составленному из строк, в которых функции расположены, например, по порядку номеров их аргументов:

$$\Psi_a(\tau_1, \dots, \tau_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\tau_1) & \dots & \psi_{n_1}(\tau_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(\tau_1) & \dots & \psi_{n_N}(\tau_N) \end{vmatrix}. \quad (55)$$

Если какие-либо две функции совпадают, то определитель содержит одинаковые строчки и равен нулю. Этот факт отражает принцип Паули, формулировка которого следующая: *Две взаимодействующие частицы с полуцелым спином не могут находиться в одном и том же состоянии.*

4. Волновые функции двух взаимодействующих электронов в электрическом поле. Уравнение Шредингера не учитывает спина. Однако, как уже говорилось, если частицы находятся во внешнем электрическом поле, то его взаимодействие со спинами слабо и им можно пренебречь. Тогда пространственные и спиновые переменные разделяются, и найденные при решении уравнения Шредингера волновые функции пространственных координат можно просто умножить на спиновые функции — двухрядные векторы, называемые спинорами.

В этом пункте рассмотрим описание системы из двух взаимодействующих электронов. Их полные волновые функции должны быть антисимметричными. Их можно получить двумя способами: либо симметричную пространственную функцию умножить на антисимметричную спиновую, либо, наоборот, антисимметричную пространственную — на симметричную спиновую.

Пусть пространственные функции системы $\psi_{n_1}(\mathbf{r})$ и $\psi_{n_2}(\mathbf{r})$. Их симметричная и антисимметричная комбинации

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2}}, \quad (56)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2}(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2}}. \quad (57)$$

Если функции совпадают, то симметричная комбинация равна просто их произведению:

$$\psi_s = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_1}(\mathbf{r}_2), \quad (58)$$

а антисимметричную составить невозможно.

Пусть одночастичные спиноры, отвечающие проекциям спина на ось z , равным $\hbar/2$ и $-\hbar/2$, обозначены

$$u_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, u_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (59)$$

Из них для двух электронов можно составить три симметричные и одну антисимметричную комбинации (в индексах указаны полный спин и его проекция на ось z):

$$u_{11} = u_+^{(1)}u_+^{(2)}, u_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_+^{(1)}u_-^{(2)} + u_+^{(2)}u_-^{(1)}], u_{1-1} = u_-^{(1)}u_-^{(2)}, \quad (60)$$

$$u_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_+^{(1)}u_-^{(2)} - u_+^{(2)}u_-^{(1)}]. \quad (61)$$

Произведения двух спиноров образуют так называемое прямое произведение. Этот термин означает, что при применении к нему какого-либо оператора на спиноры с аргументами 1 воздействуют части оператора, зависящие от этих аргументов. Аналогично с аргументами 2.

Для получения полной волновой функции двух электронов надо симметричную пространственную функцию умножить на антисимметричную спиновую и наоборот. Заметим, что в такой форме волновые функции отличаются от тех, которые получаются по схеме предыдущего пункта, т. е. в виде определителей. Можно, однако, показать, что функции одного вида выражаются через функции другого линейным образом.

§ 5. Атом гелия

1. Классификация уровней. Оператор Гамильтона для атома гелия без учета движения ядра имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (62)$$

где

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{2e^2}{r} \quad (63)$$

— оператор, равный сумме кинетической энергии электрона и его потенциальной энергии в поле ядра с зарядом $Z = 2$. Последнее слагаемое в (62) — потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов.

С.ф. оператора \hat{H}_0 нам известны — это кулоновские функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$. В нулевом приближении пренебрегаем взаимодействием электронов. Тогда полные волновые функции строятся по схеме, приведенной в конце предыдущего параграфа. Пусть мы строим эти функции, исходя из состояний с квантовыми числами $n_1l_1m_1$ и $n_2l_2m_2$. Оба главных квантовых числа не могут быть больше 1. Из-за особенности схемы уровней электрона в кулоновском поле, согласно которой расстояние второго уровня до континуума меньше, чем до первого, состояние с двумя возбужденными электронами неустойчиво. Энергии одного из электронов достаточно, чтобы выбить второй из атома. При возбуждении обоих электронов происходит так называемая автоионизация, и атом гелия превращается в ион. Поэтому одно из главных квантовых чисел необходимо взять равным 1, т. е. в качестве одной из функций — $\psi_{100}(\mathbf{r})$. Вторую обозначим $\psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r})$.

Из этих функций составляем симметричные и антисимметричные комбинации, которые умножаем соответственно на антисимметричные и симметричные спиноры. Энергии всех этих состояний в отсутствие взаимодействия между электронами одинаковы и в атомной системе единиц равны

$$E_n(\text{He}) = E_1 + E_n = -\frac{2^2}{2} - \frac{2^2}{2n^2} = -2 - \frac{2}{n^2}. \quad (64)$$

Состояния с симметричными пространственными функциями можно умножать только на единственную спиновую комбинацию (61), а с антисимметричными — на одну из трех (60). Поэтому первые состояния называются синглетными, а вторые — триплетными.

Если и для второго электрона $n = 1$, то из пространственных функций можно соорудить только одну симметричную комбинацию в виде произведения $\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)$. Ее можно умножить только на антисимметричную спиновую комбинацию (61), которая единственна. Поэтому основное состояние атома гелия синглетно. Все остальные могут быть как синглетными, так и триплетными.

2. Энергия основного состояния. Рассчитаем ее двумя способами, используя атомные единицы.

1) *Расчет по теории возмущений.* Как сказано выше, в нулевом приближении волновая функция основного состояния атома гелия есть просто произведение с.ф. основного состояния водородоподобного атома с зарядом ядра $Z = 2$. Запишем ее в виде

$$\psi_Z(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_1} \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_2} = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Zr_1 - Zr_2} \quad (65)$$

при $Z = 2$. В этом же приближении энергия $E_1(\text{He}) = -4$.

Будем рассматривать энергию взаимодействия электронов как возмущение. Поскольку уровень невырожден, первая поправка равна среднему значению возмущения в невозмущенном состоянии. Найдем ее, не подставляя сначала $Z = 2$. Требуется вычислить шестикратный интеграл — по \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Три интегрирования выполнить очень просто. Для этого при интегрировании по \mathbf{r}_2 выберем систему координат так, чтобы полярная ось при закрепленном \mathbf{r}_1 была направлена по \mathbf{r}_1 . Тогда $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}$. При таком выборе осей ни функция (65), ни возмущение не зависят ни от азимутов, ни от зенитного угла θ_1 . По этим трем переменным интегралы можно взять сразу, что дает множитель $2\pi \cdot 2\pi \cdot 2 = 8\pi^2$. Остаются интегралы по r_1 , r_2 и по углу θ_2 . Вместо угла θ_2 введем переменную интегрирования $\mu = \cos \theta_2$. Заметим также, что вместо r_1 и r_2 можно ввести переменные $r'_1 = Zr_1$ и $r'_2 = Zr_2$. Так как функция, стоящая при экспонентах, однородна по r_1 и r_2 , то множитель Z вынесется в первой степени. Это согласуется с замечанием, сделанным ранее, что все масштабы

в водородоподобных атомах пропорциональны $1/Z$. В нашем случае находится среднее от величины, обратной радиальному расстоянию. В результате поправка, деленная на Z , равна

$$\begin{aligned} \frac{a_1}{Z} &= 8\pi^2 \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_{-1}^1 \frac{d\mu}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \mu}} \frac{1}{\pi^2} e^{-2r_1 - 2r_2} = 8 \int_0^\infty e^{-2r_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\infty e^{-2r_2} r_2^2 dr_2 \frac{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \mu}}{-r_1 r_2} \Big|_{-1}^1 = \\ &= 8 \int_0^\infty e^{-2r_1} r_1 dr_1 \int_0^\infty e^{-2r_2} r_2 dr_2 [r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|] = 8 \int_0^\infty e^{-2r_1} r_1 dr_1 \left[\int_0^{r_1} e^{-2r_2} r_2 dr_2 2r_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2r_2} r_2 dr_2 2r_1 \right] = \\ &= 16 \int_0^\infty r_1 e^{-2r_1} dr_1 \left[\frac{1}{4} - e^{-2r_1} \left(\frac{r_1^2}{2} + \frac{r_1}{2} + \frac{1}{4} \right) + e^{-2r_1} \left(\frac{r_1^2}{2} + \frac{r_1}{4} \right) \right] = 16 \int_0^\infty r_1 e^{-2r_1} dr_1 \left[\frac{1}{4} - \frac{r_1 + 1}{4} e^{-2r_1} \right] = 4 \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{16} - \frac{2}{64} \right] = \frac{5}{8}. \end{aligned} \quad (66)$$

При $Z = 2$ поправка к энергии в атомной системе равна $5/4$, а энергия основного уровня $E_1(\text{He}) = -4 + 5/4 = -11/4 = -2.75$ атомных единиц (а. е.) или -74.8 эВ. Более точное значение, известное из эксперимента и уточненных расчетов: -78.9 эВ. Это энергия отрыва обоих электронов, т. е. энергия двукратной ионизации атома гелия. Энергия однократной ионизации — это такая энергия ΔE , которую требуется добавить к энергии уровня, чтобы от атома оторвать один электрон. В случае атома гелия после отрыва одного электрона останется водородоподобный ион с зарядом $Z = 2$ и энергией основного уровня -2 . Значит, $\Delta E = 0.75$ а. е. или 20.4 эВ. Более точное значение энергии однократной ионизации 0.90 а. е. = 24.5 эВ, так что методом теории возмущений эту величину мы нашли с погрешностью 20% .

2) *Расчет вариационным методом.* Теперь применим вариационный метод в том виде, как он был сформулирован в последнем параграфе предыдущей главы.

В качестве параметризации возьмем функцию (65), считая Z варьируемым параметром. Найдём квадратичную форму гамильтониана (62). Вычислим шестикратные интегралы от отдельных слагаемых гамильтониана. Проще всего это сделать для слагаемых, содержащих $1/r$. Если это $1/r_1$, то интеграл от с.ф., зависящей от r_2 , равен 1. Поэтому можно найти среднее значение от $1/r$ с с.ф. $\psi_{100}(\mathbf{r})$. Это среднее будет пропорционально Z , поэтому вычисление можно произвести при $Z = 1$:

$$(\psi_Z, \psi_Z/r_1) = Z(\psi_{100}, \psi_{100}/r) = Z \frac{4\pi}{\pi} \int_0^\infty e^{-2r} r dr = Z, \quad (67)$$

так что сумма средних значений потенциальных энергий электронов равна $-4Z$.

Найдём теперь среднее от кинетической энергии. Вычисление среднего от оператора Лапласа громоздко, поэтому мы поступим иначе. Мы знаем, что полная энергия иона с зарядом ядра Z равна $-Z^2/2$, а среднее значение потенциальной энергии $-Z/r$ равно $-Z^2$. Следовательно среднее от кинетической энергии равно $Z^2/2$. Среднее от энергии взаимодействия мы уже нашли.

Собрав все вместе, найдём, что среднее значение гамильтониана

$$f(Z) = (\psi_Z, \hat{H} \psi_Z) = 2 \frac{Z^2}{2} - 4Z + \frac{5}{8}Z = Z^2 - \frac{27}{8}Z. \quad (68)$$

Минимум этой функции достигается при $Z = 27/16 = 1.69$, так что

$$E_1(\text{He}) \approx \left(\frac{27}{16} \right)^2 - \frac{27}{8} \frac{27}{16} = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 = -2.85. \quad (69)$$

Полученное значение для энергии однократной ионизации гелия даёт $\Delta E = 0.85$ а. е. = 23.1 эВ, погрешность которой теперь около 5% .

Таким образом, расчет вариационным методом точнее, чем по теории возмущений. Заметим, что наилучшее значение для энергии получается не при $Z = 2$, когда $f(2) = -11/4$, что даёт расчет по теории возмущений, а при $Z = 27/16 = 1.69$. Такое обстоятельство можно интерпретировать следующим образом. Каждый электрон движется в поле ядра и другого электрона. Эффективное значение $Z = 1.69$ получается меньшим 2 потому, что другой электрон частично экранирует заряд ядра.

3. Возбужденные состояния. Для них составляем симметричную (с плюсом) и антисимметричную (с минусом) комбинации пространственных водородоподобных с.ф. с $Z = 2$:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{2}}, \quad n > 1. \quad (70)$$

Симметричные умножаем на единственную антисимметричную, антисимметричные — на одну из трех симметричных спиновых волновых функций. Произведения первого типа образуют синглетные состояния, второго типа — триплетные.

Найдем поправку первого порядка к энергии $-2 - 2/n^2$ по теории возмущений. Так как возмущение не содержит спиновых переменных, в этом приближении спиновые функции роли не играют, т. е. все триплетные состояния с одинаковыми числами n и l имеют одну и ту же энергию. Число m также не влияет на энергию.

Выражение для поправки к энергии для состояний обоих типов представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$a_1^\pm = \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_\pm^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C \pm A. \quad (71)$$

Первое получается, если с.ф. взять просто в виде произведения $\psi(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)$:

$$C = \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (72)$$

Перестановка аргументов ничего не меняет. Вторая часть обязана своим появлением симметризации с.ф.:

$$A = A^* = \int \frac{d^3r_1 d^3r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1). \quad (73)$$

Все следствия квантовомеханической тождественности частиц называются обменными эффектами. Величина A называется обменным интегралом. Он положителен (положительность интеграла C сомнений не вызывает). Поэтому все триплетные состояния лежат ниже по энергии, чем синглетные.

4. Схема уровней атома гелия. Она построена в результате проведенных многочисленных расчетов и спектроскопических измерений.

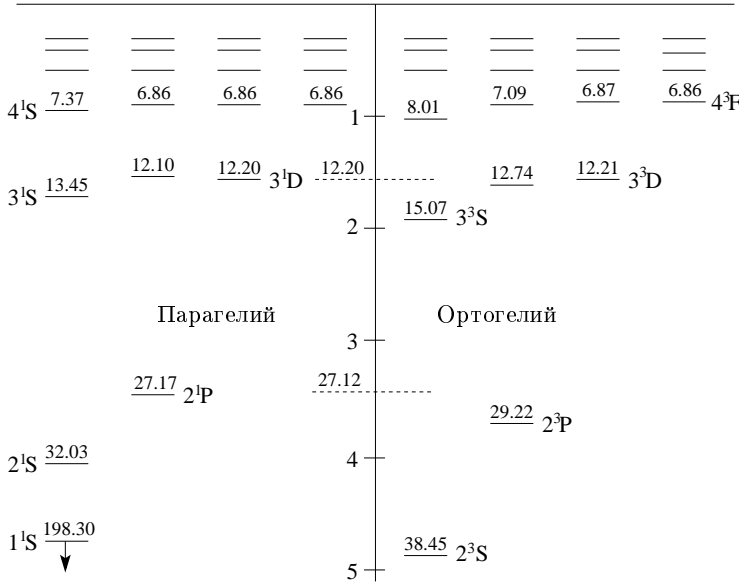


Рис. 14. Схема уровней атома гелия.

Схема первых четырех уровней энергии атома гелия приведена на рис. 10 без знаков минус, т. е. даны энергии однократной ионизации с данного уровня. Единицы, в которых приводятся энергии — тысячи обратных сантиметров. Приведем переводные множители: $1 \text{ см}^{-1} = 1.986 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} = 1.240 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$. Одновременно с энергиями указывается спектроскопическое обозначение состояний, которое строится по схемам n^1l для синглетов и n^3l для триплетов (смысл кавычек у азимутального квантового числа был объяснен в конце главы V). Пунктиром отмечены уровни энергии ионизованного гелия, а цифры у средней вертикальной черты указывают энергии в эВ.

Как видно из схемы на рис. 14, все триплетные состояния действительно лежат глубже синглетных, но с возрастанием номера уровня различие между ними сглаживается.

Переходы между синглетными и триплетными состояниями запрещены очень сильно [6]. Фактически такие переходы совершаются через ионизацию и последующую рекомбинацию с другой мультиплетностью. Таким образом, можно сказать, что в природе существуют две разновидности атомов гелия. Они имеют и различные

названия: синглетный атом называется парагелием, триплетный — ортогелием. Различие между ними заключается в том, что у парагелия полный спин двух электронов равен 0, т. е. спины их антипараллельны, в то время как спины электронов ортогелия параллельны и их сумма равна 1. Проекция момента у парагелия только одна (равная 0), а у ортогелия проекций 3: $-1, 0, +1$.

Итак, в курсе рассмотрены атомы водорода и гелия, т. е. атомы с одним и двумя электронами. Более подробная теория таких атомов содержится в книге [6].

Глава IX. Элементарная теория столкновений

Теория столкновений — одна из самых обширных частей квантовой механики. Ей обычно уделяется большое внимание в книгах по квантовой механике [22,38], ей посвящены многочисленные специальные монографии и учебники [28,36]. В нашем курсе будут даны только самые начальные элементы этой теории. Рассматриваем только упругие парные столкновения частиц, при которых не меняется внутренняя структура сталкивающихся частиц, т. е. не происходит возбуждения, ионизации или поглощения частиц. Результат столкновения — изменение состояния каждой частицы как целого. Частицы считаются нерелятивистскими.

Для демонстрации особенностей столкновений квантовых частиц сначала изложим классическую теорию упругих столкновений.

§ 1. Классическое эффективное сечение упругих столкновений

1. Предположения и описание движения частиц. В этом параграфе рассматриваются столкновения двух классических частиц при перечисленных ниже предположениях [20].

1) Частицы не исчезают. Такое столкновение называется рассеянием.

2) Столкновения упругие, т. е. внутренняя структура частиц не меняется. Частицы считаются материальными точками.

3) Взаимодействие частиц потенциально, т. е. сила, с которой каждая частица действует на другую, зависит только от взаимного положения частиц и может быть представлена как градиент скалярной функции.

4) Частицы нерелятивистские.

Составим уравнения движения таких частиц. Пусть массы частиц m_1 и m_2 . В момент времени t частицы находятся в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Обычно первой считается та частица, которая имеет большую массу.

Вместо движения двух частиц порознь удобно рассматривать движение центра масс и относительное движение. Введем обозначения

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{R} — радиус-вектор центра масс, а \mathbf{r} — радиус-вектор второй частицы относительно первой. Первая частица называется мишенью, а вторая налетающей. Обратные зависимости имеют вид

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r} = \mathbf{R} - \frac{m}{m_1}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r} = \mathbf{R} + \frac{m}{m_2}\mathbf{r}. \quad (2)$$

Через m обозначена приведенная масса

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3)$$

Согласно второму и третьему законам Ньютона уравнения движения частиц могут быть записаны в виде

$$m_1\ddot{\mathbf{r}}_1 = -\mathbf{F}(\mathbf{r}), \quad m_2\ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{F}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ — сила взаимодействия. Из уравнений (4) непосредственно вытекает, что

$$m_1\ddot{\mathbf{r}}_1 + m_2\ddot{\mathbf{r}}_2 = 0, \quad m_1\dot{\mathbf{r}}_1 + m_2\dot{\mathbf{r}}_2 = (m_1 + m_2)\mathbf{V}_0, \quad (5)$$

где \mathbf{V}_0 — скорость движения центра масс. Проинтегрировав второе уравнение, получим

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{V}_0 t + \mathbf{R}_0. \quad (6)$$

Это означает, что центр масс системы двух частиц движется прямолинейно и равномерно.

Вычтя первое уравнение в (4), деленное на m_1 , из второго, деленного на m_2 , получим уравнение, описывающее относительное движение:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Именно это уравнение будет основным в дальнейших рассуждениях.

2. Законы сохранения. В общем случае потенциальной силы \mathbf{F} таких законов два: а) закон сохранения импульса, выражаемый вторым равенством (5), и б) закон сохранения энергии, который мы сейчас выведем.

Согласно предположению 2) представим силу в виде $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r})$, где $V(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия. При этом принимается, что при $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ потенциальная энергия $V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, т. е. с увеличением расстояния между частицами их взаимодействие ослабевает.

Умножим уравнение (7) на $\dot{\mathbf{r}}$:

$$m\dot{\mathbf{r}}\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r})\dot{\mathbf{r}} = -\dot{\mathbf{r}}\nabla V(\mathbf{r}). \quad (8)$$

Полученное соотношение можно проинтегрировать:

$$m \frac{\dot{\mathbf{r}}^2}{2} + V(\mathbf{r}) = E. \quad (9)$$

Это равенство выражает закон сохранения энергии, причем E — полная энергия относительного движения. Конечно, сохраняется не только энергия относительного движения, но и полная энергия системы двух частиц. Действительно,

$$\frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{r}}_2^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{m_1}{2} \left(\mathbf{V}_0 - \frac{m}{m_1} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 + \frac{m_2}{2} \left(\mathbf{V}_0 + \frac{m}{m_2} \dot{\mathbf{r}} \right)^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{m_1 + m_2}{2} \mathbf{V}_0^2 + E. \quad (10)$$

Таким образом, полная энергия системы равна сумме кинетической энергии центра масс и полной энергии относительного движения.

3. Столкновение. Под столкновением подразумевается процесс взаимодействия частиц, причем обычно интерес представляет только результат столкновения. Задаются импульсы частиц «до столкновения» и «после столкновения», причем формально считается, что этим состояниям соответствуют моменты $t = \pm\infty$. Так можно считать потому, что временной и пространственный масштабы столкновения малы по сравнению с окружающими предметами. Частицы приходят из бесконечности, взаимодействуют друг с другом и после взаимодействия расходятся на бесконечность:

$$\left. \begin{array}{l} \text{До столкновения, } t = -\infty \\ m_1 \dot{\mathbf{r}}_1(-\infty) = \mathbf{p}_1 \\ m_2 \dot{\mathbf{r}}_2(-\infty) = \mathbf{p}_2 \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} |\mathbf{r}(-\infty)| = +\infty \\ V(\mathbf{r}(-\infty)) = 0 \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} \text{После столкновения, } t = +\infty \\ m_1 \dot{\mathbf{r}}_1(+\infty) = \mathbf{p}'_1 \\ m_2 \dot{\mathbf{r}}_2(+\infty) = \mathbf{p}'_2 \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} |\mathbf{r}(+\infty)| = +\infty \\ V(\mathbf{r}(+\infty)) = 0 \end{array} \right|$$

Законы сохранения энергии и импульса, записанные для предельных моментов взаимодействия, дают

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2, \quad \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\mathbf{p}'_1{}^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}'_2{}^2}{2m_2}. \quad (11)$$

Сохраняется сумма кинетических энергий частиц, так как потенциальная энергия взаимодействия на бесконечном расстоянии между частицами обращается в нуль.

Введем обозначения для векторов относительной скорости до и после столкновения:

$$\mathbf{v} = v\mathbf{n}_0 = \dot{\mathbf{r}}(-\infty) = \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} - \frac{\mathbf{p}_1}{m_1}, \quad \mathbf{v}' = v'\mathbf{n} = \dot{\mathbf{r}}(+\infty) = \frac{\mathbf{p}'_2}{m_2} - \frac{\mathbf{p}'_1}{m_1}. \quad (12)$$

Единичные векторы \mathbf{n}_0 и \mathbf{n} задают направления относительной скорости. Из сохранения энергии относительного движения следует, что

$$v^2 = |\dot{\mathbf{r}}(-\infty)|^2 = \frac{2}{m} E, \quad v'^2 = |\dot{\mathbf{r}}(+\infty)|^2 = \frac{2}{m} E, \quad (13)$$

т. е. величины модуля относительной скорости частиц до столкновения и после столкновения одинаковы. Это характерное свойство упругого столкновения.

Исходя из законов сохранения все импульсы можно выразить через скорость центра масс и относительные скорости. С учетом равенства величин последних

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{p}_1 = m_1 \mathbf{V}_0 - mv\mathbf{n}_0 \\ \mathbf{p}_2 = m_2 \mathbf{V}_0 + mv\mathbf{n}_0 \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} \mathbf{p}'_1 = m_1 \mathbf{V}_0 - mv\mathbf{n} \\ \mathbf{p}'_2 = m_2 \mathbf{V}_0 + mv\mathbf{n} \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} \mathbf{p}'_1 = \mathbf{p}_1 + mv\mathbf{n}_0 - mv\mathbf{n} \\ \mathbf{p}'_2 = \mathbf{p}_2 - mv\mathbf{n}_0 + mv\mathbf{n} \end{array} \right| \quad (14)$$

В последнем столбце таблицы импульсы после столкновения выражены через импульсы до столкновения (которые считаются известными) и относительные скорости. Относительная скорость до столкновения полностью выражается через импульсы частиц до столкновения. Иначе обстоит дело с относительной скоростью после столкновения. У нее через известные импульсы выражается только модуль $v' = v$, а направление, определяемое единичным вектором \mathbf{n} , через них не выражается. Это обстоятельство объясняется тем, что неизвестных составляющих импульсов двух частиц после столкновения шесть, а законов сохранения только четыре, так что для полного определения искомым импульсов необходимо еще два дополнительных параметра. Такими параметрами служат два сферических угла, задающих вектор

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta). \quad (15)$$

Наиболее естественно выбрать в качестве полярной оси вектор \mathbf{n}_0 . Тогда угол θ характеризует поворот относительной скорости в результате столкновения и называется углом рассеяния. Часто вместо самого угла θ используется его косинус $\mu = \cos \theta$.

4. Две системы отсчета. В теории столкновений чаще всего используются две системы координат. Одна из них связывается с центром масс и соответственно называется системой центра масс. Название второй — лабораторная — иногда применяется к различным системам отсчета. Здесь лабораторной согласно определению Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [22] называется система отсчета, в которой одна из сталкивающихся частиц до столкновения покоится. Сведения о системах отсчета приводятся в таблице.

Система центра масс		Лабораторная система
$\mathbf{V}_0 = 0$		$\mathbf{V}_0 = \frac{m}{m_1} \mathbf{v}$
$\mathbf{p}_1 = -m\mathbf{v}$	$\mathbf{p}'_1 = -m\mathbf{v}\mathbf{n}$	$\mathbf{p}_1 = 0$
$\mathbf{p}_2 = m\mathbf{v}$	$\mathbf{p}'_2 = m\mathbf{v}\mathbf{n}$	$\mathbf{p}_2 = m_2\mathbf{v}$
$\mathbf{v} = v\mathbf{n}_0$	$\mathbf{v}' = v\mathbf{n}$	$\mathbf{p}'_1 = mv(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n})$
		$\mathbf{p}'_2 = mv\left(\mathbf{n} + \frac{m_2}{m_1}\mathbf{n}_0\right)$

В системе центра масс и до и после столкновения частицы имеют импульсы, равные по величине и противоположно направленные. Угол поворота импульсов частиц совпадает с углом рассеяния:

$$\frac{\mathbf{p}'_1 \mathbf{p}_1}{m^2 v^2} = \frac{\mathbf{p}'_2 \mathbf{p}_2}{m^2 v^2} = \mathbf{n} \mathbf{n}_0 = \cos \theta = \mu. \quad (16)$$

В лабораторной системе углы поворота двух частиц по отношению к первоначальному направлению налетающей частицы (которое одновременно является направлением относительной скорости) различны:

$$\cos \theta_1 = \frac{\mathbf{p}_2 \mathbf{p}'_1}{|\mathbf{p}_2| |\mathbf{p}'_1|} = \frac{1 - \mu}{\sqrt{2 - 2\mu}} = \sqrt{\frac{1 - \mu}{2}} = \sin \frac{\theta}{2}, \quad (17)$$

$$\cos \theta_2 = \frac{\mathbf{p}_2 \mathbf{p}'_2}{|\mathbf{p}_2| |\mathbf{p}'_2|} = \frac{\mu + m_2/m_1}{\sqrt{1 + m_2 x^2/m_1^2 + 2(m_2/m_1)\mu}}. \quad (18)$$

5. Параметры столкновения. Два угла θ и ϕ характеризуют движение частиц после столкновения, а именно, они задают направление их относительной скорости. Этим двум параметрам соответствуют два параметра, которые относятся к состоянию частиц до столкновения, и определяются следующим образом.

Через частицу-мишень проведем плоскость перпендикулярно направлению вектора \mathbf{n}_0 . Будем называть эту плоскость картинной плоскостью рассеяния. Вектор относительной скорости до столкновения или, что то же самое, вектор \mathbf{n}_0 направлен в некоторую точку картинной плоскости. Положение этой точки на плоскости можно задать полярными координатами b и ε , взяв за центр точку, где находится частица-мишень. Координата b называется прицельным расстоянием.

Прицельное расстояние можно вычислить как проекцию радиус-вектора относительного движения на картинную плоскость до столкновения. Проекция на плоскость равна разности между радиус-вектором и его проекцией на направление относительной скорости, так что

$$b = \lim_{t \rightarrow -\infty} \left| \mathbf{r} - (\mathbf{r} \dot{\mathbf{r}}) \frac{\dot{\mathbf{r}}}{|\dot{\mathbf{r}}|^2} \right|. \quad (19)$$

Такую же величину можно определить и после столкновения:

$$b' = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \mathbf{r} - (\mathbf{r} \dot{\mathbf{r}}) \frac{\dot{\mathbf{r}}}{|\dot{\mathbf{r}}|^2} \right|. \quad (20)$$

Вторым параметром является двугранный угол ε между двумя плоскостями, проходящими через мишень и перпендикулярными картинной плоскости. Одна из них проходит через некоторую фиксированную точку на этой плоскости и служит началом отсчета углов ε , а вторая содержит вектор \mathbf{v} .

Углы θ и ϕ являются функциями параметров b и ε . Чтобы найти такие функции, необходимо решить уравнения (7).

6. Определение эффективного сечения. Как мы предположили, потенциальная энергия убывает с увеличением расстояния между частицами. Поэтому при очень больших прицельных расстояниях налетающая частица пройдет далеко от мишени, и взаимодействие будет слабым. Можно думать, что на картинной плоскости существует кривая $b = b_*(\varepsilon)$, которая ограничивает область, содержащую внутри себя точку-мишень. При попадании проекции вектора относительной скорости \mathbf{v} в указанную область взаимодействие существенно, а вне этой области влиянием мишени можно пренебречь: налетающая частица пролетает свободно, не изменяя своего направления, т. е. угол отклонения $\theta = 0$. Этим условием и определяется граница $b = b_*(\varepsilon)$.

Площадь области на картинной плоскости, где влияние мишени еще чувствуется, называется полным эффективным сечением рассеяния. Ясно, что эта площадь представляется следующим интегралом в полярных координатах:

$$\sigma_0 = \int_0^{2\pi} d\varepsilon \int_0^{b_*(\varepsilon)} b db. \quad (21)$$

Ту же площадь можно представить интегралом в переменных, характеризующих относительную скорость после столкновения — углах θ и ϕ , для чего следует сделать замену переменных интегрирования $\theta = \theta(b, \varepsilon)$, $\phi = \phi(\theta, \varepsilon)$. Якобиан преобразования

$$\frac{D(\theta, \phi)}{D(b, \varepsilon)} = \frac{1}{\frac{D(b, \varepsilon)}{D(\theta, \phi)}}. \quad (22)$$

В переменных θ, ϕ полное сечение представится следующей формулой:

$$\sigma_0 = \int b \frac{D(b, \varepsilon)}{D(\theta, \phi)} d\theta d\phi. \quad (23)$$

Эту формулу записывают иначе:

$$\sigma_0 = \int \sigma(\mathbf{n}) d^2 n = \int \sigma(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi. \quad (24)$$

Через $\sigma(\mathbf{n})$ обозначена величина

$$\sigma(\mathbf{n}) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{D(b, \varepsilon)}{D(\theta, \phi)} \right| = \frac{b}{\sin \theta} \frac{1}{\left| \frac{D(\theta, \phi)}{D(b, \varepsilon)} \right|}, \quad (25)$$

которая называется дифференциальным эффективным сечением рассеяния. Она показывает, насколько эффективно рассеиваются под определенными углами налетающие частицы.

Ясно, что как полное, так и дифференциальное сечения по определению имеют размерность площади, чем и оправдываются их названия.

Отдельного рассмотрения заслуживает случай, когда взаимодействие между частицами зависит только от расстояния между ними, т. е. отсутствует внешнее поле, приводящее к неизотропности взаимодействия.

7. Случай радиального взаимодействия. В этом случае $V = V(r)$ и $\mathbf{F} = -V'(r) \frac{\mathbf{r}}{r}$. При радиальном взаимодействии существует еще один интеграл движения — интеграл момента. Действительно, величина момента относительного движения

$$\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}} \quad (26)$$

сохраняется, что следует из равенств

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \dot{\mathbf{L}} = m\dot{\mathbf{r}} \times \dot{\mathbf{r}} + m\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{r}} = 0. \quad (27)$$

Оба векторных произведения равны нулю, так как сомножители коллинеарны. Сохраняется и полный момент:

$$m_1 \mathbf{r}_1 \times \dot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 \times \dot{\mathbf{r}}_2 = m_1 \left(\mathbf{R} - \frac{m}{m_1} \mathbf{r} \right) \times \left(\mathbf{V}_0 - \frac{m}{m_1} \dot{\mathbf{r}} \right) + m_2 \left(\mathbf{R} + \frac{m}{m_2} \mathbf{r} \right) \times \left(\mathbf{V}_0 + \frac{m}{m_2} \dot{\mathbf{r}} \right) = (m_1 + m_2) \mathbf{R}_0 \times \mathbf{V}_0 + \mathbf{L}. \quad (28)$$

Из постоянства момента следует, что векторы \mathbf{r} и $\dot{\mathbf{r}}$ во время движения перпендикулярны вектору момента. Следовательно, относительное движение происходит в одной плоскости, перпендикулярной \mathbf{L} . Из этого вытекает, что можно принять $\phi = \varepsilon$, так как поворотов по азимуту не происходит. Тогда формула для дифференциального сечения (25) упрощается: ввиду осевой симметрии столкновения оно зависит только от угла рассеяния и

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| = \frac{b}{\sin \theta} \frac{1}{\left| \frac{d\theta}{db} \right|}. \quad (29)$$

Полное сечение

$$\sigma_0 = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (30)$$

Величина момента

$$L = m|\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}| = m \left| \left[\mathbf{r} - (\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}) \frac{\dot{\mathbf{r}}}{|\dot{\mathbf{r}}|^2} \right] \times \dot{\mathbf{r}} \right| = mbv. \quad (31)$$

Здесь к первому сомножителю векторного произведения добавлено слагаемое, пропорциональное второму сомножителю, что не меняет произведения. Поскольку величина L не зависит от времени, при переходе к последнему выражению в (31) произведен предельный переход $t \rightarrow -\infty$. Если перейти к пределу при $t \rightarrow \infty$, то получится, очевидно, $L = mb'v' = mb'v$, так что при радиальном взаимодействии $b' = b$. При этом использованы формулы (19) и (20).

8. Вычисление сечения при радиальном взаимодействии. Предположим, что функция $V(r)$ монотонно убывает с расстоянием r .

Введем полярные координаты в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{L} , с центром в частице-мишени. В этих координатах зададим радиус-вектор относительного движения и найдем скорость:

$$\mathbf{r} = r(\cos \chi, \sin \chi), \quad \dot{\mathbf{r}} = \dot{r}(\cos \chi, \sin \chi) + r\dot{\chi}(-\sin \chi, \cos \chi). \quad (32)$$

Две составляющих вектора скорости взаимно ортогональны, причем первая коллинеарна радиус-вектору, а вторая перпендикулярна ему. Поэтому энергия относительного движения

$$E = \frac{m}{2}\dot{\mathbf{r}}^2 + V(r) = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\chi}^2) + V(r), \quad (33)$$

а величина момента

$$L = mr^2|\dot{\chi}|. \quad (34)$$

Из приведенных равенств находим производные от полярных координат налетающей частицы:

$$\dot{r} = \pm \sqrt{\frac{2}{m} \sqrt{E - V(r) - \frac{L^2}{2mr^2}}}, \quad \dot{\chi} = \pm \frac{L}{mr^2}. \quad (35)$$

Для определения траектории частицы по отношению к мишени найдем отношение \dot{r} и $\dot{\chi}$. Тем самым мы исключим время и разделим переменные:

$$\frac{d\chi}{dr} = \pm \frac{L}{mr^2} \sqrt{\frac{m}{2} \frac{1}{\sqrt{E - V(r) - L^2/(2mr^2)}}}. \quad (36)$$

Для выбора знака надо рассмотреть детали столкновения, т. е. уточнить траектории относительного движения при различном характере взаимодействия.

Пусть начальная относительная скорость направлена вдоль положительного направления оси абсцисс, а сама налетающая частица находится на прицельном расстоянии b над этой осью. Прямая $x = b$ является горизонтальной асимптотой траектории. Налетающая частица приходит из $x = -\infty$, сближается с мишенью и удаляется от нее вдоль асимптоты, наклоненной под углом рассеяния θ к оси абсцисс и отстоящей на расстоянии b от параллельной ей прямой, исходящей из начала координат. При таком расположении траектории угол χ вдоль нее все время убывает.

Радиальное же расстояние r вдоль траектории изменяется от ∞ при $t = -\infty$ до $+\infty$ при $t = +\infty$. Следовательно, существует момент, когда r достигает минимального значения r_0 . Пусть этому значению отвечает угол χ_0 . В силу того, что производная (36) зависит только от r , траектория обладает симметрией относительно прямой, соединяющей начало координат с точкой наибольшего сближения. Таким образом, при $\chi < \chi_0$ расстояние r убывает, а при $\chi > \chi_0$ возрастает, так что в первом случае в равенстве (36) следует брать знак «+», а во втором — знак «-».

Рассмотрим два противоположных случая взаимодействия.

1) Пусть частицы отталкиваются, что происходит при $V(r) > 0$. Тогда траектория налетающей частицы все время поднимается над осью абсцисс и точка наибольшего сближения лежит при $\chi_0 > \pi/2$. После сближения частица уходит к асимптоте, направленной под углом θ к оси абсцисс в верхнюю полуплоскость, как изображено на рис. 15, а.

Таким образом, на ветви траектории, где $\pi > \chi > \chi_0$,

$$\chi = \pi + \int_{\infty}^r \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr = \pi - \int_r^{\infty} \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr. \quad (37)$$

В частности, угол, при котором изменяется знак производной \dot{r} , определяется формулой

$$\chi_0 = \pi - \int_{r_0}^{\infty} \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr. \quad (38)$$

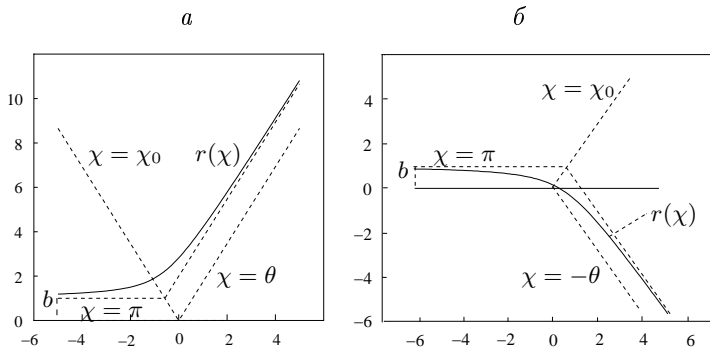


Рис. 15. Траектории налетающих частиц:
a — при отталкивании, *б* — при притяжении.

На заключительной ветви той же траектории $\chi_0 > \chi > \theta$, и можно записать

$$\chi = \chi_0 - \int_{r_0}^r \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr. \quad (39)$$

При выходе траектории на асимптоту

$$\theta = \chi_0 - \int_{r_0}^{\infty} \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr. \quad (40)$$

Исключив из соотношений (38) и (40) угол χ_0 , получим

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr. \quad (41)$$

Значение r_0 определяется из условия, что при этом значении знаменатель в (36) обращается в нуль.

2) Пусть $V(r) < 0$, так что частицы притягиваются. Траектория до наибольшего сближения частиц приближается к оси абсцисс и непременно пересекает ее — рис. 15,б. Угол точки наибольшего сближения $\chi_0 < \pi/2$, и ветвь траектории, по которой налетающая частица удаляется, направлена в нижнюю полуплоскость.

На обеих ветвях траектории зависимость χ от r формально та же, что и при отталкивании. Остается справедливым и соотношение (38). Заключительная ветвь отличается тем, что частица уходит в нижнюю полуплоскость, направление ее ухода составляет угол θ с положительным направлением оси абсцисс, но этому углу отвечает угол $\chi = -\theta$. Поэтому в случае притяжения

$$\theta = 2 \int_{r_0}^{\infty} \left| \frac{d\chi}{dr} \right| dr - \pi. \quad (42)$$

Формулы (41) и (42) можно объединить, если разности, стоящие в их правых частях, взять по модулю.

Так как $L = mbv$, то вычисление интегралов дает связь между углом рассеяния θ и прицельным расстоянием b при относительной скорости v . Знание этой связи позволяет найти эффективное сечение рассеяния по формуле (29). Рассмотрим два примера.

9. Примеры. 1) Столкновение абсолютно жестких шаров. Пусть сталкиваются два шара радиусами R_1 и R_2 . При столкновении они отражаются друг от друга по обычным законам отражения. Столкновение возможно только при прицельных расстояниях $b < R_1 + R_2$. До столкновения шары не взаимодействуют и $V(r) = 0$. Расстояние наибольшего сближения равно, очевидно, сумме $r_0 = R_1 + R_2$. При ударе $V(r_0) = V(R_1 + R_2) = \infty$.

Согласно формуле (41)

$$\theta = \pi - 2 \frac{L}{\sqrt{2mE}} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - L^2/(2mEr^2)}}. \quad (43)$$

Отношение $L/\sqrt{2mE} = mbv/\sqrt{m^2v^2} = b$, так что после подстановки $y = b/r$ получается

$$\theta = \pi - 2 \int_0^{b/r_0} \frac{dy}{\sqrt{1 - y^2}} = \pi - 2 \arcsin \frac{b}{r_0} = 2 \arccos \frac{b}{r_0} \quad (44)$$

или

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{b}{r_0}. \quad (45)$$

Последняя формула может быть получена из геометрических соображений. Действительно, при $b < r_0$ налетающий шар отражается под углом θ к оси абсцисс в верхнюю полуплоскость. Направление на точку наибольшего сближения делит дополнительный до π угол пополам. Расстояние между центрами шаров равно r_0 — это гипотенуза в треугольнике, в котором катетом, перпендикулярным оси абсцисс, является прицельное расстояние, так что формула (45) очевидна.

Из (45) находим, что $\frac{db}{d\theta} = -\frac{r_0}{2} \sin \frac{\theta}{2}$, так что дифференциальное сечение

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \frac{r_0}{2} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{br_0}{4 \cos \frac{\theta}{2}} = \frac{r_0^2}{4} \quad (46)$$

не зависит от угла. Полное же сечение равно площади круга, радиус которого равен сумме радиусов сталкивающихся шаров:

$$\sigma_0 = 4\pi\sigma(\theta) = \pi r_0^2 = \pi(R_1 + R_2)^2, \quad (47)$$

Конечно, этот результат тривиален.

2) Формула Резерфорда. Пусть сталкиваются две заряженные частицы, взаимодействующие по закону Кулона, т. е.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (48)$$

где Z_1 и Z_2 — заряды частиц. При одинаковых знаках зарядов происходит отталкивание, при противоположных — притяжение. Оба случая охватываются формулой

$$\theta = \left| 2 \frac{L}{\sqrt{2mE}} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - Z_1 Z_2 e^2 / (Er) - L^2 / (2mEr^2)}} - \pi \right|. \quad (49)$$

Заменяя, как и выше, отношение $L/\sqrt{2mE} = b$, делая подстановку $r = b/y$ и обозначая безразмерное отношение через

$$y_* = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{mv^2 b}, \quad (50)$$

преобразуем выражение (49):

$$\theta = \left| 2 \int_0^{y_0} \frac{dy}{\sqrt{1 + y_*^2 - (y - y_*)^2}} - \pi \right| = 2 \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + 1/y_*^2}}. \quad (51)$$

Величину y_0 находить в явном виде не требуется, так как она определяется тем, что при $y = y_0$ корень в знаменателе подинтегральной функции обращается в нуль, а при таком условии арксинус равен $\pi/2$. Удвоенное значение первообразной функции на этом пределе сокращается с π , стоящим вне интеграла в (49). Из (51) следует связь между прицельным расстоянием и углом рассеяния:

$$b = \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{mv^2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}. \quad (52)$$

Подставив этот результат в формулу (29), получим окончательное выражение:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2mv^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2. \quad (53)$$

Формула для эффективного сечения рассеяния заряженных частиц была выведена Э. Резерфордом в 1906 г. и носит его имя. Эту формулу Резерфорд использовал для доказательства планетарной модели атома, интерпретируя эксперимент по рассеянию ядер атомов гелия (α -частиц) на ядрах золота. Характерной особенностью формулы является сильная зависимость сечения от скорости ($\propto 1/v^4$) и большая величина дифференциального сечения при малых углах рассеяния.

При попытке вычислить полное сечение обнаруживается, что интеграл расходится, так как при $\theta \rightarrow 0$ дифференциальное сечение пропорционально $1/\theta^4$. Такой быстрый рост сечения на малых углах не компенсируется множителем $\sin \theta \sim \theta$, входящим в элемент телесного угла. Таким образом, полное сечение рассеяния

бесконечно. Его бесконечность не представляет никакой катастрофы. Она означает, что даже очень далекие столкновения (при очень больших прицельных расстояниях) все же вызывают отклонение налетающей частицы на малый угол. Это объясняется медленным убыванием с расстоянием потенциальной энергии кулоновского взаимодействия.

С формулой Резерфорда мы еще встретимся при обсуждении квантовомеханического сечения рассеяния заряженных частиц.

§ 2. Квантовое эффективное сечение и его связь с волновой функцией

1. Определение эффективного сечения. Будем считать, что на неподвижную мишень, содержащую частицы-рассеиватели, направлен поток других частиц, которые сталкиваются с первыми и изменяют свое направление. На практике чаще всего эксперименты по столкновениям осуществляются именно так. Но бывают эксперименты, как говорят, на встречных пучках. Для их описания надо перейти к координатам центра инерции и относительного движения, как это было сделано при рассмотрении задачи об атоме водорода.

При определении эффективного сечения столкновения квантовомеханических частиц делаются некоторые дополнительные предположения, которые осуществляются в экспериментальных установках. Перечислим основные из них.

1) Поток падающих частиц $\mathbf{j}_{\text{пад}}$ должен быть не очень сильным, чтобы не было интерференции между падающими волнами.

2) Частицы-мишени также не должны быть расположены очень густо, чтобы можно было считать, что рассеяние происходит на одной частице.

3) Падающие частицы, не испытавшие взаимодействия и прошедшие мимо рассеивателей, должны быть отделены от рассеянных некоторым коллимирующим устройством. Коллиматор позволяет исключить интерференцию между двумя потоками частиц.

Тогда число частиц $d^2\mathcal{N}_{\text{sca}}$, рассеянных в единицу времени в направлении \mathbf{n} в телесный угол d^2n , будет пропорционально числу рассеивателей \mathcal{N} , падающему потоку $|\mathbf{j}_{\text{inc}}| = j_{\text{inc}}$ и телесному углу:

$$d^2\mathcal{N}_{\text{sca}} = \sigma(\mathbf{n})\mathcal{N}j_{\text{inc}}d^2n, \quad (54)$$

где коэффициент пропорциональности $\sigma(\mathbf{n})$ и есть эффективное дифференциальное сечение рассеяния. С другой стороны, число частиц, рассеянных в телесный угол d^2n , равно

$$d^2\mathcal{N}_{\text{sca}} = j_{\text{sca}}r^2d^2n, \quad (55)$$

так как поток рассчитывается на единицу площади, а площадь с расстоянием растет пропорционально r^2 . Согласно предположению 2) можно положить $\mathcal{N} = 1$ и приравнять правые части двух предыдущих равенств, откуда

$$\sigma(\mathbf{n}) = \frac{j_{\text{sca}}r^2}{j_{\text{inc}}}. \quad (56)$$

Наряду с дифференциальным сечением (56), как и в классической теории, вводится полное сечение

$$\sigma_0 = \int \sigma(\mathbf{n})d^2n, \quad (57)$$

т. е. сечение рассеяния во все направления.

Принятые предположения позволяют рассматривать рассеяние как результат столкновения одной падающей частицы с одной рассеивающей. Более точно следует говорить не о числе и не о потоке частиц, а о потоках вероятностей и вероятности рассеяния на определенный угол в определенном направлении. Этим квантовомеханическое определение сечения отличается от классического. Там каждая частица имела определенную траекторию, при заданных параметрах столкновения (прицельном расстоянии и направлении падения) рассеивалась определенным образом, а полное сечение определялось как предельно возможное, при максимальном прицельном расстоянии. Дифференциальное же сечение определялось через якобиан преобразования от параметров столкновения к параметрам, характеризующим направление рассеяния. Квантовомеханическая частица не имеет траектории, поэтому сечение само по себе определяет вероятность рассеяния в заданном направлении.

2. Постановка задачи о рассеянии. Как уже говорилось, мы рассматриваем задачу о прохождении частицы мимо неподвижного центра в потенциальном поле $V(\mathbf{r})$. Движение частицы описывается волновой функцией, которая удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (58)$$

где m — приведенная масса.

Поскольку налетающая частица приходит из бесконечности и после столкновения уходит на бесконечность, ее энергия положительна, т. е. можно положить

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 > 0. \quad (59)$$

Падающая частица описывается плоской волной, а описание рассеянной нас интересует только на расстояниях, далеких от центра, т. е. в асимптотической области. Поэтому нам достаточно знать асимптотику волновой функции

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \psi_{\text{as}}(\mathbf{r}) = \psi_{\text{inc}} + \psi_{\text{sca}} = A \left[e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r}} + \frac{f(\mathbf{n})}{r} e^{ikr} \right], \quad (60)$$

где $\mathbf{k}_0 = k\mathbf{n}_0$ — волновой вектор падающей волны, k — волновое число, \mathbf{r} — радиус-вектор, а $f(\mathbf{n})$ — амплитуда расходящейся сферической волны. Таким образом, здесь мы имеем дело с непрерывным спектром с.з. энергии.

3. Связь с волновой функцией. Теперь мы можем связать сечение, определяемое равенством (54), с асимптотикой волновой функции. Для этого найдем плотности потоков вероятности падающей и рассеянной волн. Ввиду предположения о коллимировании прошедшего пучка, можно не учитывать интерференции прямо прошедшей и рассеянной волн и находить потоки вероятностей независимо. Поток вероятности падающей волны

$$\mathbf{j}_{\text{inc}} = \frac{\hbar}{2mi} [\psi_{\text{inc}}^* \nabla \psi_{\text{inc}} - \psi_{\text{inc}} \nabla \psi_{\text{inc}}^*] = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} \mathbf{n}_0 \quad (61)$$

равен произведению плотности вероятности $|A|^2$ на скорость $\frac{\hbar k}{m} \mathbf{n}_0$, что соответствует свободной частице. Для расчета на одну падающую частицу надо положить $|A|^2 = 1$, однако мы увидим, что нормировочная константа A не влияет на выражение для сечения, так как она одинаково входит в падающий и рассеянный потоки.

При нахождении потока вероятности рассеянной волны, когда вычисляется градиент, размерность которого — обратная длина, не надо дифференцировать по (безразмерным) углам, так как такое дифференцирование увеличивает степень r в знаменателе. Также не требуется дифференцирование по r знаменателя расходящейся волны. Достаточно найти производную от показателя экспоненты. В результате

$$\mathbf{j}_{\text{sca}} = \frac{\hbar}{2mi} A A^* \frac{f f^*}{r^2} e^{-ikr} e^{ikr} 2ik \frac{\mathbf{r}}{r} = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} |f|^2 \frac{\mathbf{n}}{r^2}. \quad (62)$$

Подставляя выражения (61) и (62) в (56), получаем

$$\sigma(\mathbf{n}) = |f(\mathbf{n})|^2. \quad (63)$$

Таким образом, для нахождения дифференциального сечения рассеяния достаточно знать асимптотику волновой функции, точнее, ее часть — амплитуду сферической расходящейся волны, которую мы будем называть амплитудой рассеяния. Ее нахождение обсудим далее.

§ 3. Основное интегральное уравнение теории столкновений

1. Уравнение для рассеянной волны. Нам надо решить уравнение (58), причем найти решение с асимптотикой (60). Для простоты положим $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$, т. е. направим ось аппликат по направлению падения волны. Тогда $\mathbf{k}_0 \mathbf{r} = kz$.

Отделим падающую волну от рассеянной, положив

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + w(\mathbf{r}). \quad (64)$$

Как уже говорилось, значение множителя A несущественно, поэтому примем $A = 1$.

Подставим сумму (64) в уравнение (58), заменив в нем энергию согласно (59). Так как падающая волна является решением уравнения Шредингера для свободной частицы, получим уравнение для рассеянной волны

$$(-\Delta - k^2)w(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (65)$$

Здесь для краткости оставлена функция ψ . Ее надо заменить согласно (64), тогда уравнение будет содержать только одну неизвестную функцию $w(\mathbf{r})$. Асимптотикой этой функции является расходящаяся сферическая волна.

Дифференциальное уравнение (65) удобнее решать не непосредственно, а сведя его к интегральному уравнению. Этот прием используется в нескольких задачах математики, например при доказательстве теорем существования решений обыкновенных дифференциальных уравнений и при решении задач Неймана и Дирихле

математической физики. Для сведения (65) к интегральному уравнению нам понадобится понятие о функции Грина.

2. Функция Грина уравнения Гельмгольца. Рассмотрим уравнение

$$(-\Delta - k^2)u(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}). \quad (66)$$

Оно является неоднородным уравнением Гельмгольца, которое возникает в ряде задач теоретической физики. Нам надо найти его решение.

Рассмотрим частный случай уравнения (66) с правой частью в виде δ -функции Дирака:

$$(-\Delta - k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1). \quad (67)$$

Решение этого уравнения называется функцией Грина уравнения (66). Если она известна, то можно выразить решение (66) при произвольной функции $g(\mathbf{r})$ через эту функцию и функцию Грина. Действительно, легко проверить, что функция

$$u(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_1)d^3r_1 \quad (68)$$

удовлетворяет уравнению (66).

Для нахождения функции Грина уравнения (66) воспользуемся тем, что уравнение Пуассона с дельтаобразной правой частью

$$-\Delta G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \quad (69)$$

определяет потенциал точечного источника. Это может быть точечный заряд в электростатике или точечная масса в теории тяготения Ньютона. Соответствующее решение — ньютонов потенциал точечного источника кулоновского или гравитационного поля:

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}. \quad (70)$$

Исходя из того, что функция (70) является решением уравнения Пуассона (69), легко показать, что функция Грина уравнения (67), как и (70), зависит от модуля разности аргументов

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|), \quad (71)$$

причем

$$G(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (72)$$

Теперь вернемся к нашему уравнению (65).

3. Основное уравнение. Предположим на время, что правая часть уравнения (65) нам известна. Запишем решение этого уравнения через его правую часть и функцию Грина:

$$w(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3r_1. \quad (73)$$

Это и есть основное уравнение теории столкновений, определяющее рассеянную волну $w(\mathbf{r})$. Действительно, функция ψ , стоящая в правой части (73) под интегралом, содержит неизвестную функцию $w(\mathbf{r})$.

Уравнение (73) более удобно для исследования и решения, чем исходное уравнение (65). В частности, его достоинство заключается в том, что оно включает необходимую асимптотику. Действительно, при $r \rightarrow \infty$, начиная с некоторого расстояния, будет $r_1 \ll r$, так что

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1| = \sqrt{r^2 + r_1^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}_1} = r\sqrt{1 + \frac{r_1^2}{r^2} - 2\frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_1}{r^2}} \sim r\left(1 - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}_1}{r^2}\right) = r - \mathbf{r}_1\mathbf{n}. \quad (74)$$

При нахождении обратной величины (знаменателя в дроби под интегралом) в (74) достаточно сохранить только первое слагаемое.

Если потенциальная энергия достаточно быстро убывает с удалением от центра, то при больших r можно считать, что $r_1 \ll r$. Тогда

$$w(\mathbf{r}) \sim -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) \frac{e^{ikr - ik\mathbf{n}\mathbf{r}_1}}{r} d^3r_1 = f(\mathbf{n}) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (75)$$

где амплитуда рассеянной волны (амплитуда рассеяния)

$$f(\mathbf{n}) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) e^{-ik\mathbf{n}\mathbf{r}_1} d^3r_1. \quad (76)$$

Как видно из изложенного, нам нужна только асимптотика волновой функции, т. е. амплитуда (75). Однако эта амплитуда по формуле (76) выражается через функцию $\psi(\mathbf{r})$, в которую входит неизвестная функция $w(\mathbf{r})$. При этом, так как $V(\mathbf{r})$ убывает с расстоянием, основной вклад в интеграл будут вносить именно значения функции $\psi(\mathbf{r})$ при \mathbf{r} , близких к центру. Таким образом, чтобы найти асимптотику функции w , нам необходимо знать всю функцию, причем наиболее точно не в асимптотической области, т. е. надо полностью решить задачу о столкновении.

Изложим один важный приближенный метод решения уравнения (73).

§ 4. Борновское приближение

1. Первый порядок приближения. Пусть рассеяние слабое, так что рассеянная волна значительно слабее падающей, т. е.

$$|w(\mathbf{r})| \ll |e^{ikz}| = 1. \quad (77)$$

В этом случае под знаком интеграла в (73) можно опустить неизвестную функцию, вместо $\psi(\mathbf{r})$ подставить падающую волну и получить приближенное решение

$$w(\mathbf{r}) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_1) \frac{e^{ikz_1 + ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} d^3r_1. \quad (78)$$

Тогда амплитуда рассеяния

$$f(\mathbf{n}) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_1) e^{ikz_1 - ik\mathbf{n}\mathbf{r}_1} d^3r_1, \quad (79)$$

а сечение — это квадрат модуля амплитуды.

В принципе, найдя $w(\mathbf{r})$ в первом приближении, можно найти ее во втором приближении, подставив функцию (78) в правую часть уравнения (73). Далее можно продолжить итерирование уравнения, т. е. построить ряд Неймана. Однако доказать сходимость итераций обычно бывает трудно, а сложность расчетов с номером итерации быстро возрастает.

В общем случае потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ для нахождения рассеянной волны и ее амплитуды приходится вычислять тройные интегралы. Рассмотрим частный случай радиального поля, когда вычисления упрощаются.

2. Сферически симметричный потенциал. В этом случае $V(\mathbf{r}) = V(r)$ и тройные интегралы сводятся к однократным. Покажем это на примере амплитуды.

Преобразуем выражение (79), введя обозначение

$$\mathbf{K} = k(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}), \quad \mathbf{n}_0 = (0, 0, 1), \quad \mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta). \quad (80)$$

Тогда $k(z_1 - \mathbf{n}\mathbf{r}_1) = k\mathbf{r}_1(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}) = \mathbf{r}_1\mathbf{K}$.

При вычислении интеграла в (79) выберем систему сферических координат так, чтобы полярная ось была направлена вдоль вектора \mathbf{K} . Тогда $\mathbf{r}_1\mathbf{K} = Kr_1 \cos \theta_1 = Kr_1 \eta$ и

$$f(\theta, \phi) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty V(r_1) r_1^2 2\pi dr_1 \int_{-1}^1 d\eta e^{iKr_1\eta} = -\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) r^2 dr \frac{e^{iKr} - e^{-iKr}}{iKr} = -\frac{2m}{\hbar^2 K} \int_0^\infty V(r) r \sin Kr dr = f(\theta). \quad (81)$$

Входящий сюда модуль вектора \mathbf{K}

$$|\mathbf{K}| = k|\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}| = k\sqrt{2 - 2\cos \theta} = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (82)$$

Таким образом, амплитуда при сферически симметричном потенциале зависит только от угла рассеяния. Этот факт очевиден в силу цилиндрической симметрии процесса рассеяния в сферическом поле.

Рассмотрим несколько конкретных потенциалов.

3. Потенциальная яма. Сферически симметричная потенциальная яма определяется так:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{при } r \leq a, \\ 0 & \text{при } r > a. \end{cases} \quad (83)$$

Подставив выражение (83) в формулу (81), найдем довольно простое выражение для амплитуды:

$$f(\theta) = \frac{2mV_0}{\hbar^2 K} \int_0^a r \sin Kr dr = \frac{2mV_0}{\hbar^2 K^3} (\sin Ka - Ka \cos Ka). \quad (84)$$

В частности, для рассеяния вперед получаем

$$f(0) = \frac{2mV_0}{\hbar^2 K^3} K^3 a^3 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^3. \quad (85)$$

Теоретические значения амплитуды для рассеяния вперед важны потому, что их экспериментальное измерение очень сложно из-за упоминавшегося коллимирования пучка, прошедшего без рассеяния.

На примере потенциальной ямы оценим, когда борновское приближение можно применять.

4. Условие применимости. Проверим условие слабости рассеянной волны по сравнению с падающей. Найдем величину рассеянной волны в центре ямы, где, как можно ожидать, она наибольшая. Тогда условие применимости борновского приближения запишется в виде $|w(0)| \ll 1$, где

$$|w(0)| = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} V_0 2\pi \left| \int_0^a r dr \int_{-1}^1 e^{ikr\eta + ikr} d\eta \right| = \frac{mV_0}{\hbar^2 k} \left| \int_0^a dr e^{ikr} (e^{2ikr} - 1) \right| = \frac{mV_0}{2\hbar^2 k^2} \left| \int_0^{2ak} (e^{ix} - 1) dx \right|. \quad (86)$$

Входящий сюда интеграл можно вычислить точно. Однако мы ограничимся двумя предельными случаями.

1) $2ka \ll 1$. В этом случае экспоненту под знаком интеграла можно разложить по формуле Тейлора с двумя первыми слагаемыми и получить, что приближение применимо, если

$$|w(0)| = \frac{mV_0}{2\hbar^2 k^2} \frac{1}{2} (2ak)^2 = \frac{m}{\hbar^2} V_0 a^2 \ll 1. \quad (87)$$

В случае малых значений ak , т. е. малых энергий налетающей частицы, должно выполняться неравенство $V_0 a^2 \ll \hbar^2/m$.

2) $2ak \gg 1$. При таких значениях энергии под интегралом можно отбросить быстро осциллирующую экспоненту, оставив только 1, так что неравенство примет вид

$$|w(0)| = \frac{mV_0}{2\hbar^2 k^2} 2ak = \frac{m}{\hbar^2 k} V_0 a \ll 1, \quad (88)$$

что можно переписать по-другому:

$$2ak \gg \frac{m}{\hbar^2} V_0 a^2. \quad (89)$$

Итак, в обоих случаях ограничение накладывается на параметры ямы, именно, на произведение $V_0 a^2$. При малых энергиях оно должно быть меньше \hbar^2/m , т. е. яма должна быть не очень широкой и/или не очень глубокой. При больших энергиях неравенство менее строго: $V_0 a^2 \ll (\hbar^2/m) 2ak$, так что всегда найдутся достаточно большие энергии, при которых приближение применимо.

Рассмотрим еще один случай.

5. Экранированный кулоновский потенциал. Такой потенциал создается точечным зарядом в плазме. Он имеет вид обычного кулоновского, умноженного на убывающую с расстоянием экспоненту:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{r} e^{-r/a}. \quad (90)$$

Нолик у заряда поставлен для отличия от числа e . Величина a называется радиусом экранирования. При расстояниях, значительно меньших этого радиуса, потенциал не отличается от кулоновского, однако на больших расстояниях быстро убывает. При $a \rightarrow \infty$ потенциал переходит в кулоновский.

Амплитуда рассеяния на экранированном кулоновском потенциале согласно формуле (81)

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 K} Z_1 Z_2 e_0^2 \int_0^\infty e^{-r/a} \sin Kr dr = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{Z_1 Z_2 e_0^2 a^2}{1 + a^2 K^2}. \quad (91)$$

В частности, для рассеяния прямо вперед

$$f(0) = -\frac{2m Z_1 Z_2 e_0^2 a^2}{\hbar^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} eV(a) a^3, \quad (92)$$

что почти совпадает с результатом для случая потенциальной ямы.

Найдем полное сечение рассеяния на экранированном кулоновском потенциале:

$$\sigma_0 = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \sin\theta d\theta \frac{a^4}{(1+a^2K^2)^2} = \pi \left(\frac{mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{k^2} \int_0^{2k} \frac{a^4 dK^2}{(1+a^2K^2)^2} = \pi \left(\frac{mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{4a^4}{1+4a^2K^2}. \quad (93)$$

Это сечение стремится к бесконечности при $a \rightarrow \infty$. Бесконечность полного сечения при кулоновском взаимодействии хорошо известна. Рассмотрим чисто кулоновское рассеяние отдельно.

6. Кулоновский потенциал. Устремив $a \rightarrow \infty$, из (91) найдем

$$f(\theta) = -\frac{2mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2 K^2}. \quad (94)$$

Квадрат последнего выражения дает классическую формулу Резерфорда (53)

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2 K^2} \right)^2 = \left(\frac{Z_1Z_2e_0^2}{2mv^2 \sin^2(\theta/2)} \right)^2, \quad (95)$$

в которую не входит постоянная Планка.

Сечение очень велико при малых углах θ , так что полное сечение расходится, что мы уже видели. Причина этой бесконечности заключается в медленном убывании кулоновского потенциала, так что даже очень далекие столкновения классических частиц, с большими прицельными расстояниями, приводят к отклонению налетающей частицы на некоторый, может быть малый, угол. Соответственно при вероятностной интерпретации — вероятность рассеяния на малые углы очень велика.

Оказывается, что в случае кулоновского потенциала неверно даже выражение (94) для амплитуды. Из точного решения задачи о рассеянии на кулоновском потенциале следует, что [22]

$$f(\theta) = -\frac{2nk}{K^2} e^{-2in \ln \sin(\theta/2)} \frac{\Gamma(1+in)}{\Gamma(1-in)}, \quad (96)$$

где

$$n = \frac{Z_1Z_2e_0^2}{\hbar v}, \quad (97)$$

причем $v = \hbar k/m$. Множитель перед экспонентой можно записать в том же виде, что и в (95): $-\frac{2mZ_1Z_2e_0^2}{\hbar^2 K^2}$. Отличие от формулы (94), полученной в приближении Борна, заключается в появлении дополнительного фазового множителя. Этот фазовый множитель исчезает, и точная формула переходит в борновскую, когда $|n| \ll 1$, т. е. при больших скоростях (или энергиях) налетающей частицы, когда борновское приближение и должно быть применимо. Заметим, что если $Z_1 = -Z_2 = 1$ (например, рассеивается электрон на протоне), то $|n| = \frac{e_0^2}{\hbar v} = \frac{e_0^2 c}{\hbar c v} = \frac{c}{137v}$. Требование $|n| \ll 1$ равносильно тому, что $v \gg c/137$, т. е. скорость должна быть больше атомной единицы скорости. В то же время скорость должна быть значительно меньше скорости света, так как теория нерелятивистская. Эти два условия оставляют не очень широкий коридор для возможных значений скорости. Поэтому лучше использовать точную формулу.

Однако при нахождении сечения все фазовые множители из-за взятия модуля пропадают и формула для сечения совпадает с классической формулой Резерфорда. Таким образом, формула Резерфорда справедлива в классическом приближении, в борновском приближении и даже согласно точной теории столкновений, основанной на уравнении Шредингера.

§ 5. Столкновения тождественных частиц

1. Сечение. Волновые функции тождественных частиц должны обладать определенными свойствами симметрии по полному набору координат. Если это бозоны, то их полная функция должна быть симметричной, для фермионов — антисимметричной.

Ограничимся рассмотрением электрического взаимодействия между сталкивающимися частицами, когда спиновые и пространственные части волновых функций независимы. Тогда пространственные их части могут быть как симметричными, так и антисимметричными, а спиновые части надо выбирать с симметрией, соответствующей приведенному правилу.

Симметрия пространственных частей волновых функций относительно координат частиц \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 при переходе к координатам центра масс \mathbf{R} и относительного движения \mathbf{r} заменяется требованием, чтобы симметрия

выполнялась при заменах $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. В сферических координатах этому соответствует замена $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \phi \pm \pi$ (для определенности оставим знак плюс) без изменения r . Тогда асимптотика пространственных функций должна иметь вид

$$\psi_{\text{sa}}(\mathbf{r}) \sim e^{ikz} \pm e^{-ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} [f(\theta, \phi) \pm f(\pi - \theta, \phi + \pi)]. \quad (98)$$

Здесь как падающая, так и рассеянная волны описывают обе частицы. Однако сечение определяется как отношение рассеянного потока к потоку только одной волны, которую считаем падающей. Сечение по-прежнему равно квадрату полной амплитуды асимптотики рассеянной волны:

$$\sigma_{\text{sa}} = |f(\theta, \phi) \pm f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2. \quad (99)$$

Иначе

$$\sigma_{\text{sa}} = |f(\theta, \phi)|^2 + |f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2 \pm [f(\theta, \phi)f^*(\pi - \theta, \phi + \pi) + f^*(\theta, \phi)f(\pi - \theta, \phi + \pi)]. \quad (100)$$

Спиновые переменные при потенциальном (немагнитном) взаимодействии, как уже говорилось, следует учитывать только при симметризации, т. е. сечение надо выбирать так, чтобы оно соответствовало полной волновой функции определенной симметрии. Если спин целый, то симметрия волновой функции требует использования симметричного сечения σ_s при симметричном спиновом состоянии частиц и антисимметричного σ_a при антисимметричном спиновом состоянии. При полуцелом спине частиц тип сечения должен быть противоположен спиновому состоянию.

2. Рассеяние неполяризованных частиц. Если у сталкивающихся частиц нет выделенных проекций спина, то надо использовать сечения обоих видов с соответствующими весами, пропорциональными числу спиновых состояний двух типов. Подсчитаем эти числа для двух типов частиц [22].

1) *Частицы с целым спином.* Пусть s — целое число. Полный спин двух частиц изменяется от 0 до $2s$. Ясно, что состояние с полным спином 0 симметрично. Симметрия остальных меняется с переходом к следующему по величине полному спину. Таким образом, число симметричных состояний $1 + 5 + \dots + 4s + 1 = (s + 1)(2s + 1)$, а антисимметричных $3 + 7 + \dots + 4s - 1 = s(2s + 1)$. Полное число спиновых состояний, естественно, равно $(2s + 1)^2$. Полное сечение, равное среднему взвешенному по спиновым состояниям, есть

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(s + 1)(2s + 1)}{(2s + 1)^2} \sigma_s + \frac{s(2s + 1)}{(2s + 1)^2} \sigma_a = |f(\theta, \phi)|^2 + |f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2 + \\ &+ \frac{1}{2s + 1} [f(\theta, \phi)f^*(\pi - \theta, \phi + \pi) + f^*(\theta, \phi)f(\pi - \theta, \phi + \pi)]. \end{aligned} \quad (101)$$

2) *Частицы с полуцелым спином.* Здесь, как мы знаем на примере электронов, спиновое состояние с полным спином 0 является антисимметричным, а с полным спином 1 — симметричным. Полное число симметричных состояний равно $3 + 7 + \dots + 4s + 1 = (s + 1)(2s + 1)$, а антисимметричных $1 + 5 + \dots + 4s - 1 = s(2s + 1)$. Формально получились те же выражения, что и в случае целого спина, однако здесь s — полуцелое. Усредненное сечение

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(s + 1)(2s + 1)}{(2s + 1)^2} \sigma_a + \frac{s(2s + 1)}{(2s + 1)^2} \sigma_s = |f(\theta, \phi)|^2 + |f(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2 - \\ &- \frac{1}{2s + 1} [f(\theta, \phi)f^*(\pi - \theta, \phi + \pi) + f^*(\theta, \phi)f(\pi - \theta, \phi + \pi)]. \end{aligned} \quad (102)$$

Различие в выражениях для средних сечений — еще один пример обменного эффекта.

3. Формула Мотта. Эта формула определяет сечение рассеяния заряженных тождественных частиц со спином $1/2$ [22].

Исходим из точного выражения для амплитуды рассеяния (96):

$$f(\theta) = -\frac{2nk}{K^2} e^{-2in \ln \sin(\theta/2)} \frac{\Gamma(1 + in)}{\Gamma(1 - in)}, \quad K = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \quad (103)$$

$$f(\pi - \theta) = -\frac{2nk}{K_1^2} e^{-2in \ln \cos(\theta/2)} \frac{\Gamma(1 + in)}{\Gamma(1 - in)}, \quad K_1 = 2k \cos \frac{\theta}{2}. \quad (104)$$

Подставив эти формулы в (102), найдем

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2nk}{(2k)^2} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} - \frac{\cos\left(2n \ln \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)}{\sin^2(\theta/2) \cos^4(\theta/2)} \right]. \quad (105)$$

Это и есть формула Мотта.

Множитель, квадрат которого стоит перед квадратной скобкой, равен

$$\frac{2nk}{(2k)^2} = \frac{Z^2 e^2 \hbar}{\hbar v 2(m/2)v} = \frac{Z^2 e^2}{mv^2}, \quad (106)$$

где приведенная масса для одинаковых частиц заменена на $m/2$.

В борновском приближении $n \ll 1$ и

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z^2 e^2}{mv^2} \right)^2 \frac{1 - (3/4) \sin^2 \theta}{(1/16) \sin^4 \theta} = \left(\frac{2Z^2 e^2}{mv^2} \right)^2 \frac{4 - 3 \sin^2 \theta}{\sin^4 \theta} = \left(\frac{2Z^2 e^2}{mv^2} \right)^2 \frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{\sin^4 \theta}. \quad (107)$$

Таким образом, при рассеянии тождественных частиц отличие точной амплитуды рассеяния от борновской существенно.

Напротив, в квазиклассическом приближении $n \gg 1$, и косинус в числителе последней дроби в скобках в формуле (105) при измерении сечения даже в малом промежутке углов в среднем дает нуль. Тогда сечение просто соответствует формуле Резерфорда для двух разлетающихся тождественных частиц.

Статистическая физика и основы кинетики

Глава I. Основные положения термодинамики

§ 1. Первое Начало термодинамики

1. Два подхода в термодинамике. В становлении термодинамики как физической теории ясно видны два этапа. В течение XIX века трудами Р. Майера, Дж. Джоуля, Р. Клаузиуса, В. Кельвина, С. Карно она развивалась как чисто эмпирическая теория, основанная на многочисленных экспериментах и повседневном опыте. Однако параллельно с этим оформлялись молекулярно-кинетическая теория (Р. Клаузиус, Дж. К. Максвелл, Л. Больцман) и статистическая физика (Дж. К. Максвелл, Л. Больцман, У. Гиббс). Построение статистики было завершено после создания квантовой теории (Э. Ферми, П. А. М. Дирак, А. Эйнштейн).

Соответственно этому в термодинамике условно выделяют феноменологическую теорию XIX века и современную термодинамику, базирующуюся на молекулярно-кинетических и статистических представлениях. В этом курсе мы сначала дадим элементы классической термодинамики, а затем вернемся к ней после изложения основных положений статистики.

Здесь дается краткое изложение основных моментов. Более подробное и последовательное построение классической термодинамики изложено в книге М. А. Леонтовича [26]. История создания теории описана в учебнике А. А. Ансельма [3].

Начнем с термодинамических величин.

2. Механические величины. Ряд термодинамических величин не требует особого определения, так как это обычные величины, известные из геометрии и механики. Такими величинами являются объем, энергия, работа, число частиц. Небольшого пояснения требует давление.

Если на тело подействовать механической силой, то его объем изменится. Сила при этом совершит работу. При бесконечно малом изменении объема затраченная работа

$$dA = -PdV, \quad (1)$$

где P — давление. Формула выводится путем рассуждения о цилиндре с поршнем бесконечно малого сечения при перемещении поршня на бесконечно малое расстояние. Затраченная работа увеличивает энергию системы, так что

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (2)$$

при постоянстве всех остальных характеристик системы.

Механическое воздействие на твердые тела может быть более сложным и включать растяжения и сдвиги, но в нашем курсе мы будем ориентироваться на газы.

3. Внутренние и внешние параметры. Состояние тела (или более общо физической системы) может зависеть от нескольких параметров. Тело может быть ограничено какими-либо стенками, занимать определенный объем, находиться в том или другом внешнем поле. В нашем курсе мы будем подробно рассматривать только случай, когда имеется лишь один внешний параметр, а именно объем V . Однако часто мы будем говорить о внешних параметрах во множественном числе и обозначать их a_j .

Если число частиц тела не изменяется и никакие причины не вызывают неоднородность распределения вещества в теле, то энергия тела зависит от одного внутреннего параметра. Этим параметром является температура t , так что можно записать $E = E(t, V)$. Более подробно и точно понятие температуры определим далее. Параметры могут выступать как внутренние или как внешние в зависимости от того, поддерживаются ли их значения извне или они подстраиваются под другие внешние параметры.

4. Адиабатический процесс. Система может подвергаться различным влияниям со стороны окружающих тел. Если ее состояние может быть изменено только путем изменения внешних параметров, то говорят, что система находится в адиабатической оболочке, а процессы, происходящие при таком изменении, называют адиабатическими.

Из всех возможных адиабатических процессов в этом курсе конкретно назовем лишь процесс адиабатического сжатия или растяжения, при которых изменяется только объем тела. Согласно определению давления в этом случае

$$dE = -PdV. \quad (3)$$

Изменение энергии при произвольном адиабатическом процессе определяется аналогичной формулой с большим числом слагаемых:

$$dE = -\sum X_j da_j, \quad (4)$$

где величины a_j — обобщенные координаты внешних тел, а X_j — обобщенные силы, связанные с этими координатами. В таких случаях вместо одного слагаемого PdV следует писать сумму, стоящую справа в (4).

При адиабатическом процессе работа, совершаемая над системой, зависит только от начального и конечного состояний, но не зависит от пути (способа) перехода между этими состояниями. Так как энергию системы всегда можно изменить за счет изменения объема, то возможен адиабатический переход между любыми двумя состояниями системы, находящейся в адиабатической оболочке.

5. Тепло. Если система адиабатически не изолирована, то ее можно считать погруженной в адиабатическую оболочку вместе с окружающими ее телами. Тем самым образуется «большая» система, энергия которой складывается из энергии малой системы E и энергии ее окружения E' . Пусть малая система совершает работу “на сторону” dW . Эта работа уменьшает энергию большой системы, т.е. $dW = -d(E + E')$. Малая же система расходует энергию не только на произведенную работу, но и вследствие взаимодействия с окружением. Эта часть называется изменением тепла и обозначается $dQ = -dE'$. В то же время большая система адиабатически изолирована, так что работа, сделанная малой, сводится к адиабатической, т.е. $dW = PdV$. Тогда

$$dQ = PdV + dE, \quad dE = dQ - PdV. \quad (5)$$

В общем случае ни первое, ни второе слагаемые в последнем равенстве не являются полными дифференциалами каких-либо функций. Полным дифференциалом является их сумма — дифференциал энергии. Величины, представляемые полными дифференциалами, называются функциями состояния.

Из сказанного следует, что адиабатическая изолированность системы равносильна ее теплоизолированности, т.е. при адиабатическом процессе $dQ = 0$.

Равенство (5) выражает закон сохранения энергии и в термодинамике называется Первым Началом. Закон выражает то обстоятельство, что тепло — это один из основных видов энергии. По-другому Первое Начало термодинамики формулируется как невозможность создания вечного двигателя, невозможность получения энергии из ничего. Впоследствии тепловую энергию связали с хаотическим движением атомов и молекул, из которых состоят все тела.

Количество тепла (а также энергетическую ценность продуктов) измеряют в калориях (*кал*) и килокалориях (*ккал*). Механическая работа, соответствующая 1 *кал*, равна $4.1868 \cdot 10^7$ *эрг* = 4.1868 *Дж*.

§ 2. Равновесие и Второе Начало термодинамики

1. Термодинамическое равновесие. Само название определяет содержание этого понятия.

Термодинамическое равновесие (ТДР) — это предельное состояние, к которому система, находящаяся в определенных внешних условиях, придет через то или иное время. Внешние условия включают постоянные значения внешних параметров и постоянное значение температуры окружающих тел. Так как энергия системы является функцией внешних параметров (в нашем случае одного — объема) и температуры, то энергия может служить альтернативным внутренним параметром, характеризующим ТДР.

Газ, находящийся в сосуде определенного объема со стенками определенной температуры, непременно придет к состоянию ТДР. Если в сосуд помещены газы с различающимися свойствами, то все они примут ту же температуру. Химически активные вещества также должны прореагировать до равновесных концентраций.

При ТДР в системе могут происходить многочисленные элементарные процессы, например ионизации и рекомбинации, химические реакции и т.п., но в целом состояние системы уже не изменяется, т.е. выполняется условие детального баланса. Детальный баланс, вообще говоря, не равносильен ТДР, которое включает в себя в качестве обязательного условия существование единой температуры для всех составляющих системы и всех ее частей.

Законы ТДР будут сформулированы в главе III.

Время перехода системы в состояние ТДР называется временем релаксации. Оно различно для разных систем.

2. Температура. Это одна из самых важных величин в термодинамике. Понятие температуры вводится для состояния ТДР, причем это можно сделать по-разному. Например, температуру можно определить через величину линейного расширения некоторых веществ при их нагревании. Такими веществами являются ртуть или спирт (пока они существуют в жидкой фазе). Другим примером является газовый термометр постоянного объема, градуированный по давлению газа в нем. Различны и шкалы температуры, например, шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта.

Существование величины, играющей роль температуры, вытекает из следующего рассуждения. Пусть система составляется из частей с одинаковыми свойствами, объемы которых V_j и энергии E_j , где $j = 1, \dots, j_0$.

Аддитивность объема и энергии требует, чтобы $E = \sum_{j=1}^{j_0} E_j$, $V = \sum_{j=1}^{j_0} V_j$. Все части находятся в состоянии ТДР.

Энергии частей зависят от их объемов, а также от общей энергии $E_j = E_j(V_j, E)$. Эти зависимости можно разрешить относительно полной энергии $E = G_j(E_j, V_j)$. Все функции должны быть равны:

$$G_1(E_1, V_1) = \dots = G_{j_0}(E_{j_0}, V_{j_0}), \quad (6)$$

так же как и значения некоторой функции от этих функций $t_j = \tau(G_j(E_j, V_j))$:

$$t_1 = \dots = t_{j_0}. \quad (7)$$

Все такие функции в принципе могут рассматриваться как температуры. От них требуется только равенство в частях при равновесии. Однако неизменным условием определения температуры является требование, чтобы она возрастала при увеличении энергии системы без изменения ее внешних параметров (объема).

3. Обратимые и необратимые процессы. Такая классификация процессов определяется скоростью изменения внешних параметров системы. Если характерное время изменения параметров существенно больше, чем время релаксации системы, то система будет постоянно успевать приходиться в состояние ТДР. В результате весь процесс будет проходить через равновесные состояния. Такие процессы называются квазистатическими.

Поскольку состояние системы в ТДР полностью определяется внешними параметрами и температурой, то при плавном (квазистатическом) изменении этих параметров и температуры в каком-то направлении в принципе можно так же плавно изменять их и в противоположном направлении. Система пройдет все те же свои равновесные состояния в обратном порядке. Это свойство называется обратимостью. Таким образом, квазистатический процесс является обратимым.

4. Второе Начало термодинамики. Допустимы различные формулировки этого закона для различных условий. Приведем сначала основную формулировку.

Невозможно создать устройство, которое могло бы произвести работу только за счет охлаждения одного тела. Подробнее: невозможно, чтобы

- 1) система совершила положительную работу;
- 2) все тела при этом пришли бы в исходное состояние, кроме одного;
- 3) и это исключительное тело отдало свою тепловую энергию и тем самым понизило свою температуру.

Система, в которой смогли бы совершиться указанные процессы, называется вечным двигателем второго рода. Такой двигатель мог бы преобразовывать тепло в работу без других последствий. Опыт показывает, что такой двигатель невозможен.

Для систем, все части которых имеют одинаковую температуру, из Второго Начала термодинамики можно вывести два следствия.

а) Если термически однородная система совершила круговой изотермический процесс (т.е. вернулась в исходное состояние), не может быть совершена положительная работа. Предполагаемую работу система могла бы получить за счет охлаждения ее окружения, но тогда это был бы вечный двигатель второго рода.

б) Не все состояния термически однородной системы можно достичь из произвольно заданного состояния посредством адиабатического процесса. Доказательство ведется от противного. Пусть все состояния достижимы за счет адиабатического процесса. Для этого строится следующий двухэтапный процесс. На первом этапе система изотермически переводится в другое состояние, причем она получает некоторое количество тепла Q , вследствие чего совершает положительную работу A_1 , потеряв при этом энергию ΔE . На втором этапе система адиабатически возвращается в исходное состояние, совершив работу A_2 . Очевидны равенства $Q = A_1 + \Delta E$ и $0 = A_2 - \Delta E$. Работа за оба этапа $A = A_1 + A_2 = Q > 0$. Но эта работа получена только за счет охлаждения одного тела, от которого получено тепло Q , что невозможно. Следовательно, предположение неверно.

§ 3. Обратимые процессы

1. Свободная энергия. В этом параграфе рассматриваются только обратимые процессы и для них вводится понятие энтропии. Но сначала введем еще одну функцию состояния. Здесь мы опять ограничимся случаем одного внешнего параметра — объема V .

Рассмотрим круговой изотермический процесс. При таком процессе суммарная работа не изменится, т.е.

$$\oint PdV = 0. \quad (8)$$

Это означает, что произведение PdV при постоянной температуре является полным дифференциалом некоторой функции, зависящей от температуры как от параметра. Обозначим эту функцию F и будем называть ее свободной энергией. Ввиду зависимости от температуры ее полный дифференциал составляется из двух слагаемых. Первое $-PdV$, а второе пока не определено. Запишем его в общем виде как произведение производной по температуре на дифференциал температуры:

$$dF = -PdV + \frac{\partial F}{\partial t} dt. \quad (9)$$

Исключив общее слагаемое в равенствах (5) и (9), найдем (дифференциальную) связь свободной энергии с полной энергией:

$$dE = dQ + dF - \frac{\partial F}{\partial t} dt. \quad (10)$$

Выразим отсюда прирост количества тепла

$$dQ = d(E - F) + \frac{\partial F}{\partial t} dt \quad (11)$$

и введем для краткости временные обозначения

$$G = E - F, \quad g = -\frac{\partial F}{\partial t}. \quad (12)$$

Тогда

$$dQ = dG - g dt. \quad (13)$$

2. Адиабатический процесс. Рассмотрим теперь уравнение адиабатического процесса

$$dG - g dt = 0. \quad (14)$$

Допустим, что это равенство есть соотношение между двумя функциями от t , причем одна из них, например функция $G = G_*(t)$, произвольна. Тогда $g = G'_*(t)$. В трехмерном пространстве точек (G, g, t) два последних равенства задают кривую. Покажем, что такую кривую можно провести через две произвольные точки. Действительно, пусть эти точки (G_1, g_1, t_1) и (G_2, g_2, t_2) . На плоскости (G, t) они задают значения функции и ее производной при двух значениях аргумента t : $G_l = G_*(t_l), g_l = G'_*(t_l), l = 1, 2$. Так как всегда путем выбора функции $G_*(t)$ можно подобрать кривую, проходящую через две заданные точки на плоскости с заданными касательными в них, то утверждение доказано.

Однако с точки зрения физики такое положение невозможно, ибо оно означало бы, что два произвольных состояния системы могут быть связаны адиабатическим процессом. Следовательно, мы должны предположить, что величина G является функцией как от t , так и от g :

$$G = H(g, t), \quad (15)$$

и решать дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial H(g, t)}{\partial g} g' + \frac{\partial H(g, t)}{\partial t} = g \quad (16)$$

относительно g . Решение дифференциального уравнения можно записать как его интеграл: $\eta(g, t) = C = \text{const}$. Это соотношение вместе с (15) также задает кривую, однако степень произвола здесь меньше: через две произвольные точки такую кривую, вообще говоря, провести невозможно.

Возвратимся к выражению, стоящему в правой части (13).

3. Линейная связь между функциями G и g . Рассмотрим некоторую систему, находящуюся в равновесии, и разобьем ее на две части. Воспользуемся аддитивностью энергии, считая, что взаимодействие между подсистемами пренебрежимо мало. Предположим, что и свободная энергия аддитивна. Тогда аддитивна и их разность, т. е. функция G :

$$E = E_1 + E_2, \quad F = F_1 + F_2, \quad G = G_1 + G_2. \quad (17)$$

Продифференцируем среднее из выписанных равенств по температуре. Из получающегося соотношения и определения (12) функции g тогда следует, что она также аддитивна:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{\partial F_2}{\partial t}, \quad g = g_1 + g_2. \quad (18)$$

Условие (15) запишем для всей системы и для двух составляющих ее частей:

$$G = H(g, t), \quad G_1 = H_1(g_1, t), \quad G_2 = H_2(g_2, t). \quad (19)$$

Из (19), (17) и (18) вытекает, что

$$H(g_1 + g_2, t) = H_1(g_1, t) + H_2(g_2, t). \quad (20)$$

Это функциональное уравнение удовлетворяется, только если все функции H — линейные относительно аргумента g с коэффициентами, зависящими от t , причем коэффициент при аргументе g у них общий, а свободное слагаемое аддитивно:

$$\begin{aligned} H_1(g_1, t) &= \alpha(t)g_1 + \beta_1(t), & H_2(g_2, t) &= \alpha(t)g_2 + \beta_2(t), \\ H(g, t) &= \alpha(t)g + \beta(t), & \beta(t) &= \beta_1(t) + \beta_2(t). \end{aligned} \quad (21)$$

Так как на рассматриваемую систему и ее подсистемы не накладывалось никаких специальных ограничений, то функция $\alpha(t)$ должна быть универсальной при определенном выборе температуры t . Кроме того, она должна быть положительной. На функцию же $\beta(t)$ других ограничений кроме аддитивности не налагается.

4. Абсолютная температура. Подставив в (13) соотношение

$$g = \frac{G - \beta}{\alpha}, \quad (22)$$

следующее из равенств (15) и (21), получим

$$dQ = dG - gdt = dG - \frac{G - \beta(t)}{\alpha(t)} dt. \quad (23)$$

Рассмотрим правую часть этого соотношения как дифференциальную форму от двух переменных G и t и покажем, что эта форма имеет интегрирующий множитель, зависящий только от t . Обозначим этот множитель через $1/T(t)$. Должна существовать функция S , дифференциал которой

$$dS = \frac{dG - [G - \beta(t)]dt/\alpha(t)}{T(t)}. \quad (24)$$

Из условия равенства смешанных производных от S

$$\frac{\partial^2 S}{\partial G \partial t} = \frac{\partial^2 S}{\partial t \partial G} \quad (25)$$

находим дифференциальное соотношение между функциями $T(t)$ и $\alpha(t)$:

$$-\frac{T'(t)}{T^2(t)} = -\frac{1}{\alpha(t)T(t)} \quad \text{или} \quad \frac{dT}{T} = \frac{dt}{\alpha(t)}. \quad (26)$$

Решение этого уравнения

$$T = T(t) = T_0 \exp \left(\int_{t_0}^t \frac{dt'}{\alpha(t')} \right). \quad (27)$$

Так как функция $\alpha(t) > 0$ универсальна, то таковой же является и функция $T(t)$. Как всякую монотонно возрастающую функцию температуры, ее также можно считать температурой. Она называется абсолютной температурой, или температурой в абсолютной термодинамической шкале Кельвина. Эта шкала линейно связана с обычными шкалами, например со шкалой Цельсия.

Единица этой шкалы, совпадающая с градусом Цельсия, называется кельвином и обозначается К.

5. Энтропия. Функция S , определенная через свой дифференциал равенством (24), является еще одной функцией состояния и называется энтропией. Она может быть в явном виде выражена через введенные функции. Действительно, перепишем (24) так:

$$dS = \frac{dG}{T} - \frac{G - \beta}{T} \frac{dT}{T}, \quad dS = \frac{dG}{T} - G \frac{dT}{T^2} + \beta(t) \frac{dT}{T^2}. \quad (28)$$

Интегрируя, находим

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(t) \frac{dT}{T^2}. \quad (29)$$

Энтропия, впрочем как и другие функции состояния в классической термодинамике, определена с точностью до постоянного слагаемого. Далее мы получим ее выражение для классического идеального газа.

6. Основное уравнение термодинамики обратимых процессов. Определение энтропии (24) можно переписать короче, так как

$$dQ = dG - (G - \beta) \frac{dT}{T}, \quad dS = \frac{dQ}{T}. \quad (30)$$

Адиабатический процесс $dQ = 0$ можно называть и изоэнтропийным, так как при таком процессе $dS = 0$.

Ясно, что для всякого замкнутого обратимого процесса должно выполняться условие

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (31)$$

называемое равенством Клаузиуса.

Так как из определения энтропии следует, что

$$dQ = TdS, \quad (32)$$

то при одном внешнем параметре — объеме

$$dE = TdS - PdV. \quad (33)$$

Это и есть основное уравнение обратимых процессов.

7. Свободная энергия. Уточним эту величину. Перепишем определение энтропии через свободную энергию

$$S = \frac{E - F}{T} + \int \beta(t) \frac{dT}{T^2}. \quad (34)$$

Отсюда

$$F = E - TS + T \int \beta(t) \frac{dT}{T^2}. \quad (35)$$

Функция F определена с точностью до произвольной аддитивной функции $\beta(t)$, которую можно положить равной нулю. Это предположение допустимо, так как его принятие ничего не портит. Тогда соотношение (35) упростится:

$$F = E - TS. \quad (36)$$

Произведение TS называют связанной энергией.

Формула (36) дает окончательное определение свободной энергии в классической термодинамике, однако все же она определена не полностью. Поскольку энергия E и энтропия S могут содержать произвольные постоянные, то F задается с точностью до линейной функции абсолютной температуры. В статистической физике все эти функции будут определены однозначно.

§ 4. Некоторые приложения

1. Теплоемкость. Это одно из важных понятий, определяемых в термодинамике и применяемых в технике. Коротко говоря, это скорость увеличения количества тепла при повышении температуры, т. е.

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (37)$$

Однако определение (37) неудовлетворительно по двум причинам. Во-первых, величина dQ не является полным дифференциалом, поэтому вместо dQ лучше использовать TdS . Во-вторых, не указано, какие переменные при дифференцировании закреплены. Различают теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении. Их обозначают соответственно

$$C_v = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P. \quad (38)$$

Первую из этих формул ввиду (33) можно переписать иначе:

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V. \quad (39)$$

Две теплоемкости связаны между собой. Приведем одно соотношение, которое получается непосредственно из определений (38) и основного равенства (33). Запишем это равенство так:

$$TdS = dE + PdV. \quad (40)$$

Подставим в него очевидное выражение для полного дифференциала энергии

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV. \quad (41)$$

Далее, зафиксировав давление, разделим полученное равенство на dT . В результате найдем связь

$$C_p = C_v + \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + P \right) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P. \quad (42)$$

2. Цикл Карно. Весьма важную роль в классической термодинамике играет понятие цикла Карно, введенное им в теорию в связи с наблюдениями над паровыми машинами. Цикл представляет собой оптимальный вариант термодинамического процесса, а именно, процесс с наибольшим коэффициентом полезного действия.

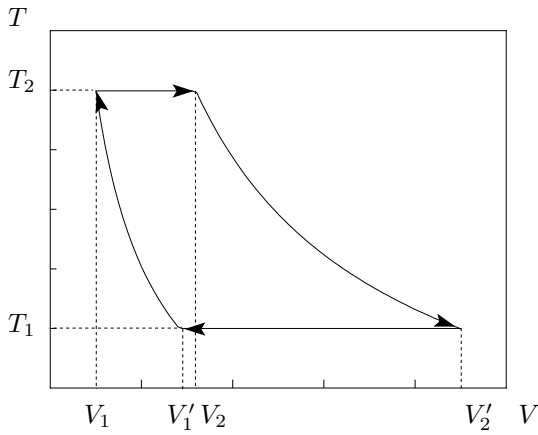


Рис. 12. Изображение цикла Карно на плоскости (V, T) .

Цикл Карно — это обратимый круговой процесс, включающий две адиабатические и две изотермические стадии, как изображено на рис. 12 в виде диаграммы на плоскости (V, T) . Там же указано направление цикла, который начинается из точки (V_1, T_2) . Будем считать, что внешний параметр только один — объем, а внутренний — температура. Два значения температуры припишем объектам, которые будем называть нагревателем с температурой T_2 и холодильником с температурой $T_1 < T_2$. Уравнения отрезков изотерм в принятых координатах суть: $T = T_2$ при $V_1 < V < V_2$ и $T = T_1$ при $V'_1 < V < V'_2$. Вид уравнений адиабат, исходящих из точек (V_2, T_2) и (V'_1, T_1) и идущих до значений температуры T_1 и T_2 соответственно, зависит от конкретного рабочего вещества. Однако всегда $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S < 0$.

Найдем коэффициент полезного действия (КПД) цикла Карно. КПД — это отношение работы A , произведенной системой, к тому количеству тепла, которое эта система получила. При выполнении цикла Карно система получает тепло от нагревателя на участке с температурой T_2 . Обозначим это количество Q_2 . Напротив, на участке холодильника система отдает тепло. Тогда по определению

$$\eta = \frac{A}{Q_2}. \quad (43)$$

Для вычисления величины η целесообразно применить равенство Клаузиуса (31) с контуром интегрирования цикла Карно. Интегралы по адиабатическим участкам равны нулю, а при интегрировании по изотермическим участкам значения температуры вынесем из-под знака интегралов. Оставшиеся положительные величины обозначим Q_2 и Q_1 :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_{V_1 < V < V_2} dQ + \frac{1}{T_1} \int_{V'_2 > V > V'_1} dQ = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0. \quad (44)$$

Так как работа равна разности количеств тепла $A = Q_2 - Q_1$, то

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (45)$$

Равенство (45) выражает теорему Карно: коэффициент полезного действия η цикла Карно не зависит от рабочего вещества, а зависит только от температур нагревателя T_2 и холодильника T_1 и определяется формулой (45).

3. КПД произвольного цикла. Докажем еще одну теорему.

Пусть система совершает произвольный обратимый цикл, причем максимальная температура на участке, где она получает тепло (там $dQ > 0$), равна T_{\max} , а минимальная температура на участке, где она отдает тепловую энергию ($dQ < 0$), равна T_{\min} . Тогда справедливо неравенство

$$\eta \leq \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (46)$$

Доказательство основывается на равенстве Клаузиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{dQ > 0} \frac{dQ}{T} - \int_{dQ < 0} \frac{|dQ|}{T} = 0 \quad (47)$$

и очевидных неравенствах

$$\int_{dQ>0} \frac{dQ}{T} \geq \frac{1}{T_{\max}} \int_{dQ>0} dQ = \frac{Q_+}{T_{\max}}, \quad \int_{dQ<0} \frac{|dQ|}{T} \leq \frac{1}{T_{\min}} \int_{dQ>0} |dQ| = \frac{Q_-}{T_{\min}}. \quad (48)$$

Из приведенных соотношений, как легко убедиться, вытекают следующие неравенства

$$\frac{Q_-}{T_{\min}} \geq \int_{dQ<0} \frac{|dQ|}{T} = \int_{dQ>0} \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_+}{T_{\max}}, \quad \frac{Q_-}{Q_+} \geq \frac{T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (49)$$

Так как совершенная системой работа $A = Q_+ - Q_-$, то

$$\eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{Q_+ - Q_-}{Q_+} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \quad (50)$$

Тем самым доказано, что цикл Карно — самый выгодный в смысле КПД.

§ 5. Идеальный газ

1. Уравнение состояния. Идеальный газ — это такой газ, частицы которого не взаимодействуют между собой. Тогда и части объема такого газа не взаимодействуют. Для простоты подробно рассмотрим одноатомный газ, т. е. состоящий из простых атомов, не имеющих внутренних степеней свободы.

Для газов в условиях, близких к нормальным (атмосферное давление, комнатная температура), справедливо уравнение состояния идеального газа

$$\frac{PV}{T} = \text{const}. \quad (51)$$

Из него при фиксированных температуре, давлении или объеме, т. е. при изотермическом, изобарическом и изохорическом процессах, вытекают законы Бойля—Мариотта, Гей Люссака и Шарля соответственно.

Часто уравнение состояния (51) записывают для 1 моля газа (грамм-атом или грамм-молекула). Моль — это количество газа, масса которого равна его молекулярному (атомному) весу. Один моль любого газа содержит одинаковое число частиц N_A — число Авогадро. Его определили из опыта. Атомный вес водорода равен 1.008. Следовательно масса атомов водорода, число которых равно числу Авогадро, равна $N_A m_H = 1.008$ г, где $m_H = 1.6734 \cdot 10^{-24}$ г — масса атома водорода. Поэтому $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$.

Обозначим объем 1 моля через v . Тогда для 1 моля уравнение состояния запишется в виде

$$Pv = RT, \quad (52)$$

где $R = 8.314 \cdot 10^7$ эрг/К = 8.314 Дж/К — универсальная газовая постоянная, значение которой также определено из опыта. Отношение

$$k_B = R/N_A = 1.3804 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К} = 1.3804 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (53)$$

есть постоянная Больцмана. Через нее уравнение состояния пишется для произвольного количества газа:

$$PV = Nk_B T, \quad (54)$$

где $V = \frac{N}{N_A} v$. Соотношения (52) и (54) называются уравнениями Менделеева—Клапейрона.

Как говорилось выше, идеальный газ может быть использован для построения шкалы температуры. Для этого необходимо либо поддерживать в нем постоянным объем и изменять давление, либо фиксировать давление и изменять объем. В обоих случаях температура пропорциональна изменяемой величине. Многочисленные опыты с разреженными, а значит, идеальными, газами показали, что отношение

$$\frac{(PV)_{100} - (PV)_0}{(PV)_0} = \frac{R(T_{100} - T_0)}{RT_0} = \frac{100}{T_0} = 0.36608. \quad (55)$$

Здесь индекс 0 относится к температуре тающего льда, а индекс 100 — к температуре кипящей воды при атмосферном давлении. Отсюда получается $T_0 = 273.16$ К. Таким образом, температура абсолютного нуля по шкале Цельсия равна -273.16 °С и

$$T = t_C + 273.16. \quad (56)$$

2. Связь между теплоемкостями идеального газа. Две теплоемкости идеального газа связаны очень простой зависимостью. Чтобы ее получить, воспользуемся еще одним опытным фактом.

Опыт показывает, что энергия разреженных газов зависит только от температуры, но не зависит от объема (закон Джоуля). Точная формула

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (57)$$

получается из молекулярно-кинетической теории, а именно, из распределения Максвелла, которое мы выведем в главе III.

Тогда для идеального газа

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = 0. \quad (58)$$

Вместе с тем при изобарическом процессе $V = \frac{N k_B T}{P}$ и

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{N k_B}{P}. \quad (59)$$

Подставляя эти производные в формулу (42), находим

$$C_p = C_v + N k_B. \quad (60)$$

Для газов наряду с теплоемкостями C_p и C_v вводятся так называемые молярные теплоемкости, рассчитанные на 1 моль. Их обозначают теми же буквами, но строчными, с теми же индексами. Ясно, что

$$C_v = \frac{N}{N_A} c_v, \quad C_p = \frac{N}{N_A} c_p. \quad (61)$$

Для молярных теплоемкостей соотношение (60) переписывается в виде

$$c_p = c_v + R. \quad (62)$$

3. Теплоемкости идеального газа. Проще всего вычислить теплоемкость при постоянном объеме, так как энергия от объема не зависит. Дифференцируя (57) по температуре, с учетом (60) находим

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B, \quad C_p = \frac{5}{2} N k_B. \quad (63)$$

Теплоемкости, рассчитанные на 1 моль, выражаются через газовую постоянную:

$$c_v = \frac{3}{2} R, \quad c_p = \frac{5}{2} R. \quad (64)$$

4. Энтропия идеального газа. Обращение в нуль производной от энергии по объему, выражаемое равенством (58), показывает, что для идеального газа можно написать

$$dE = C_v dT. \quad (65)$$

Далее, из уравнения состояния следует, что дифференциал объема

$$dV = \frac{N k_B}{P} dT - \frac{N k_B T}{P^2} dP. \quad (66)$$

Подставив последние два выражения в равенство (33), найдем для дифференциала энтропии

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} = (C_v + N k_B) \frac{dT}{T} - N k_B \frac{dP}{P} = \frac{5}{2} N k_B \frac{dT}{T} - N k_B \frac{dP}{P}. \quad (67)$$

Это выражение легко интегрируется и получается

$$S = N k_B \left(\frac{5}{2} \ln T - \ln P \right) + S_0 = N k_B \ln \frac{T^{5/2}}{P} + S_0. \quad (68)$$

Исключив отсюда давление при помощи уравнения состояния и перенеся $-N k_B \ln k_B$ в константу (но оставив под знаком логарифма постоянное число частиц для сравнения с формулой, которая будет выведена впоследствии), придем к окончательному выражению

$$S = N k_B \ln \left(\frac{V}{N} T^{3/2} \right) + S'_0. \quad (69)$$

5. Уравнение адиабаты. Положив в равенстве (67) $dS = 0$, получим дифференциальное уравнение

$$C_v dT + PdV = 0. \quad (70)$$

Исключив тем же способом давление и воспользовавшись связью между теплоемкостями (42), найдем

$$C_v \frac{dT}{T} + (C_p - C_v) \frac{dV}{V} = 0. \quad (71)$$

Поделим на C_v и введем обозначение

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}. \quad (72)$$

Формулу (71) можно проинтегрировать и получить

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}. \quad (73)$$

Если исключить температуру, выразив ее из уравнения состояния, то получится

$$PV^\gamma = \text{const}'. \quad (74)$$

Соотношения (73) и (74) называются уравнениями адиабаты, а постоянная γ — показателем адиабаты. Эти уравнения верны для любых идеальных газов. Для одноатомных показатель адиабаты согласно (63) $\gamma = 5/3$.

Дальнейшие свойства идеальных газов будут описаны в главах III и IV.

§ 6. Необратимые и неравновесные процессы

1. Необратимые адиабатические переходы между равновесными состояниями. Если переход между двумя равновесными состояниями адиабатический и квазистатический, т. е. обратимый, то $dS = 0$ и энтропия не меняется. Однако, если произвести переход хотя и без притока тепловой энергии, но достаточно быстро, т. е. очень быстро изменить внешние параметры системы до новых их значений, то система не успеет подстроиться к таким изменениям (прийти к равновесию) и в ней произойдут необратимые изменения. После того как внешние параметры перестанут изменяться, система, конечно, снова придет в равновесие, соответствующее новым значениям внешних параметров, однако, энтропия при этом не сохранится. Проследим за этим подробнее.

Пусть первоначально система находилась в равновесном состоянии с внешними параметрами a_j^0 (один из них — объем) и энергией E_0 . Пусть исходное значение энтропии $S_0 = S(a_1^0, \dots, E_0)$. Изменим внешние параметры (например, объем поршнем) неквазистатически до значений a_j^1 . Из нарушенного равновесия система через какое-то время перейдет в равновесное состояние с внешними параметрами a_j^1 , энергией E_1 и энтропией $S_1 = S(a_1^1, \dots, E_1) \neq S_0$. Затем переведем систему в исходное состояние уже квазистатически (и адиабатически). При этом внешние параметры вернут свои исходные значения a_j^0 , но энергия примет значение $E_2 \neq E_0$, так как процесс, сделанный системой, не круговой. Система совершит работу $A = E_0 - E_2$. Эта работа неположительна, так как иначе мы получили бы положительную работу за счет изменения только энергии системы, т. е. ее охлаждения, а это противоречит Второму Началу термодинамики.

Из того, что $A \leq 0$, т. е. $E_2 \geq E_0$, вытекает неравенство $S_1 - S_0 = S(a_1^1, \dots, E_2) - S(a_1^0, \dots, E_0) \geq 0$, так как согласно (67) производная $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0$. Таким образом, при необратимых, даже адиабатических, процессах энтропия, вообще говоря, возрастает.

2. Энтропия неравновесных состояний. До сих пор говорилось об энтропии только равновесных состояний. Для неравновесных же состояний энтропию придется определить заново.

Неравновесное состояние характеризуется не только внешними параметрами и температурой, но и какими-то дополнительными внутренними параметрами. Допустим для простоты, что такой дополнительный параметр один. Внешним параметром по-прежнему считаем объем V . Если имеются и другие внешние параметры a_j , то вместо $-PdV$ следует писать сумму $\sum X_j da_j$. Приходится различать случаи однородных и неоднородных по температуре тел.

Определение энтропии неравновесного состояния тела с однородной температурой основано на том, что при квазистатическом процессе сохраняется основное термодинамическое равенство (33). Дадим это определение на примере газов.

Пусть неравновесность газовой системы заключается в неравномерном распределении плотности вещества в содержащем газ сосуде. Перейти к неравновесному состоянию из равновесного квазистатически можно, если квазистатически включить некоторое силовое поле, подобрав его так, чтобы и создалось заданное неравномерное распределение плотности. Параметр, характеризующий поле, будет еще одним внешним параметром системы. Обозначим его x , а соответствующий коэффициент при его дифференциале в выражении для дифференциала

энергии — через ξ . Будем называть x напряженностью поля, а ξ — обобщенной внешней силой. Если таких параметров несколько, то одно слагаемое ξdx следует заменить на сумму слагаемых вида $\xi_i dx_i$.

Достигнутое состояние при наличии поля будет равновесным. Затем выключим поле. Газ сразу же становится неравновесным. Для получившегося неравновесного состояния определим энтропию как энтропию равновесного состояния с полем. При этом энергия E^* равновесного состояния с полем и энергия E неравновесного состояния без поля с одинаковой энтропией различны, так как в отсутствие поля потенциальная энергия равна нулю.

Из изложенных соображений следует, что должны выполняться два соотношения: для энтропии

$$TdS = dE^* + PdV + \xi dx \quad (75)$$

и для энергии

$$E = E^* + x\xi. \quad (76)$$

Произведение $x\xi$ — это работа, которая совершается при мгновенном включении (с минусом — при выключении) поля с возрастанием дополнительного внутреннего параметра от 0 до значения x , так что величина ξ не успевает измениться. Будем считать энтропию функцией от энергии, внешнего параметра V и внутреннего параметра ξ . Тогда из (75) и (76) следует, что

$$TdS = dE + PdV - x d\xi. \quad (77)$$

Для негазовых систем (жидкостей или твердых тел) можно ввести другие поля, как и для газов с более сложными видами неравновесности. Можно ввести комбинации полей с большим числом параметров.

Наконец, если система неоднородна по температуре, то ее разбивают на части, которые с достаточной точностью можно считать однородными. Тогда для каждой части энтропию определяют описанным способом, а энтропию всей системы — как сумму энтропий частей. При этом необходимо быть уверенным, что энергия частей аддитивна, т. е. части между собой не взаимодействуют.

3. Закон возрастания энтропии. Докажем, что при всяком адиабатическом процессе энтропия не может уменьшаться.

Пусть некоторая система термически однородна и адиабатически изолирована в неравновесном состоянии с энергией E_1 , объемом V_1 , внутренним параметром ξ_1 и энтропией $S_1 = S(E_1, V_1, \xi_1)$. Пусть внешний параметр V изменяется, и система переходит в другое, вообще говоря, тоже неравновесное состояние со значениями приведенных выше параметров E_2, V_2, ξ_2 и энтропией $S_2 = S(E_2, V_2, \xi_2)$. Затем мгновенно вводится внешнее поле такой напряженности x_2 , что состояние системы с внутренним параметром ξ_2 становится равновесным. Энтропия и значения параметров V_2 и ξ_2 при этом не изменяются, а к энергии добавляется потенциальная энергия поля $-x_2\xi_2$, так что она становится равной $E_2^* = E_2 - x_2\xi_2$. Далее, система квазистатически за счет изменения объема и напряженности поля до значения x_1 переводится из равновесного состояния с параметрами E_2^*, V_2, ξ_2 в равновесное состояние с параметрами E_3^*, V_1, ξ_1 . При этом энтропия не изменяет своего значения S_2 . Наконец, поле мгновенно выключается, и система переходит опять в неравновесное состояние с параметрами E_3, V_1, ξ_1 . При последнем переходе система совершает работу, а энтропия по определению равна $S_2 = S(E_3, V_1, \xi_1)$.

После всех переходов энергия системы не может уменьшиться, так как в противном случае оказалось бы, что она совершила работу за счет своей тепловой энергии, т. е. сыграла роль вечного двигателя второго рода. Таким образом, $E_3 \geq E_1$ и

$$S_2 = S(E_3, V_1, \xi_1) \geq S(E_1, V_1, \xi_1) = S_1 \quad (78)$$

ввиду положительности производной от энтропии по энергии.

Если процесс адиабатический, то $dE + PdV = 0$ и согласно (77)

$$dS = -x d\xi = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{E, V} d\xi \geq 0. \quad (79)$$

Эта часть дифференциала энтропии не может быть отрицательной, так как энтропия при произвольном адиабатическом процессе не может убывать.

Случай термически неоднородной системы опять сводится к разбиению ее на части.

4. Условие равновесия. Этим условием является максимум энтропии. Действительно, если система уже находится в состоянии равновесия с параметрами E, a_j и адиабатически изолирована, то необходимым условием этого является максимум функции $S = S(E, a_1, \dots, \xi)$ и ему отвечает определенное значение внутреннего параметра $\xi = \xi_0$. Достаточность следует из неравенства (79). Если система находилась бы не в состоянии равновесия, а энтропия при заданных значениях E и a_j и некотором значении ξ_1 имела максимум, то при любых изменениях параметра ξ , в частности при приближении к равновесию, энтропия уходила бы от максимального значения, т. е. уменьшалась, а это невозможно в силу доказанного, что при всех адиабатических процессах энтропия не может убывать. После достижения максимума в равновесии состояние системы перестает зависеть от параметра ξ .

На этом мы заканчиваем изложение классической термодинамики. Дальнейшие термодинамические свойства газов будут выведены после формулировки законов статистической физики.

Дополнения к термодинамике

Энерговыделение человека

Солнце, благодаря излучению которого на Земле существует жизнь, имеет светимость, то есть мощность излучения во всех диапазонах спектра, $L_{\odot} = 4 \cdot 10^{33}$ эрг/с. Масса Солнца $M_{\odot} = 2 \cdot 10^{33}$ г. Таким образом, в среднем 1 грамм солнечной массы вырабатывает 2 эрга в секунду. На самом деле энергия вырабатывается в недрах Солнца, где в результате термоядерных реакций при температурах порядка десятков миллионов градусов ядра элемента водорода (протоны) соединяются с нейтронами, образуя ядра элемента гелия. При таких реакциях выделяется энергия, которая затем в виде излучения диффундирует к поверхности, где излучается в пространство. Температура на поверхности Солнца равна 6400 градусов. Лишь малая доля этой энергии достается Земле, но именно она согревает нашу планету.

Интересно сравнить энерговыделение небесного тела с энерговыделением человеческого тела. На простой вопрос: больше оно или меньше солнечного, обычно отвечают, что меньше, так как температура человека значительно ниже — всего около 300 градусов (по шкале Кельвина). Посмотрим, что дает расчет.

Человек потребляет пищу, энергетическая ценность которой измеряется в килокалориях *ккал*, причем небольшой творожный сырок дает примерно 370 *ккал*. Потребленная энергия расходуется на жизненные нужды человека, которые включают движение, физическую работу, обеспечение жизненных процессов (биение сердца, ток крови и лимфы, работу других органов) и поддержание постоянной температуры тела. Именно на это последнее уходит самое большое количество энергии, так как человек свое тепло излучает в окружающую среду. Конечно, в жарких странах на излучение уходит несколько меньше энергии, чем в холодных, но там и одежда менее серьезная.

Оценим вырабатываемую энергию единицей человеческой массы. Для этого возьмем из энциклопедии (Биология, авторы К.Вилли и В.Детье) соответствующую оценку. Там говорится, что если человек средней комплекции целые сутки лежит в постели и ничего не ест, то его энергозатраты за эти сутки составляют 1600 *ккал*. Исходя из этого числа, получим требуемую оценку. Примем, что средний вес человека примерно 80 кг (пусть будет 78 кг). Напомним, что в сутках 86400 секунд, а 1 *ккал* = $4.2 \cdot 10^{10}$ эрг. Тогда

$$1600 \frac{\text{ккал}}{\text{сутки}} = 1.6 \cdot 10^3 \frac{4.2 \cdot 10^{10} \text{ эрг}}{8.64 \cdot 10^4 \text{ с}} = 7.8 \cdot 10^8 \frac{\text{эрг}}{\text{с}}. \quad (1)$$

Если перевести это в ватты (1 Вт = 10^7 эрг/с), то получится 78 Вт, то есть человек излучает примерно, как электрическая лампочка мощностью около сотни ватт. Это заметная величина, и если в небольшой комнате собирается коллектив в несколько десятков человек, то через час в помещении становится довольно жарко и душно. Следует отметить, что в этот эффект вносит вклад не только само тепло, но также влажность, происходящая от паров воды и углекислого газа, испускаемых при дыхании.

На один грамм человеческого тела приходится мощность

$$\frac{7.8 \cdot 10^8}{7.8 \cdot 10^4} = 10^4 \frac{\text{эрг}}{\text{с г}}. \quad (2)$$

Таким образом, энергозатраты человека в 5000 раз больше солнечных. Почему же Солнце горячее, а мы холодные? Дело в том, что Солнце огромный шар, а мы маленькие, да еще и наше тело не является выгодным для энергосбережения. Поэтому при большом объеме поверхность Солнца относительно мала, а у человека наоборот.

Несопоставимы и времена, за которые энергия выходит из Солнца и человека. Диффузия излучения из недр Солнца продолжается миллионы лет, причем процесс синтеза водорода в гелий может закончиться через миллиарды лет, а человек должен есть каждый день столько же, сколько тратит, и живет не больше ста лет.

Заметим, что чем меньше размер, тем это соотношение ухудшается. Крохотная землеройка, самое маленькое теплокровное животное, должна все время что-то есть, иначе она погибнет. Она не спит и не отдыхает, а вся ее жизнь практически состоит из непрерывного питания.

Цикл Карно

Пусть цикл начинается со значений объема V_1 , температуры T_1 и давления P_1 . От этих значений до значения объема V_2 идет изотермический процесс, затем до объема V'_2 — адиабатический процесс с показателем адиабаты $\gamma > 1$, далее, снова идет изотермический процесс до объема V'_1 , наконец, система возвращается в начальное состояние опять адиабатическим процессом. На рис. 1 изображены диаграммы, соответствующие циклу. На диаграмме 1а дана зависимость температуры T от объема V , а на диаграмме 1б — зависимость давления P от объема.

Выполняются соотношения, определяемые включенными в цикл процессами, а именно, по одному у изотерм и по два у адиабат. Эти соотношения, если их расположить по порядку прохождения процессов цикла, следующие:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_2'^{\gamma-1}, \quad P_2 V_2^{\gamma} = P_2' V_2'^{\gamma}, \quad P_2' V_2' = P_1' V_1', \quad T_2 V_1'^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad P_1' V_1'^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}. \quad (3)$$

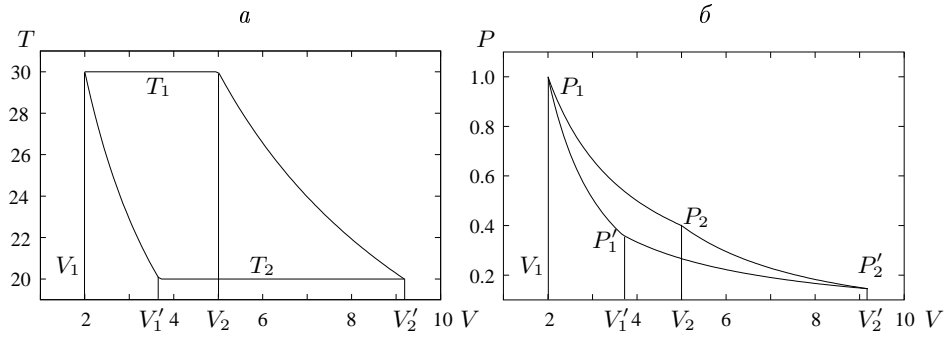


Рис. 1. Диаграммы T - V и P - V для цикла Карно при $\gamma = 5/3$.

Не все из выписанных соотношений независимы. Действительно, из первого и четвертого, а также из второго и пятого соотношений следует, что

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{P_1'}{P_2'} = \frac{V_2'}{V_1'}, \quad \frac{V_1'}{V_1} = \frac{V_2'}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}, \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1'}{P_2'}. \quad (4)$$

С помощью двух последних равенств получаем, что из шестого соотношения в (3) вытекает первое. Таким образом, из шести соотношений независимыми являются пять.

Всего цикл характеризуется десятью переменными и на них накладываются пять соотношений, так что пять величин необходимо задать. Естественно выбрать V_1 , P_1 , T_1 , V_2 , T_2 . Остальные через них выражаются:

$$P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2}, \quad V_1' = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}, \quad V_2' = V_2 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}, \quad (5)$$

$$P_1' = P_1 \left(\frac{V_1}{V_1'}\right)^\gamma = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad P_2' = P_2 \left(\frac{V_2}{V_2'}\right)^\gamma = P_1 \frac{V_1}{V_2} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}. \quad (6)$$

Легко проверить, что все соотношения (3) выполняются. Выполняется также уравнение идеального газа, то есть

$$\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_1' P_1'}{T_2}, \quad \frac{V_2 P_2}{T_1} = \frac{V_2' P_2'}{T_2}. \quad (7)$$

Вычислим интеграл по контуру от давления. Этот интеграл равен площади \mathcal{S} фигуры, ограниченной контуром. Вдоль верхней и нижней линий контура выполняются соответственно следующие зависимости давления от объема:

$$P = \begin{cases} P_1 \frac{V_1}{V} & \text{при } V_1 \leq V \leq V_2, \\ P_2 \left(\frac{V_2}{V}\right)^\gamma & \text{при } V_2 \leq V \leq V_2', \end{cases} \quad P = \begin{cases} P_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma & \text{при } V_1 \leq V \leq V_1', \\ P_1' \frac{V_1'}{V} & \text{при } V_1' \leq V \leq V_2'. \end{cases} \quad (8)$$

Интеграл вдоль контура разбивается на четыре части по четырем ветвям цикла:

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + P_2 V_2^\gamma \int_{V_2}^{V_2'} \frac{dV}{V^\gamma} + P_1' V_1' \int_{V_2'}^{V_1'} \frac{dV}{V} + P_1 V_1^\gamma \int_{V_1'}^{V_1} \frac{dV}{V^\gamma} = \\ &= P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + P_2 V_2^\gamma \frac{V_2'^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}}{\gamma-1} - P_1' V_1' \ln \frac{V_2'}{V_1'} - P_1 V_1^\gamma \frac{V_1'^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{\gamma-1} = \\ &= P_1 V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_2'}\right)^{\gamma-1} - 1 + \left(\frac{V_1}{V_1'}\right)^{\gamma-1}\right] = P_1 V_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Выражение в квадратных скобках, пропорциональное разности интегралов по адиабатическим ветвям цикла, равно нулю, то есть площади под этими линиями равны. Таким образом, вклад в интеграл дают только изотермические ветви, как и должно быть.

Подробности барометрических распределений

1. Функция распределения. В этом параграфе рассмотрим частный случай неоднородного газа, а именно газ в поле тяжести.

Пусть нерелятивистский и невырожденный газ N одинаковых частиц массы m находится в цилиндре постоянного сечения Σ_0 и высотой H в однородном поле тяготения с ускорением g при постоянной температуре T . Потенциальная энергия частиц на высоте z равна mgz . Согласно пункту 2 § 3 функция распределения такого газа изотропна по импульсам и определяется формулой (33), где

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon(p, z) = \frac{p^2}{2m} + mgz, \quad (10)$$

т. е.

$$f(p, z) = \frac{1}{h^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} - \frac{mgz}{k_B T} - \frac{p^2}{2mk_B T}\right). \quad (11)$$

Ввиду изотропности распределения можно проинтегрировать по направлениям импульса и, введя обозначение $x = \frac{mgH}{k_B T}$, записать условие нормировки в виде

$$\begin{aligned} N &= \int_V d^3r \int d^3p f(p, z) = 4\pi\Sigma_0 \int_0^H dz \int_0^\infty p^2 dp f(p, z) = \\ &= \frac{4\pi\Sigma_0}{h^3} e^{\mu/k_B T} \int_0^H e^{-mgz/(k_B T)} dz \int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_B T)} p^2 dp = \frac{\Sigma_0}{h^3} e^{\mu/k_B T} \frac{k_B T}{mg} (1 - e^{-x}) (2\pi mk_B T)^{3/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Приведем использованные при этом выводе интегралы. В интеграле по z сделаем замену $x' = \frac{mg}{k_B T} z$, так что

$$\int_0^H e^{-mgz/(k_B T)} dz = \frac{k_B T}{mg} \int_0^x e^{-x'} dx' = \frac{k_B T}{mg} \left[-e^{-x'}\right]_0^x = \frac{k_B T}{mg} (1 - e^{-x}) = H \frac{1 - e^{-x}}{x}. \quad (13)$$

В интеграле по импульсам произведем обычную подстановку $p = \sqrt{2mk_B T} \sqrt{y}$, $dp = \frac{1}{2} \sqrt{2mk_B T} \frac{dy}{\sqrt{y}}$. Тогда

$$\int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_B T)} p^2 dp = \frac{1}{2} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty e^{-y} y \frac{dy}{\sqrt{y}} = \frac{1}{2} (2mk_B T)^{3/2} \Gamma(3/2) = \frac{1}{2} (2mk_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (14)$$

Перепишав формулу (12), находим из нее

$$N = V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}, \quad e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \frac{x}{1 - e^{-x}}, \quad (15)$$

где $V = \Sigma_0 H$ — объем, занимаемый газом, а $x = mgH/k_B T$.

Таким образом,

$$f(p, z) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-p^2/(2mk_B T)} e^{-mgz/k_B T} \frac{x}{1 - e^{-x}}. \quad (16)$$

Вычислим те же величины, что и в § 3.

2. Большой термодинамический потенциал и энтропия. По общей формуле для невырожденного газа (32) находим

$$\Omega = -N k_B T = -k_B T V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}. \quad (17)$$

Равенство $N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$, конечно, выполняется. Для энтропии получаем аналогично (41)

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x} \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x) \right], \quad (18)$$

где

$$r(x) = \frac{1 - e^{-x}(x+1)}{1 - e^{-x}}. \quad (19)$$

Вывод можно проделать так. Найдем логарифм от $-\Omega$

$$\ln(-\Omega) = \ln\left(k_B V \frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3}\right) + \frac{5}{2} \ln T + \frac{\mu}{k_B T} + \ln(1 - e^{-x}) - \ln x \quad (20)$$

и продифференцируем его по T . Получим

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{1}{T} - \frac{\mu}{k_B T^2} + \left(\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} - \frac{1}{x}\right) \left(-\frac{x}{T}\right) = \frac{1}{T} \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x)\right]. \quad (21)$$

Подставив выражение (15) в формулу (18), получим

$$S = k_B N \left[\frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} - \ln \frac{x}{1 - e^{-x}} + r(x) \right]. \quad (22)$$

Найдем величины, зависящие от высоты.

3. Барометрические формулы. Начнем с концентрации. Она находится так же, как интеграл в условии нормировки:

$$n(z) = 4\pi \int_0^\infty p^2 dp f(p, z) = \frac{N}{V} \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (23)$$

Давление на высоте z находим по молекулярно-кинетической формуле (45). Так как распределение (11) изотропно, давление не зависит от направления:

$$P(z) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^3 \frac{p}{m} dp f(p, z) = \frac{N}{V} k_B T \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (24)$$

Локальное соотношение между давлением и концентрацией частиц $P(z) = n(z)k_B T$ сохраняет свой вид. Разность давлений на нижней и верхней границах цилиндра

$$P(0) - P(H) = \frac{N}{V} k_B T \frac{x}{1 - e^{-x}} - \frac{N}{V} k_B T \frac{x e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{N}{V} k_B T x = \frac{mgN}{\Sigma_0} = mg \int_0^H n(z) dz \quad (25)$$

равна весу столба газа единичного сечения. Для среднего давления

$$\langle P \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H P(z) dz = \frac{k_B T}{H} \int_0^H n(z) dz = \frac{k_B T}{H \Sigma_0} V = \frac{N}{V} k_B T \quad (26)$$

получается формула, как для однородного газа.

Формулы (23) и (24), как и (11), называются барометрическими. В частности, с достаточной степенью точности они выполняются у поверхности Земли. Так как средний молекулярный вес воздуха равен 29, а температура примерно равна 300 K, то

$$\frac{mg}{k_B T} = \frac{29 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24} \cdot 980}{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} = 1.15 \cdot 10^{-6} \text{ 1/см}, \quad e^{-mgz/(k_B T)} \sim 1 - 1.15 \cdot 10^{-6} z. \quad (27)$$

Чтобы давление уменьшилось на один миллиметр ртутного столба, то есть на $1/760$ часть, необходимо изменить высоту на $10^6/(760 \cdot 1.15) = 1140 \text{ см} = 11.4 \text{ м}$. При подъеме на высокие горы приведенные барометрические формулы не действуют, так как с подъемом сильно понижается температура.

4. Энергия. Выражение для полной энергии получаем через ФР:

$$E = 4\pi \Sigma_0 \int_0^H dz \int_0^\infty p^2 dp \varepsilon(p, z) f(p, z) = N k_B T \left[\frac{3}{2} + r(x) \right]. \quad (28)$$

Выведем эту формулу.

Подставив выражение для функции распределения, получим

$$E = 4\pi\Sigma_0 \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \frac{x}{1 - e^{-x}} \mathcal{I}, \quad (29)$$

где

$$\mathcal{I} = \int_0^H e^{-mgz/(k_B T)} dz \int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_B T)} \frac{p^2}{2m} p^2 dp + \int_0^H e^{-mgz/(k_B T)} mgz dz \int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_B T)} p^2 dp. \quad (30)$$

Здесь наряду с интегралами (13)–(14) требуются еще два интеграла. С теми же подстановками получаем

$$\int_0^H e^{-mgz/(k_B T)} mgz dz = k_B T \frac{k_B T}{mg} \int_0^x x' e^{-x'} dx' = \frac{(k_B T)^2}{mg} \left[-(1+x')e^{-x'} \right] \Big|_0^x = \frac{(k_B T)^2}{mg} [1 - (1+x)e^{-x}], \quad (31)$$

$$\int_0^\infty e^{-p^2/(2mk_B T)} \frac{p^2}{2m} p^2 dp = \frac{1}{2} k_B T (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty e^{-y} y^2 \frac{dy}{\sqrt{y}} = \frac{k_B T}{2} (2mk_B T)^{3/2} \Gamma(5/2) = \frac{k_B T}{2} (2mk_B T)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4}. \quad (32)$$

Вместе с указанными выше интегралами получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \frac{k_B T}{mg} (1 - e^{-x}) \frac{k_B T}{2} (2mk_B T)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} + \frac{(k_B T)^2}{mg} [1 - (1+x)e^{-x}] \frac{1}{2} (2mk_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{(k_B T)^2}{mg} (2\pi mk_B T)^{3/2} (1 - e^{-x}) \left[\frac{3}{2} + r(x) \right] = \frac{H}{4\pi} k_B T (2\pi mk_B T)^{3/2} \frac{1 - e^{-x}}{x} \left[\frac{3}{2} + r(x) \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Исходя из формул (22), (17) и (28), несложно проверить справедливость равенства $E = TS + \mu N + \Omega$, являющегося определением потенциала Ω . Действительно,

$$TS + \mu N + \Omega = -\Omega \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x) \right] - \frac{\mu}{k_B T} \Omega + \Omega = N k_B T \left[\frac{3}{2} + r(x) \right] = E. \quad (34)$$

Можно найти среднюю энергию частиц на заданной высоте. Для этого в (28) опустим интеграл по z и множитель Σ_0 . Тогда получим среднюю энергию единицы объема

$$\bar{\varepsilon}(z)n(z) = 4\pi \int_0^\infty p^2 dp \varepsilon(p, z) f(p, z) = \frac{N}{V} \left[\frac{3}{2} k_B T + mgz \right] \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (35)$$

Средняя энергия частицы равна сумме средней кинетической и потенциальной энергий: $\bar{\varepsilon}(z) = \frac{3}{2} k_B T + mgz$.

Как видно из (35) и (28), усреднение по высоте приводит к обычной формуле для средней кинетической энергии частицы (53), в то время как средняя потенциальная энергия

$$\langle mgz \rangle = k_B T r(x) = k_B T \frac{1 - e^{-x}(x+1)}{1 - e^{-x}} \sim \begin{cases} k_B T & \text{при } x \gg 1, \\ \frac{mgH}{2} & \text{при } x \ll 1. \end{cases} \quad (36)$$

Верхняя формула выполняется и в случае, если столб газа бесконечно высок.

5. Основное тождество в дифференциальной форме. В заключение этого параграфа получим аналог соотношения (П.30) для данного случая. Для этого продифференцируем равенство (определение Ω), о котором говорилось в предыдущем пункте:

$$dE = d\Omega + TdS + SdT + \mu dN + Nd\mu. \quad (37)$$

Найдем дифференциал потенциала Ω . В качестве переменных возьмем объем V , величину $x = mgH/k_B T$, а также для краткости

$$\theta = k_B T, \quad u = \frac{\mu}{k_B T}, \quad du = \frac{d\mu}{k_B T} - u \frac{dT}{T}, \quad dx = \frac{mg}{k_B T} dH - x \frac{dT}{T}. \quad (38)$$

В этих переменных

$$\Omega = -\theta V e^u \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}. \quad (39)$$

Находя логарифмические производные по указанным переменным, получим

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{5}{2} \frac{d\theta}{\theta} + \frac{dV}{V} + du - r(x) \frac{dx}{x}. \quad (40)$$

Теперь перейдем к переменным V , T , μ и H , заменив дифференциалы:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x) \right] \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} + \frac{d\mu}{k_B T} - \frac{mg}{k_B T x} r(x) dH. \quad (41)$$

Подставив это равенство в (37), убедимся, что дифференциал энергии можно записать в виде

$$dE = TdS - \langle P \rangle dV + \mu dN + Nk_B T r(x) \frac{dH}{H}. \quad (42)$$

Вместо высоты H можно было бы взять в качестве четвертого параметра ускорение g . Тогда в последнем слагаемом в формуле (42) вместо dH/H стояло бы dg/g .

Отметим два отличия от формулы для однородных газов. Во-первых, перед дифференциалом объема стоит среднее давление, а во-вторых, появилось дополнительное слагаемое, отвечающее дополнительному внешнему параметру. Коэффициент при dH пропорционален аппликату центра масс столба частиц, равной $k_B T r(x)/mg$.

6. Переход к неравновесному состоянию. Перепишем формулу (42) несколько иначе:

$$dE = TdS - \langle P \rangle dV + \mu dN + \xi dg, \quad (43)$$

где

$$\xi = Nk_B T \frac{r(x)}{g}. \quad (44)$$

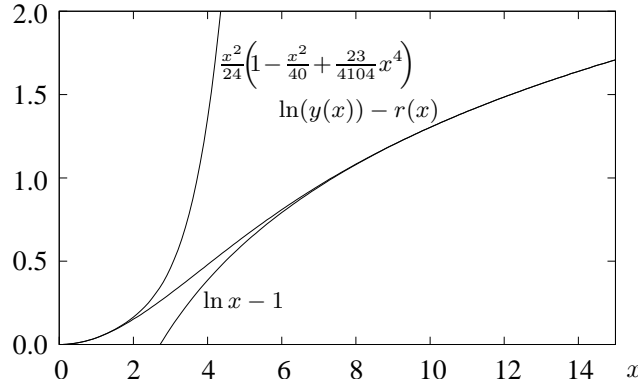


Рис. 1. Разность $\ln(y(x)) - r(x)$ и ее асимптотики.

Легко проверить, что при стремлении поля к нулю, то есть при $g \rightarrow 0$, $x = \frac{mgH}{k_B T} \rightarrow 0$, выполняются эквивалентности

$$y(x) = \frac{x}{1 - e^{-x}} \sim 1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} - \frac{x^4}{720} - \frac{x^6}{10260}, \quad r(x) \sim \frac{x}{2} \left(1 - \frac{x}{6} + \frac{x^3}{360} + \frac{x^5}{5130} \right), \quad (45)$$

$$\ln(y(x)) \sim \frac{x}{2} \left(1 - \frac{x}{12} + \frac{x^3}{1440} - \frac{67}{246240} x^5 \right), \quad \ln(y(x)) - r(x) \sim \frac{x^2}{24} \left(1 - \frac{x^2}{40} + \frac{23}{4104} x^4 \right). \quad (46)$$

Последняя формула даже при $x = 1$ дает значение разности с погрешностью в 0.51 %. В целом эта разность всегда неотрицательна. При больших значениях x она имеет асимптотику $\ln x - 1$, которая быстро приближается к ней. Уже при $x = 7.0$ отклонение асимптотики меньше 0.77 %. На рис. 1 приведены графики рассматриваемой разности и ее асимптотик при малых и больших аргументах.

Если поле мгновенно выключается, то есть полагается $g = 0$, то газ превращается в неравновесный с неравномерным распределением плотности. При этом $\xi dg \rightarrow \xi g = Nk_B T r(x)$. Это средняя потенциальная энергия, которая отнимается от средней полной энергии. Последняя превращается в энергию однородного газа, то есть уменьшается.

Из неравновесного состояния газ перейдет в равновесное без изменения энергии, но при этом энтропия примет также равновесное значение. Поскольку разность $\ln(y(x)) - r(x)$ положительна, энтропия возрастет.

Глава II. Распределения Гиббса

§ 1. Основные положения статистической физики

1. Особенности систем с большим числом частиц. Теоретическая физика включает две статистические физики: классическую и квантовую. Они существенно различаются, так как первая описывает классические частицы и основывается на классических уравнениях движения частиц, являющихся обыкновенными дифференциальными уравнениями, а вторая — на квантовомеханических уравнениях в частных производных или даже на более сложных (операторных) уравнениях теории квантованных полей.

В этом курсе излагается классическая статистическая теория, однако учитываются некоторые требования квантовой теории. Точнее будет сказать, что частицы в излагаемой статистической теории описываются квазиклассически. Основными объектами, к которым относится эта теория, являются газы.

Статистика изучает системы, состоящие из большого числа частиц $N \gg 1$. Число частиц N может составлять не десятки и не сотни, а гораздо большие величины. Например, число молекул в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях равно примерно $2.7 \cdot 10^{19}$ (число Лошмита).

Описать такую даже классическую систему дифференциальными уравнениями невозможно. Действительно, если все же записать систему уравнений движения N частиц, порядок которой будет $6N$, введя некоторые удобные обозначения, то решить ее будет невозможно не только современными вычислительными средствами (сейчас рассчитывается эволюция систем из тысяч частиц, но только при гравитационном взаимодействии), но и в отдаленном будущем. Тем более, что необходимо еще записать $6N$ начальных условий и удовлетворить им.

Описание систем с таким огромным числом частиц, однако, порождает новые физические понятия и статистические закономерности. Примерами являются температура, энтропия и другие термодинамические величины. Вообще, статистическая физика тесно связана с термодинамикой и служит ее обоснованием.

2. Основные определения. Сначала дадим общее описание поведения классической системы из N одинаковых частиц. Каждой частице сопоставляются радиус-вектор \mathbf{r}_i и импульс \mathbf{p}_i , $i = 1, \dots, N$. В статистике используются именно импульсы, а не скорости. Эти шесть величин полностью характеризуют положение частицы в каждый данный момент и ее движение с течением времени, в частности траекторию. Эволюция всей системы характеризуется, таким образом, зависимостью от времени $6N$ величин. Эти величины считают точкой $6N$ -мерного пространства, называемого фазовым. Система в таком пространстве изображается точкой, а ее эволюция — кривой, называемой фазовой траекторией.

Координаты точки фазового пространства для краткости обозначают (p, q) , где q — совокупность всех пространственных (вообще говоря, криволинейных) координат частиц $q = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, а p — всех импульсов $p = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, сопряженных соответствующим координатам. Элемент фазового пространства записываем в виде $dpdq$, где $dp = d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N$, $dq = d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N$. Для простоты будем считать координаты декартовыми.

Фазовая траектория — сложная кривая в фазовом пространстве. Точка, изображающая систему, движется по ней запутанным образом, по некоторым поверхностям, отражающим законы сохранения. Однако такое подробное описание системы не только невозможно, но обычно и не нужно. Вместо этого вводится менее подробное описание — статистическое.

Обычно определяется несколько понятий, характеризующих системы частиц. Система называется замкнутой (или изолированной), если она не взаимодействует с окружением. Система называется стационарной, если ее состояние не изменяется со временем. Две системы называются статистически независимыми, если состояние одной не зависит от состояния другой.

3. Функция распределения. Вместо описания эволюции системы как точки в фазовом пространстве вводится так называемая гидродинамическая модель. Говорят не о мгновенном положении системы, а о вероятности ее нахождения в некоторой области фазового пространства. Эта вероятность пропорциональна времени, которое система в ходе своей эволюции проводит в данной области. Затем принимается, что имеется не одна система, а ансамбль таких систем, расположенных в фазовом пространстве с плотностью, равной плотности вероятности обнаружения исходной системы в определенном месте. Таким образом определяется вероятность того, что в некоторый момент t точка, изображающая нашу систему, окажется в элементарном объеме N -мерного фазового пространства $dpdq$

$$dw = f(p, q, t) dpdq. \quad (1)$$

Плотность вероятности $f(p, q, t)$ называется N -частичной функцией распределения. Полная вероятность найти систему в фазовом пространстве, естественно, равна 1.

Однако такое определение оказывается неудобным. Рациональнее определить функцию распределения с другой, нормировкой. Введем понятие элемента числа состояний

$$d\Gamma_N = \frac{dpdq}{N!h^{3N}}. \quad (2)$$

Здесь h — постоянная Планка. Множитель h^{3N} делает элемент безразмерным. Кроме того, как известно из квазиклассического приближения, на одно состояние приходится фазовый объем h^3 . Введение указанного множителя показывает, сколько состояний помещается в выбранный элемент объема. Множитель $N!$ учитывает то обстоятельство, что любая одновременная перестановка координат и импульсов частиц не изменяет состояния микроскопической системы.

Функция распределения (ФР) определяется так, что выполняется условие нормировки

$$\int f_N(p, q, t) d\Gamma_N = 1. \quad (3)$$

Эта функция отличается от предыдущей на тот же множитель, что и элемент $d\Gamma_N$ от $dpdq$. Она безразмерна и равна плотности вероятности обнаружить систему в группе состояний $d\Gamma_N$.

4. Свойства функции распределения. Уже сейчас можно отметить некоторые свойства только что определенной ФР.

Статистическая физика изучает равновесные состояния систем. В равновесии система должна быть стационарной, так что ФР не зависит от времени. Она не зависит и от начальных условий, в которых находилась система. Это свойство называется эргодичностью.

Если две подсистемы с ФР f_{N_1} и f_{N_2} статистически независимы, то ФР системы, состоящей из этих двух подсистем, равна произведению их ФР:

$$f_{N_1+N_2} = f_{N_1} f_{N_2}. \quad (4)$$

Даже функция распределения f_N дает излишне подробное описание системы. Для практических целей обычно достаточно знать термодинамические характеристики системы. Так как микроскопическое состояние системы (координаты и скорости частиц) изменяется со временем очень быстро и хаотично, термодинамические характеристики являются усредненными по времени величинами.

Поскольку ФР пропорциональна времени, которое система проводит в областях фазового пространства, то усреднение по времени равносильно усреднению по ФР, т. е. термодинамические величины — это математические ожидания. Если $A(p, q, t)$ — некоторая физическая величина, то ее наблюдаемое значение

$$\bar{A} = \int A(p, q, t) f_N(p, q, t) d\Gamma_N. \quad (5)$$

Оказывается, что в состоянии равновесия у систем с большим числом частиц функции распределения макроскопических (термодинамических) величин имеют резкие максимумы при средних значениях этих величин, так что флуктуации (относительные отклонения от средних) очень малы. В этом мы убедимся в дальнейшем на конкретных примерах.

§ 2. Теорема Лиувилля

Известно несколько математических утверждений и понятий, связанных с именем Лиувилля: теорема о постоянстве функции, регулярной на всей комплексной плоскости, формула, отражающая зависимость вронскиана линейной системы дифференциальных уравнений от времени. Здесь дается еще одна теорема того же автора [17].

Рассмотрим систему, состоящую из большого числа N классических частиц. Введем ансамбль систем с плотностью распределения в фазовом пространстве, пропорциональной вероятности обнаружения системы в данном месте. Так как системы не исчезают и не создаются вновь, а их состояния изменяются непрерывно, то должно выполняться уравнение неразрывности

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \text{div}_{6N}(f_N \mathbf{V}_{6N}) = 0. \quad (6)$$

Индекс $6N$ показывает, что производные берутся по всем координатам фазового пространства. Более подробно равенство (6) можно записать в виде

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (f_N \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i} (f_N \dot{q}_i) \right] = 0. \quad (7)$$

Раскроем производные от произведений плотности на скорости:

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial f_N}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial f_N}{\partial q_i} \dot{q}_i + f_N \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) \right] = 0. \quad (8)$$

Теперь примем во внимание уравнения движения частиц системы, представленные в канонической форме:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (9)$$

Из уравнений (9) следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}, \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}. \quad (10)$$

Равенство смешанных производных (10) дает возможность записать соотношение (8) короче:

$$\frac{\partial f_N(p, q, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial f_N(p, q, t)}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial f_N(p, q, t)}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0. \quad (11)$$

Левая часть полученной формы соотношения представляет собой полную производную ФР по времени, так что можно записать его совсем коротко:

$$\frac{df_N(p, q, t)}{dt} = 0. \quad (12)$$

Последнее равенство и есть теорема Лиувилля, которой можно дать три равносильные формулировки.

- 1) Полная производная от ФР равна нулю в силу уравнений движения частиц системы.
- 2) ФР постоянна вдоль фазовой траектории.
- 3) ФР является интегралом движения.

§ 3. Распределения Гиббса

1. Подход Гиббса. Статистическая физика, как уже говорилось, рассматривает равновесные распределения, так что ФР не зависит от времени и $\frac{\partial f_N}{\partial t} = 0$.

Разобьем рассматриваемую большую систему на конечное число j_0 подсистем с числом частиц соответственно N_1, N_2, \dots, N_{j_0} . Предположим, что взаимодействие между частицами достаточно быстро убывает с расстоянием r между ними. Точнее, пусть степень $1/r$, которой пропорциональна сила взаимодействия, больше 2. Например, для нейтральных молекул эта степень равна 6. Такому требованию не удовлетворяют заряженные частицы, взаимодействующие по закону Кулона, и массивные тела, притягивающиеся по закону Ньютона. Для таких частиц теория Гиббса, строго говоря, неприменима, и для них приходится строить отдельные теории. Это обстоятельство объясняет необходимость построения физики плазмы, а также звездной статистики и динамики.

Для частиц с достаточно быстро убывающим взаимодействием, которые можно называть гиббсовскими, можно построить единую статистическую теорию. При этом применяется следующее рассуждение [23,17].

Поскольку взаимодействие между частицами существенно только на небольших расстояниях, то две подсистемы могут взаимодействовать друг с другом только вдоль их общей границы (если таковая имеется). Но граница (поверхность) имеет меру нуль по сравнению с объемной мерой. Реально область существенного взаимодействия составляет малую долю занимаемого системами объема. Поэтому подсистемы можно считать статистически независимыми. На этом основан вывод равновесной ФР.

2. Каноническое распределение. Итак, полная ФР системы равна произведению ФР подсистем. Кроме того, из теоремы Лиувилля следует, что все ФР подсистем являются интегралами движения. Тем самым ФР — это мультипликативные интегралы. Удобнее рассматривать их логарифмы. Логарифм ФР представляет собой аддитивный интеграл движения.

Существует семь аддитивных интегралов движения, отражающих законы сохранения. Сохраняющимися величинами изолированной системы являются ее энергия E , импульс \mathbf{P} и момент \mathbf{L} . Первая величина скалярная, две другие — векторные. В механике доказывается, что других аддитивных интегралов не существует. Очевидно, что аддитивный интеграл — логарифм ФР — должен выражаться через основные аддитивные интегралы и притом линейным образом. От других интегралов он зависеть не может.

Зависимость ФР от аддитивных интегралов неодинакова. Импульс и момент системы можно исключить из рассмотрения. Действительно, можно ввести сопутствующую систему координат, в которой вся система частиц покоится. Эта система отсчета движется с той же скоростью, что и сама система, и вращается с той же угловой скоростью. В такой системе отсчета полный импульс и полный момент равны нулю. Относительные импульсы и моменты подсистем в этой системе отсчета также нули, так как взаимные движения подсистем в равновесии невозможны.

Таким образом, для ФР в сопутствующей системе можно написать

$$\ln f_{N_j} = \alpha_j + \beta E_{N_j} \quad (13)$$

и

$$\ln f_N = \alpha + \beta E_N, \quad \alpha = \sum_{j=1}^{j_0} \alpha_j, \quad E_N = \sum_{j=1}^{j_0} E_{N_j}. \quad (14)$$

В этих равенствах коэффициент β — один и тот же. Коэффициенты α_j и α — это постоянные нормировки ФР.

Теперь обсудим, что получилось. В равенстве (14) слева стоит ФР — постоянная величина, и справа — тоже постоянная. Каков же смысл полученного соотношения, и где же тут распределение?

Дж. Гиббс принял гипотезу, а именно, он предположил, что

$$\ln f_N(p, q) = \alpha + \beta E_N(p, q), \quad (15)$$

где $E_N(p, q)$ — функция, представляющая зависимость энергии от импульсов и координат частиц системы (гамильтониан). Тем самым и ФР зависит от координат и импульсов.

Равенство (15) означает, что энергия системы не постоянна, что требует пояснения. Возможны три интерпретации.

1) Допускаются фиктивные флуктуации энергии системы. Такие флуктуации должны быть малы. Как мы покажем в дальнейшем, они действительно малы.

2) Система не изолирована, а помещена в другую, бóльшую, систему, называемую термостатом, с такими же свойствами, что и рассматриваемая система. Предполагается, что система может обмениваться с термостатом энергией.

3) Формула (13) определяет распределение по подсистемам.

Рассмотрим еще одно более общее распределение.

3. Большое каноническое распределение. Оно относится к системам с непостоянным числом частиц. Тогда число частиц — еще один аддитивный интеграл, который должен линейно входить в функцию распределения с некоторым коэффициентом:

$$\ln f_N(p, q) = \alpha + \beta E_N(p, q) + \gamma N. \quad (16)$$

Соответственно распределение по подсистемам

$$\ln f_{N_j}(p, q) = \alpha_j + \beta E_{N_j}(p, q) + \gamma N_j. \quad (17)$$

Здесь опять α и α_j — постоянные, определяемые из условия нормировки, которое для систем с переменным числом частиц имеет вид

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int f_N(p, q) d\Gamma_N = 1. \quad (18)$$

Большое каноническое распределение наиболее удобно для применения. Его истолкование аналогично истолкованию канонического. Либо мы допускаем фиктивные флуктуации энергии и числа частиц, либо эти флуктуации реальны и являются следствием обмена энергией и частицами с термостатом, либо это распределение по подсистемам.

Несмотря на неполную обоснованность канонических распределений (15) и (16), они дают возможность обосновать термодинамику и не приводят к неверным выводам.

§ 4. Термодинамические величины в статистической физике

1. Энтропия. Определения ряда термодинамических величин просто переносятся из термодинамики, другие же приходится определять статистически, т. е. через ФР.

Начнем с определения энтропии. Гиббс дал такое ее определение:

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \ln f_N(p, q) f_N(p, q) d\Gamma_N. \quad (19)$$

Здесь, как и в условии нормировки (18), в каждом слагаемом при заданном N интеграл берется по импульсам и координатам N частиц, т. е. это интеграл порядка $6N$.

Если число частиц в системе фиксировано, то формула, определяющая энтропию, упрощается, так как сумма в ней отсутствует (аналогично условию нормировки (3)):

$$S = -k_B \int \ln f_N(p, q) f_N(p, q) d\Gamma_N. \quad (20)$$

Как видно из определения, размерность энтропии совпадает с размерностью постоянной Больцмана k_B .

2. Информационная энтропия. Понятие энтропии, появившееся в физике, было затем использовано в теории вероятностей, в ее разделе — теории информации — и получило название «информационная энтропия». Она определяется без множителей и с противоположным знаком по сравнению с физической энтропией.

Пусть задана дискретная случайная величина X с распределением вероятностей

$$\begin{array}{cccc} x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{array}$$

Тогда энтропия распределения определяется равенством

$$S_{\text{inf}} = \sum_{j=1}^n p_j \ln p_j. \quad (21)$$

Если случайная величина принимает только одно значение с вероятностью 1, то энтропия равна 0. Напротив, она достигает минимального (отрицательного) значения, когда все значения величины равновероятны: $S_{\text{inf}} = -(1/n) \ln n$. Таким образом, информационная энтропия служит мерой упорядоченности величины.

Математики изучили свойства энтропии и дали обоснование ее применениям. Физики могут воспользоваться этими результатами. В частности, энтропия аддитивна для статистически независимых случайных величин. Действительно, пусть случайный вектор (X, Y) имеет распределение вероятностей

	x_1	x_2	\dots	x_n
y_1	$p_1 q_1$	$p_2 q_1$	\dots	$p_n q_1$
y_2	$p_1 q_2$	$p_2 q_2$	\dots	$p_n q_2$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
y_m	$p_1 q_m$	$p_2 q_m$	\dots	$p_n q_m$

Тогда

$$\begin{aligned} S_{\text{inf}} &= \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^m p_j q_l \ln(p_j q_l) = \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^m p_j q_l \ln p_j + \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^m p_j q_l \ln q_l = \\ &= \sum_{j=1}^n p_j \ln p_j + \sum_{l=1}^m q_l \ln q_l = S_{\text{inf}}(X) + S_{\text{inf}}(Y). \end{aligned} \quad (22)$$

Понятие энтропии легко обобщается на непрерывные случайные величины. Если случайная величина X имеет плотность вероятности $f(x)$, то

$$S_{\text{inf}} = \int f(x) \ln f(x) dx. \quad (23)$$

Свойства такой энтропии аналогичны.

Легко показать, что и гиббсовская энтропия обладает свойством аддитивности для статистически независимых систем. При доказательстве следует учесть, что после объединения двух подсистем возможности перестановки координат частиц возрастают. При раздельном существовании подсистем перестановка частиц между ними была невозможна, а после их объединения такая перестановка не изменяет состояния системы.

Физическая энтропия служит мерой хаоса систем многих частиц.

3. Температура. Если у тела изменяются только энергия и энтропия, то обратная температура есть производная от энтропии по энергии:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}. \quad (24)$$

Это определение температуры согласуется с термодинамическим определением, данным в предыдущей главе. Если два тела с энергиями E_1, E_2 , температурами T_1, T_2 и энтропиями S_1, S_2 приведены в тепловой контакт, то они будут обмениваться энергиями до установления теплового равновесия. При этом энтропия возрастает и в равновесии достигает максимума. Энтропия и энергия аддитивны, причем общая энергия двух тел сохраняется:

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2), \quad E_1 + E_2 = E = \text{const}. \quad (25)$$

Примем за независимую переменную E_1 . Тогда $E_2 = E - E_1$ и $dE_2 = -dE_1$. Условие равновесия, т. е. максимума энтропии,

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E - E_1)}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (26)$$

через определение температуры переписывается в виде

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0. \quad (27)$$

Отсюда следует, что в равновесии $T_1 = T_2$. При этом до достижения равновесия

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0. \quad (28)$$

Если $T_1 < T_2$, то должно быть $dE_1 > 0$, и наоборот. Таким образом, энергия перетекает от более горячего тела к более холодному, пока температуры тел не выравняются.

4. Аддитивные величины. Часть используемых в статистической физике величин являются аддитивными. Это энергия E , объем V , энтропия S , число частиц N . Имеются и другие аддитивные величины, которые мы обсудим далее. Аддитивные величины называются экстенсивными. В отличие от них неаддитивные величины — давление и температура — носят название интенсивных.

Ясно, что аддитивных величин больше, чем число переменных, от которых зависит состояние системы. Поэтому между экстенсивными величинами должно существовать линейное соотношение. Найдем его в несколько этапов.

5. Основное термодинамическое равенство в дифференциальной форме. Пусть для общности число частиц в системе переменное. Производная от энергии по числу частиц обозначается μ и называется химическим потенциалом:

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{V,S}. \quad (29)$$

Хотя число частиц — дискретная целочисленная величина, однако она столь велика, что ее можно считать изменяющейся непрерывно, так что производная по ней имеет смысл. Химический потенциал играет большую роль в теории равновесия химических реакций, чем и объясняется его название.

Теперь мы можем записать равенство

$$dE = -PdV + TdS + \mu dN. \quad (30)$$

В сущности это равенство является следствием определений давления (равенство (1.2)), температуры (24) и химического потенциала (29). Запишем их еще раз:

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N}, \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{V,S}. \quad (31)$$

Равенство (30) называется основным тождеством термодинамики (в дифференциальной форме). Оно выражает также закон сохранения энергии. Вообще говоря, указанное равенство может содержать и другие слагаемые, если на тело действуют внешние силы, например электрическое или магнитное поле, сила тяжести. В этом параграфе считаем, что механическое сжатие или растяжение тела, приводящие к изменению его объема, является единственным силовым воздействием на тело.

6. Термодинамические потенциалы. Кроме уже определенных в термодинамике используются еще ряд аддитивных величин, называемых термодинамическими потенциалами. Название объясняется аналогией с электродинамическими потенциалами, производные от которых входят в выражения для напряженностей электромагнитного поля. Некоторые из потенциалов носят специальные названия.

Ниже приводятся названия аддитивных функций, их связь с энергией и их дифференциалы. Более подробные сведения об этих функциях можно получить, например, в книге [23].

1) *Свободная энергия*

$$F = E - TS, \quad dF = -PdV - SdT + \mu dN. \quad (32)$$

2) *Потенциал Φ* (нет специального названия)

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT + v dP + \mu dN. \quad (33)$$

3) *Большой термодинамический потенциал*, наиболее важная величина в статистике

$$\Omega = F - \mu N = E - TS - \mu N, \quad d\Omega = -PdV - SdT - N d\mu. \quad (34)$$

4) *Энтальпия (внутренняя энергия)*

$$W = E + PV, \quad dW = V dP + T dS + \mu dN. \quad (35)$$

7. Еще о потенциалах.

Сделаем некоторые комментарии к приведенным формулам. Название свободная энергия можно объяснить так. Если происходит изотермический процесс при фиксированном числе частиц, то

$$dF = -PdV, \quad d(TS) = TdS + SdT = TdS = dQ, \quad (36)$$

то есть одна часть полной энергии $E = F + TS$, а именно свободная энергия, идет на совершение работы, а вторая, связанная энергия TS , — обращается в тепло.

Дифференциал внутренней энергии при постоянном давлении и неизменном числе частиц $dW = TdS = dQ$. Если система еще и теплоизолирована, то $dQ = dW = 0$ и $W = \text{const}$. Теплоемкость при постоянном давлении выражается через внутреннюю энергию: $C_p = \left. \frac{\partial W}{\partial T} \right|_{P,N}$. Плотность энталпии возникает в уравнениях гидродинамики.

Каждый из потенциалов можно выразить через другие. Например, выразим свободную энергию через полную энергию. Исходя из равенств (30) и (32), находим

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N}, \quad F = E - TS = E - S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = -S^2 \left. \frac{\partial}{\partial S} \frac{E}{S} \right|_{V,N}. \quad (37)$$

Аналогично выводятся соотношения, выражающие все приведенные потенциалы через свободную энергию или полную энергию:

$$E = -T^2 \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad \Phi = -V^2 \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}, \quad \Omega = -N^2 \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T}, \quad W = -V^2 \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N}. \quad (38)$$

Конечно, потенциалами являются и другие аддитивные величины: энергия, объем, число частиц, энтропия. Приведенные величины не исчерпывают все возможные их комбинации.

Многие термодинамические величины можно представить как производные от введенных функций. Наибольший интерес для статистической физики представляет потенциал Ω , причина чего будет установлена чуть ниже. Через этот потенциал выражаются величины

$$P = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right|_{T,\mu}, \quad S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{V,\mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{V,T}. \quad (39)$$

8. Основное термодинамическое тождество в интегральной форме. Из перечисленных аддитивных величин выделяются два потенциала: Φ и Ω . Их особенность заключается в том, что только один из трех их аргументов является аддитивной величиной. Для $\Phi = \Phi(T, P, N)$ — это N , для $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ — это V . У остальных потенциалов не менее двух аддитивных аргументов, а у некоторых — и все три.

Если у аддитивной величины только один аддитивный аргумент, то ясно, что данный потенциал пропорционален этому аргументу. Поэтому в отсутствие другого силового воздействия на систему, кроме механического, $\Phi \propto N$ и $\Omega \propto V$. Коэффициентами пропорциональности являются соответствующие частные производные по тем же аддитивным переменным, так что

$$\Phi = \mu N, \quad \Omega = -PV. \quad (40)$$

Любое из двух выражений (40) приводит к основному термодинамическому равенству в интегральной форме

$$E = TS - PV + \mu N. \quad (41)$$

Подчеркнем еще раз, что равенства этого пункта (40)–(41) выполняются, только если газ однороден, что возможно, если на частицы не действуют никакие внешние силы. В противовес этому равенство

$$E = TS + \Omega + \mu N \quad (42)$$

верно всегда, так как вытекает из определения потенциала Ω . С помощью равенства (42) можно выразить одну из входящих в него переменных через другие. Например, из него следует, что

$$S = \frac{E - \mu N - \Omega}{T}. \quad (43)$$

9. Условие равновесия при переменном числе частиц. При выводе этого условия частично повторяются рассуждения п. 3.

Пусть имеется два тела, которые приводят в тепловой контакт. При этом они могут обмениваться не только энергией, но и частицами. Спрашивается, до какого состояния этот обмен будет продолжаться. Условием окончания обмена является достижение максимума энтропии.

Из постановки задачи следует, что энергия и число частиц двух тел сохраняются:

$$E = E_1 + E_2 = \text{const}, \quad N = N_1 + N_2 = \text{const}. \quad (44)$$

В качестве независимых переменных выберем E_1 и N_1 . Примем также во внимание аддитивность энтропии $S = S_1 + S_2$.

Запишем дифференциал энтропии, выразив его из основного тождества (30):

$$dS = \frac{dE + PdV - \mu dN}{T}. \quad (45)$$

Считаем, что объемы контактирующих тел не изменяются. Тогда условием экстремума энтропии являются два равенства

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = 0. \quad (46)$$

Из выражения для дифференциала энтропии (45) находим, что условия (46) эквивалентны равенствам

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} = 0. \quad (47)$$

Отсюда следует, что условием равновесия являются равенства $T_1 = T_2$ и $\mu_1 = \mu_2$, так что в равновесии должны быть равны температуры тел и их химические потенциалы.

Таким образом, условие равновесия системы при наличии только механических воздействий на нее состоит в постоянстве в ней температуры и химического потенциала при неизменном объеме тела. Именно эти величины являются аргументами большого термодинамического потенциала Ω , чем и объясняется его большая роль в статистике.

§ 5. Экстремальность распределений Гиббса

В этом параграфе докажем, что распределения Гиббса обладают экстремальным свойством, а именно, при их осуществлении энтропия достигает максимального значения [17].

Будем сравнивать значение энтропии при равновесном большом каноническом распределении f_N с ее значениями при других распределениях \tilde{f}_N . Ясно, что нельзя сравнивать системы вообще с произвольными распределениями. Системы должны быть в определенном смысле близки между собой. Обычно накладываются условия равенства у сопоставляемых систем их средних энергий и средних чисел частиц. Еще одно совпадающее условие — это условие нормировки ФР. Таким образом, мы ищем максимум энтропии

$$\tilde{S} = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N \ln \tilde{f}_N d\Gamma_N \quad (48)$$

при дополнительных условиях

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N d\Gamma_N = 1, \quad \sum_{N=0}^{\infty} \int E_N(p, q) \tilde{f}_N d\Gamma_N = \bar{E}, \quad \sum_{N=0}^{\infty} N \int \tilde{f}_N d\Gamma_N = \bar{N}. \quad (49)$$

Тем же условиям удовлетворяет и равновесная функция

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int f_N d\Gamma_N = 1, \quad \sum_{N=0}^{\infty} \int E_N(p, q) f_N d\Gamma_N = \bar{E}, \quad \sum_{N=0}^{\infty} N \int f_N d\Gamma_N = \bar{N}. \quad (50)$$

Для нахождения условного экстремума согласно рекомендациям вариационного исчисления следует составить функцию Лагранжа с неопределенными множителями:

$$\Psi = \tilde{S} + \lambda \cdot 1 + \sigma \cdot \bar{E} + \tau \cdot \bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N d\Gamma_N \left[-k_B \ln \tilde{f}_N + \lambda + \sigma E_N(p, q) + \tau N \right]. \quad (51)$$

Затем необходимо найти вариацию этой функции. В данном случае это сделать очень легко, так как в выражение функции Лагранжа входит только сама варьируемая функция, но не входят ее производные. Поэтому нахождение вариации сводится к формальному дифференцированию подынтегрального выражения по функции \tilde{f}_N и умножению результата на вариацию этой функции $\delta \tilde{f}_N$. В результате получается

$$\delta \Psi = \sum_{N=0}^{\infty} \int \delta \tilde{f}_N d\Gamma_N \left[-k_B \ln \tilde{f}_N - k_B + \lambda + \sigma E_N(p, q) + \tau N \right]. \quad (52)$$

Для экстремальной функции вариация $\delta\Psi$ должна обратиться в нуль. Поскольку выполнение дополнительных условий позволяет в принципе найти введенные неопределенные множители, вариации $\delta\tilde{f}_N$ можно рассматривать как независимые. Поэтому из равенства $\delta\Psi = 0$ следует, что весь множитель в квадратных скобках равен нулю, т. е. функция, доставляющая энтропии экстремум, определяется равенством

$$\ln \tilde{f}_N^0 = -1 + \frac{\lambda + \sigma E_N(p, q) + \tau N}{k_B}. \quad (53)$$

Но такая функция с точностью до обозначений совпадает с большим каноническим распределением (15). Для демонстрации этого следует положить

$$\alpha = \frac{\lambda}{k_B} - 1, \quad \beta = \frac{\sigma}{k_B}, \quad \gamma = \frac{\tau}{k_B}. \quad (54)$$

Таким образом, доказано, что большое каноническое распределение реализует экстремум энтропии. Докажем, что это именно максимум. Сравним равновесное значение энтропии

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N \ln f_N d\Gamma_N \quad (55)$$

с ее значениями при других функциях. Исходя из выражения (48), заменим под знаком логарифма функцию \tilde{f}_N на равновесную и добавим получающуюся разность:

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N \ln f_N d\Gamma_N - k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N \ln \frac{\tilde{f}_N}{f_N} d\Gamma_N = \\ &= -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \tilde{f}_N [\alpha + \beta E_N(p, q) + \gamma N] d\Gamma_N - k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N \frac{\tilde{f}_N}{f_N} \ln \frac{\tilde{f}_N}{f_N} d\Gamma_N \leq S - k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N \frac{\tilde{f}_N}{f_N} \left[1 - \frac{f_N}{\tilde{f}_N}\right] = S. \end{aligned} \quad (56)$$

При проведении преобразования было использовано неравенство $\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}$ при $x > 0$, а также принято во внимание то обстоятельство, что усреднение логарифма равновесной ФР по самой этой функции и по функциям с волной дает один и тот же результат — равновесную энтропию. Причина этого заключается в том, что указанный логарифм является линейной функцией энергии и числа частиц, а усреднение такой функции по всем сравниваемым ФР приводит к одному и тому же результату в силу дополнительных условий (49).

Неравенство $\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}$ доказывается так. Составляется функция $g(x) = \ln x - 1 + \frac{1}{x}$. Значение $f(1) = 0$, а производная $f'(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} = \frac{x-1}{x^2}$ — положительна при $x > 1$ и отрицательна при $x < 1$, так что в точке $x = 1$ функция имеет минимум.

В следующем параграфе свяжем коэффициенты α, β, γ с термодинамическими величинами.

§ 6. Вывод термодинамических равенств из большого канонического распределения

1. Основное равенство. Докажем, что из большого канонического распределения следуют все термодинамические соотношения [17]. Начнем с выражения для равновесной энтропии.

Заметим, что термодинамические величины, как говорилось в § 1, — это средние наблюдаемые величины, которые в предыдущем параграфе мы обозначали с чертой сверху, а в § 3 — без такой черты. В настоящем параграфе сохраним обозначения с чертой.

Равновесная энтропия дается формулой

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N [\alpha + \beta E_N(p, q) + \gamma N] d\Gamma_N = -k_B [\alpha + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}], \quad (57)$$

при выводе которой использованы равенства (50). Полученная формула точно совпадает с выражением для энтропии (43), следующим из основного термодинамического равенства (41), если положить

$$\alpha = \frac{\Omega}{k_B T}, \quad \beta = -\frac{1}{k_B T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{k_B T}. \quad (58)$$

2. Выражение для ФР. После установления соотношений (58) логарифм равновесной функции распределения можно переписать в виде

$$\ln f_N(p, q) = \frac{\Omega - E_N(p, q) + \mu N}{k_B T}, \quad (59)$$

а саму ее — в виде

$$f_N(p, q) = \exp\left(\frac{\Omega - E_N(p, q) + \mu N}{k_B T}\right). \quad (60)$$

Условие ее нормировки запишется так:

$$e^{\Omega/k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p, q)/k_B T} d\Gamma_N = 1. \quad (61)$$

Отсюда можно найти выражение для большого термодинамического потенциала:

$$\Omega = -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p, q)/k_B T} d\Gamma_N. \quad (62)$$

Теперь покажем, что термодинамические равенства (39) следуют из выражения для ФР (60).

3. Формула для числа частиц. Начнем с третьей формулы в (39). Для ее вывода продифференцируем равенство (61) по μ . От переменной μ зависит потенциал Ω и экспонента перед интегралом. Дифференцирование дает

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \Big|_{V, T} e^{\Omega/k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p, q)/k_B T} d\Gamma_N + e^{\Omega/k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \frac{N}{k_B T} \int e^{-E_N(p, q)/k_B T} = 0. \quad (63)$$

Сокращая на множитель $k_B T$, а также учитывая условие нормировки и определение среднего числа частиц, получаем требуемое равенство

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \Big|_{V, T} = -\bar{N}. \quad (64)$$

4. Формула для энтропии. Эта формула выводится лишь немного сложнее, так как температура входит в три экспоненциальных множителя и стоит в знаменателе показателей. Опуская детали, приводим результат:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = \frac{\Omega}{T} + \frac{k_B T}{k_B T^2} e^{\Omega/k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p, q)/k_B T} (\mu N - E_N(p, q)) d\Gamma_N = \frac{\Omega + \mu \bar{N} - \bar{E}}{T} = -S. \quad (65)$$

5. Формула для давления. Вывод указанной формулы наиболее сложен, так как непросто найти производную по объему, который определяет область интегрирования по пространственным координатам [17]. Вообще говоря, эту формулу можно не выводить, так как она получается как следствие выведенных равенств (64) и (65), а также определения большого термодинамического потенциала (34). В случае отсутствия внешних полей и вытекающей из этого однородности распределения формула для давления особенно проста, так как следует из соотношения $\Omega = -PV$ или из основного равенства (41). Формулу для давления применительно к газам мы обсудим отдельно.

§ 7. О других распределениях Гиббса

1. Микроканоническое распределение. Еще одно распределение, также полученное Гиббсом, называется микроканоническим. Оно относится к полностью изолированным системам.

Рассмотрим микроканонический ансамбль, т. е. статистический ансамбль систем с постоянным объемом V и с полным числом частиц N . Все системы замкнуты и энергетически изолированы, на них не оказывается никакого воздействия. Их полные энергии почти одинаковы, т. е. могут отличаться от средней по ансамблю энергии E на величину $\Delta E \ll E$. В случае классических частиц можно считать, что $\Delta E = 0$, однако для квантовых частиц такое допущение невозможно, и мы его делать не будем.

Гиббс предположил, что распределение систем в ансамбле по энергиям внутри энергетического зазора ΔE равномерное, т. е. ФР там постоянна:

$$f_{\text{micro}}(p, q) = \begin{cases} 1/G(E, N, V) & \text{при } E \leq E_N(p, q) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{вне указанного слоя.} \end{cases} \quad (66)$$

Функция $G(E, N, V)$ называется статистическим весом и определяется из условия нормировки ФР:

$$G(E, N, V) = \int_{E \leq E_N(p, q) \leq E + \Delta E} d\Gamma_N. \quad (67)$$

Энтропия для таких систем вычисляется просто:

$$S(E, N, V) = -k_B \int f_{\text{micro}}(p, q) \ln f_{\text{micro}}(p, q) d\Gamma_N = k_B \ln G(E, N, V). \quad (68)$$

Микроканоническое распределение — самое простое из всех распределений Гиббса. Однако, на практике применять его не так удобно, как каноническое и особенно большое каноническое.

Три распределения, о которых говорится в этой главе, фактически постулируются. В то же время три постулата не являются независимыми. Можно показать, что первые два вытекают из микроканонического. Доказательство проведем только для второго распределения.

2. Вывод большого канонического распределения из микроканонического. Пусть большая система из N_0 частиц со средней энергией E_0 и объемом V_0 с микроканоническим распределением частиц разбита на две подсистемы с объемами $V + V_* = V_0$. Суммы чисел их частиц и энергий равны полным: $N + N_* = N_0$, $E + E_* = E_0$. Взаимодействие между указанными частями пренебрежимо мало, так что гамильтониан разбивается на две части

$$E_N(p, q) + E_{N_*}(p_*, q_*) = E_{N_0}(p_0, q_0). \quad (69)$$

Различные обозначения аргументов гамильтонианов отражают разное число переменных в соответствии с числами частиц.

Будем считать, что первая система, которой мы интересуемся, значительно меньше второй, которую называем по-прежнему термостатом:

$$V \ll V_* \sim V_0, \quad N \ll N_* \sim N_0, \quad E \ll E_* \sim E_0. \quad (70)$$

Объемы обеих частей фиксированы, но части могут обмениваться энергией и частицами. Их статистические веса мультипликативны:

$$G(E_0, N_0, V_0) = G(E, N, V)G(E_*, N_*, V_*), \quad (71)$$

так как интеграл по всем переменным равен произведению интегралов по составляющим частям. Аргументы V_0 , V_* и V указывают на принадлежность других аргументов к соответствующим системам.

Тогда ФР малой системы получается из ФР полной, если проинтегрировать по переменным термостата:

$$f_N(p, q) = \int_{E_* \leq E_{N_*}(p_*, q_*) \leq E_* + \Delta E} f_{\text{micro}}(p_0, q_0) d\Gamma_{N_*} = \int_{E_0 - E \leq E_{N_0 - N}(p_*, q_*) \leq E_0 - E + \Delta E} f_{\text{micro}}(p_0, q_0) d\Gamma_{N_0 - N}. \quad (72)$$

Это легко сделать ввиду постоянства ФР $f_{\text{micro}}(p_0, q_0)$. По формуле (67) получаем, что там, где ФР отлична от нуля,

$$f_N(p, q) = \frac{1}{G(E_N(p, q), N, V)} = \frac{G(E_0 - E_N(p, q), N_0 - N, V_*)}{G(E_0, N_0, V_0)}. \quad (73)$$

Если ввести энтропии всей системы и ее частей по формулам вида (68), то ФР (73) можно записать в виде

$$f_N(p, q) = \exp(-S(E, N, V)/k_B) = \exp\left(\frac{S(E_0 - E_N(p, q), N_0 - N, V_*) - S(E_0, N_0, V_0)}{k_B}\right). \quad (74)$$

Так как $N \ll N_0$ и $E_N(p, q) \ll E_0$, то функцию, стоящую в числителе дроби в экспоненте, можно разложить по формуле Тейлора с двумя слагаемыми:

$$S(E_0 - E_N(p, q), N_0 - N, V_*) = S(E_0, N_0, V_*) - \frac{\partial S(E_0, N_0, V_*)}{\partial E_0} E_N(p, q) - \frac{\partial S(E_0, N_0, V_*)}{\partial N_0} N. \quad (75)$$

Подставив разложение (75) в формулу для функции распределения (74) и введя обозначения

$$\alpha = \frac{S(E_0, N_0, V_*) - S(E_0, N_0, V_0)}{k_B}, \quad \beta = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E_0, N_0, V_*)}{\partial E_0}, \quad \gamma = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E_0, N_0, V_*)}{\partial N_0}, \quad (76)$$

придем к большому каноническому распределению (16). Доказанное утверждение называется теоремой Гиббса. Для канонического распределения она доказывается чуть проще.

Известны более строгие доказательства теоремы Гиббса. Одно основано на применении преобразования Лапласа с последующим его обращением методом перевала, другое — на центральной предельной теореме теории вероятностей [17].

Имеются и другие равновесные распределения Гиббса [17], например изотермическо-изобарическое, но их мы не рассматриваем.

§ 8. Замечания

1. О методе Гиббса. В заключение этой главы сделаем ряд замечаний.

В главе получены универсальные распределения, которые достигаются системами большого числа частиц со взаимодействием, убывающим быстрее кулоновского и ньютоновского, в состоянии равновесия. Эти распределения были получены Дж. Гиббсом в самом конце девятнадцатого столетия и опубликованы в журнале одного из американских штатов. В 1905 г. Гиббс издал книгу с изложением своих результатов [3]. Она регулярно переиздается [11]. Конечно, там излагалась классическая статистика. Впоследствии были созданы релятивистская теория и квантовая механика, однако распределения Гиббса столь общие, что оказались применимыми с некоторыми модификациями для квантовых и релятивистских частиц. Как и уравнения Максвелла, канонические распределения Гиббса являются величайшим достижением человечества.

К чему же сводится метод Гиббса, какой рецепт дает его теория для расчета термодинамических свойств веществ и тел? Этот рецепт, опираясь на изложенное, мы можем сформулировать следующим образом.

Необходимо: сначала с помощью классической или квантовой механики найти зависимость энергии произвольного числа N частиц от импульсов и координат, т. е. функцию $E_N(p, q)$; затем тем или иным способом (аналитически или численно) рассчитать большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu)$ как функцию объема, температуры и химического потенциала согласно формуле (62); наконец, требуется вычислить производные от Ω по его аргументам. Тогда можно рассчитать все остальные термодинамические характеристики системы.

Проще всего применить метод Гиббса к газам, существенно сложнее к твердым (конденсированным) телам. Наиболее сложно применение к жидкостям, которые в отличие от газов плотны, но не обладают стационарной структурой, как твердые тела.

В следующих двух главах рецепт метода Гиббса будет применен к конкретным системам, а именно к идеальным газам, как молекулярным, так и состоящим из элементарных частиц.

2. О системах с фиксированным числом частиц. Для таких систем многое упрощается. Если $N = \bar{N}$, то сумма в (62) заменяется одним слагаемым:

$$\Omega = -k_B T \ln e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p,q)/k_B T} d\Gamma_N = -\mu N + F \quad (77)$$

и роль большого потенциала играет свободная энергия:

$$F(V, T, N) = -k_B T \ln \int e^{-E_N(p,q)/k_B T} d\Gamma_N. \quad (78)$$

Производные от нее по температуре и объему дают энтропию и давление.

3. О квантовой статистике. Квантовая статистика должна исходить из уравнений квантовой теории, операторного квантового уравнения Лиувилля и функций, описывающих состояния квантовых систем. Эти состояния могут быть дискретными, зависящими не от координат и импульсов, а от дискретных квантовых чисел. Тогда энергия будет функцией числа частиц и набора квантовых чисел n :

$$E_N = E_N(n). \quad (79)$$

Хотя вывод равновесного квантового распределения существенно отличается от вывода классического, представленное нами классическое распределение с учетом квантовомеханических требований, т. е. в квазиклассическом приближении, позволяет обобщить результат на квантовый случай. Для этого следует «непрерывный» элемент объема заменить на дискретный статистический вес состояния $g_N n$ с фиксированной энергией $E_N(n)$, а интеграл по импульсам и координатам на сумму по набору квантовых чисел. Таким образом, большой потенциал представится в виде

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \sum_n e^{-E_N(n)/k_B T} g_N n. \quad (80)$$

В остальном рецепт остается неизменным.

4. Об энтропии. Формулу для энтропии можно переписать как среднее от логарифма ФР:

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int f_N \ln f_N d\Gamma_N = -k_B \overline{\ln f_N}. \quad (81)$$

В равновесном состоянии выполняется формула (60), и логарифм представляет собой линейную функцию своих аргументов (59):

$$\ln f_N(E_N) = \frac{\Omega - E_N + \mu N}{k_B T}. \quad (82)$$

Для линейной функции среднее от функции равно функции от средних. Действительно, несложно проверить, что

$$S = -k_B \overline{\ln f_N(E_N)} = -k_B \frac{\Omega - \bar{E} + \mu \bar{N}}{k_B T} = -k_B \ln f_N(\bar{E}). \quad (83)$$

Если применить теорему о среднем к условию нормировки, записанному в виде

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int f_N(E_N) d\Gamma_N = 1, \quad (84)$$

то получится

$$f_N(\bar{E}) \Delta\Gamma = 1. \quad (85)$$

Тем самым будет определена величина $\Delta\Gamma$, называемая статистическим весом системы.

Из формул (83) и (85) вытекает связь энтропии и статистического веса системы

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma. \quad (86)$$

Эту формулу получил Больцман, который статистический вес обозначал W . Формула, связывающая энтропию со статистическим весом, высечена на надгробном памятнике Больцмана. Для микроканонического распределения формула (86) совпадает с (68).

При неполном равновесии систему можно разбить на подсистемы, уже пришедшие в равновесие. Статистический вес системы представится произведением

$$\Delta\Gamma = \prod_{j=1}^{j_0} \Delta\Gamma_j. \quad (87)$$

Из аддитивности энтропии вытекает, что

$$S = k_B \ln \prod_{j=1}^{j_0} \Delta\Gamma_j = \sum_{j=1}^{j_0} S_j, \quad S_j = k_B \ln \Delta\Gamma_j. \quad (88)$$

Наконец, упомянем, что по аналогии с (43) можно ввести «локальную», энтропию

$$S_N(p, q) = -\frac{\Omega - E_N(p, q) + \mu N}{T}, \quad (89)$$

через которую большое каноническое распределение представится в виде

$$f_N(p, q) = e^{-S_N(p, q)/k_B}. \quad (90)$$

Формулы (89) и (90) удобны для запоминания. Вторая из них тривиальна для микроканонического распределения.

5. Третье Начало термодинамики. Так называется закон, который в 1906 году экспериментально установил В.Ф.Г.Нерст. Закон гласит, что энтропия $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, то есть энтропия всех веществ при абсолютном нуле равна нулю. Доказательство основывается на формулах (67) и (68), а также следующем простом рассуждении относительно микроканонического распределения.

При абсолютном нуле система приходит в состояние с наименьшей возможной энергией, то есть зазор энергии в микроканоническом распределении равен нулю, энергия однозначна и ей соответствует только одно состояние. Тогда статистический вес равен 1, а следовательно, энтропия равна нулю.

Впоследствии на конкретных примерах мы убедимся в правильности этого утверждения.

Глава III. Идеальный газ

§ 1. Неравновесный идеальный газ

1. Распределение частиц по состояниям. Идеальный газ — это такой газ, частицы которого не взаимодействуют друг с другом, т. е. не притягиваются и не отталкиваются. Это самая простая система и для нее можно получить наиболее полные результаты.

Не учитывая взаимодействие частиц, мы однако будем принимать во внимание следствия тождественности квантовомеханических частиц, т. е. обменные эффекты. В этом параграфе получим вероятности распределений частиц по состояниям, когда газ не находится в равновесии.

Пусть имеется N частиц, которые могут распределиться по G состояниям. Состояния разбиваются на M групп, объединенных по какому-либо признаку, например, по значению энергии. Спрашивается, какова вероятность определенного распределения частиц по группам состояний (подсостояниям)? Распределение представим в виде двух строчек:

$$\begin{aligned} G &= G_1 + G_2 + \dots + G_M \\ N &= N_1 + N_2 + \dots + N_M \end{aligned} \quad (1)$$

Оказывается, что в такой постановке задача не решается. Требуется еще уточнить свойства частиц, а именно, различимы они или нет, могут ли несколько частиц находиться в одном состоянии или нет. В связи с этим возможны три статистики: одна классическая и две квантовых.

2. Больцмановский газ. Это классическая система, состоящая из частиц, относительно которых делается два предположения. Во-первых, если частицы находятся в разных состояниях, то, в принципе, они могут быть различимы, например, по их траекториям. Во-вторых, количество частиц, которое может присутствовать в каждом состоянии, не ограничено никакими условиями (кроме общего числа частиц).

Для вычисления вероятности распределения надо найти (по определению классической вероятности) отношение числа определенных комбинаций частиц к числу всех их возможных комбинаций. Здесь встает задача о числе перестановок N частиц (элементов) по G состояниям. При перестановках допускается, что несколько частиц или даже все могут находиться в одном состоянии, т. е. это перестановки с повторениями. Житейскими примерами могут служить число семизначных номеров телефонов или число различных сигнальных огней петербургских трамваев.

Поскольку каждая из N частиц может оказаться в любом из G состояний, то полное число перестановок N частиц по G состояниям с повторениями равно G^N . Внутри каждой группы также возможны перестановки с повторениями, число которых $G_j^{N_j}$, $j = 1, \dots, M$. Однако не все эти перестановки нас устраивают, так как перестановки частиц внутри каждой группы не меняют состояния газа и их там можно переставлять как угодно. Поскольку внутренних подсостояний в группе нет, то это простые перестановки, число которых в j -той группе равно $N_j!$. Общее число перестановок с повторениями учитывает не только перестановки внутри каждой группы, но и перестановки между группами, поэтому справедливо равенство

$$G^N = \sum_{N_1 + \dots + N_M = N} \frac{N!}{N_1! \dots N_M!} G_1^{N_1} \dots G_M^{N_M}. \quad (2)$$

Его можно записать в симметричной форме

$$\frac{G^N}{N!} = \sum_{N_1 + \dots + N_M = N} \frac{G_1^{N_1}}{N_1!} \dots \frac{G_M^{N_M}}{N_M!}. \quad (3)$$

Здесь сумма берется по всем возможным комбинациям чисел N_1, \dots, N_M , сумма которых равна N . Для получения распределения вероятностей надо обе части любого из двух равенств поделить на его левую часть.

3. Газ фермионов. Это газ квантовомеханических частиц, которые, как говорилось в § 3 главы VIII квантовой механики, неразличимы, даже если находятся в различных состояниях. Кроме того, это частицы с полуцелым спином, так что в каждом состоянии согласно принципу запрета Паули может находиться не более одной частицы. В таком случае должно быть $N \leq G$ и при всех j также $N_j \leq G_j$. Поскольку порядок частиц не существен, то число различных комбинаций N частиц по G состояниям равно числу сочетаний C_G^N . Справедливо равенство

$$C_G^N = \sum_{N_1 + \dots + N_M = N} C_{G_1}^{N_1} \dots C_{G_M}^{N_M}. \quad (4)$$

Если все отношения $\frac{N_j}{G_j}$, которые называются средними числами заполнения состояний, малы (для чего необходимо, чтобы было $G_j \gg 1$), то

$$C_{G_j}^{N_j} = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!} = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \approx \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad (5)$$

и квантовая статистика переходит в классическую.

4. Газ бозонов. Бозоны тоже неразличимы, но спин их целый и в любом состоянии их количество может быть любым. Число способов размещения N таких частиц по G состояниям находится с помощью следующего рассуждения. Чтобы разделить частицы по состояниям, надо установить между ними границы — назовем их перегородками. Для G состояний достаточно $G - 1$ перегородки. Эти перегородки могут располагаться относительно частиц как угодно. Объединим частицы и перегородки в одну линию из $G + N - 1$ элемента. Тогда для определенного распределения частиц по состояниям надо расположить частицы и перегородки определенным образом. Для этого достаточно из полного числа элементов назвать N частицами или $G - 1$ перегородками. И те и другие не отличаются между собой (отличаются только частицы от перегородок). Выбор можно сделать числом способов, равным $C_{G+N-1}^N = C_{G+N-1}^{G-1}$. Соответственно этому имеем равенство

$$C_{G+N-1}^N = \sum_{N_1+\dots+N_M=N} C_{G_1+N_1-1}^{N_1} \cdots C_{G_M+N_M-1}^{N_M}. \quad (6)$$

В случае $N_j \ll G_j$ при всех j

$$C_{G_j+N_j-1}^{N_j} = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)!N_j!} = \frac{(G_j + N_j - 1) \dots G_j}{N_j!} \approx \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}, \quad (7)$$

так что и эта квантовая статистика переходит в классическую при малости средних чисел заполнения.

Из распределений неравновесных газов могут быть выведены равновесные распределения. Для этого надо написать выражение для энтропии через статистические веса групп состояний, как они записаны в приведенных распределениях, и найти максимум этой функции от чисел заполнения состояний N_j при условиях сохранения полного числа частиц и полной энергии. При нахождении максимума используется формула Стирлинга для факториалов. Схема очень близка к примененной при доказательстве экстремального свойства распределений Гиббса.

Однако нам не требуется проводить такую процедуру еще раз, так как у нас имеется на вооружении общее распределение Гиббса, применение которого однако к идеальному газу, как мы увидим, имеет некоторую особенность.

В заключение параграфа приведем пример трех распределений.

5. Пример. Пусть имеется 3 частицы, которые могут разместиться по трем группам состояний, содержащим соответственно одно, два и три подсостояния. Число способов таких размещений в соответствии с тремя статистиками приведены в таблице 2. В первой половине таблицы даны все мыслимые размещения, а во второй — числа способов, которыми можно их осуществить согласно трем статистикам. Во второй строчке второй части таблицы приведены общие числа размещений.

Таблица 2. Сравнение трех статистик.

$G_1 = 1$	$G_2 = 2$	$G_3 = 3$	Б-н 216	Б-Э 56	Ф-Д 20
3	0	0	1	1	0
2	1	0	6	2	0
2	0	1	9	2	0
1	2	0	12	3	1
1	1	1	36	6	6
1	0	2	27	6	3
0	3	0	8	4	0
0	2	1	36	9	3
0	1	2	54	12	6
0	0	3	27	10	1

§ 2. Равновесные распределения идеального газа

1. Способ вывода. Схема рассуждений при выводе равновесных распределений для идеального газа несколько отличается от общей, что объясняется отсутствием взаимодействия между частицами. Их энергии просто складываются, а энергии частиц в одинаковых состояниях получаются умножением энергии одной частицы на их число. Мы продолжим рассматривать частицы в квазиклассическом приближении и будем рассуждать следующим образом.

Рассмотрим состояние с импульсом \mathbf{p} и координатой \mathbf{r} . Назовем временно такое состояние микросостоянием. Энергия частицы в таком микросостоянии является известной функцией фиксированных переменных $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. В большинстве случаев можно принять, что

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon(p) + U(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где $\varepsilon(p) = c^2 \sqrt{m^2 c^2 + p^2} - mc^2$ — кинетическая энергия ($p = |\mathbf{p}|$, m — масса частиц), а $U(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Однако сохраним более общее обозначение $\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. Энергия N частиц в этом микросостоянии $E_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = N\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. Те же характеристики будут у всех частиц в элементе фазового объема $d^3p d^3r$.

Применяем рецепт метода Гиббса, но не ко всему ансамблю частиц, а только к частицам в рассматриваемом объеме, т. е. вычисляем большой термодинамический потенциал, приходящийся на одно состояние:

$$\Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = -k_B T \ln \sum_N \exp \left(\frac{N\mu}{k_B T} - \frac{E_N(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{k_B T} \right) = -k_B T \ln \sum_N e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]N/k_B T}. \quad (9)$$

Результат зависит от статистики частиц. Ниже рассмотрим фермионы, бозоны и классические частицы отдельно, а пока выпишем общие формулы.

2. Характеристики распределений. По вычисленному потенциалу находим другие функции, характеризующие состояние системы частиц. Это прежде всего среднее число заполнения данного микросостояния

$$\bar{N}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = -\frac{\partial \Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mu}. \quad (10)$$

Отношение

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{h^3} \bar{N}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (11)$$

называется одночастичной функцией распределения частиц по импульсам и координатам. Множитель h^3 вносится для удобства перехода к классическим распределениям.

Глобальные величины получаются интегрированием по всем импульсам и координатам в пределах занимаемого газом объема, точнее по всем микросостояниям. Например, полный большой потенциал

$$\Omega(V, T, \mu) = \int \Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \frac{d^3p d^3r}{h^3} \quad (12)$$

и полное среднее число частиц

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial \mu} = \int \bar{N}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \frac{d^3p d^3r}{h^3}. \quad (13)$$

Множитель h^3 , как известно из квантовой механики, равен фазовому объему, приходящемуся на одно поступательное состояние. Если частицы имеют спин s , то в этот фазовый объем могут поместиться еще $g = 2s + 1$ состояние и тогда вместо множителя h^3 надо ввести h^3/g .

Функция распределения нормирована также на полное число частиц:

$$\int f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3p d^3r = \bar{N}. \quad (14)$$

Как мы знаем, найдя большой термодинамический потенциал, можно вычислить все термодинамические величины. Мы их получим уже после вычисления сумм.

3. Распределение Ферми—Дирака. Для фермионов вычисление указанной суммы особенно просто, так как число частиц в каждом микросостоянии может быть только 0 или 1. Поэтому

$$\Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = -k_B T \ln \left(1 + e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right). \quad (15)$$

Полный потенциал приобретет вид

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \int \ln \left(1 + e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right) \frac{d^3p d^3r}{h^3}. \quad (16)$$

4. Распределение Бозе—Эйнштейна. В этом случае сумма распространяется на все неотрицательные целые числа. Очевидно, что для сходимости получающейся геометрической прогрессии ее знаменатель должен быть меньше единицы при всех энергиях. Это возможно, только если химический потенциал неположителен, $\mu \leq 0$. После вычисления суммы получаем

$$\Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = -k_B T \ln \frac{1}{1 - e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T}} = k_B T \ln \left(1 - e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right). \quad (17)$$

Соответственно полный большой потенциал

$$\Omega(V, T, \mu) = k_B T \int \ln \left(1 - e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right) \frac{d^3 p d^3 r}{h^3}. \quad (18)$$

Термодинамические величины найдем сразу для обоих распределений.

5. Общие формулы. Обе пары формул (15)–(16) и (17)–(18) можно записать вместе. Для микросостояния

$$\Omega(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mp k_B T \ln \left(1 \pm e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right) \quad (19)$$

и полный потенциал

$$\Omega(V, T, \mu) = \mp k_B T \int \ln \left(1 \pm e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \right) \frac{d^3 p d^3 r}{h^3}. \quad (20)$$

Здесь и далее верхние знаки относятся к распределению Ферми–Дирака, а нижние — к распределению Бозе–Эйнштейна.

Соответственно этому средние числа заполнения

$$\bar{N}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \mu]/k_B T} \pm 1}, \quad (21)$$

а функция распределения

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{h^3} \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \mu]/k_B T} \pm 1}. \quad (22)$$

Полное число частиц может быть найдено как интеграл от (21) или непосредственно через производную от (20):

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial \mu} = \int \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \mu]/k_B T} \pm 1}. \quad (23)$$

Энтропия также просто находится

$$S = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} - \int \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \frac{1}{e^{[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \mu]/k_B T} \pm 1} \frac{\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{T} = \frac{-\Omega - \mu \bar{N} + \bar{E}}{T}. \quad (24)$$

Последнее равенство совпадает с соотношением предыдущей главы, следующим из определения большого термодинамического потенциала, так что средняя полная энергия

$$\bar{E} = \int \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \frac{\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{e^{[\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - \mu]/k_B T} \pm 1} = \int d^3 p d^3 r \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad (25)$$

Что касается давления, его мы рассмотрим в отдельном параграфе.

6. Вероятностная трактовка. Формулам для средних чисел (23) может быть дано простое вероятностное истолкование. В случае статистики Ферми–Дирака распределение вероятностей определенного числа частиц в микросостоянии имеет вид

$$\frac{0}{e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} + 1} \quad \frac{1}{e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} + 1}. \quad (26)$$

Тогда среднее число частиц в этом микросостоянии, определяемое как математическое ожидание, и окажется равным (23) с плюсом в знаменателе.

Для статистики Бозе–Эйнштейна распределение вероятностей

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 1 & \dots & N & \dots & \\ 1 - q & q(1 - q) & \dots & q^N(1 - q) & \dots & \end{array} \quad (27)$$

при $q < 1$ имеет вид распределения в схеме стрельбы до первого попадания. Через q обозначена экспонента $e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T}$. Тогда среднее число частиц

$$\bar{N}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{N=0}^{\infty} N q^N (1 - q) = (1 - q) q \frac{d}{dq} \frac{1}{1 - q} = \frac{q}{1 - q}, \quad (28)$$

что совпадает с (21) при знаке минус.

7. Переход к больцмановскому распределению. Как мы знаем из предыдущего параграфа, классическая статистика является общим пределом обеих квантовых при малых числах заполнения состояний. Поэтому для больцмановского распределения особого вывода не требуется.

Числа заполнения при всех энергиях, как видно из (23), оказываются малыми, если выполняется неравенство $e^{-\mu/k_B T} \gg 1$. Тогда под знаком логарифма в (20) стоит величина, близкая к 1, и можно воспользоваться соотношением: $\ln(1+x) \sim x$ при $0 < x \ll 1$. В результате получится

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \int e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T} \frac{d^3 p d^3 r}{h^3}. \quad (29)$$

В остальной части этой главы почти исключительно будут рассматриваться именно больцмановские газы. Свойства газов, подчиняющихся квантовым статистикам, изучим в следующей главе. Отклонение свойств от свойств больцмановского газа называется вырождением.

§ 3. Классический идеальный газ

1. Потенциал и число частиц. Все свойства классического идеального газа следуют из выражения для большого термодинамического потенциала (29), которое перепишем в виде

$$\Omega(V, T, \mu) = -\frac{k_B T}{h^3} e^{\mu/k_B T} \int d^3 r d^3 p e^{-\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T}. \quad (30)$$

Самое первое соотношение получается сравнением двух формул: формулы (30) и формулы, вытекающей из (23) в приближении малых чисел заполнения (или прямо из связи \bar{N} с потенциалом):

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial \mu} = \int \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} e^{[\mu - \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})]/k_B T}. \quad (31)$$

Сравнение дает

$$\Omega = -\bar{N} k_B T. \quad (32)$$

Это соотношение выполняется для всех невырожденных газов, т. е. газов с малыми средними числами заполнения состояний.

2. Формула Максвелла—Больцмана. Подставив выражение для энергии частицы в форме (8) в формулу (22) при $e^{-\mu/k_B T} \gg 1$, получим

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{h^3} e^{[\mu - \varepsilon(p) - U(\mathbf{r})]/k_B T}. \quad (33)$$

Здесь множители, зависящие от модуля импульса и от координат, отделяются. Случай неоднородного газа рассмотрим в § 6.

3. Однородные газы. Рассмотрим газ в отсутствии внешнего поля, когда $U(\mathbf{r}) = 0$. Тогда интеграл по объему берется и

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T V \int e^{[\mu - \varepsilon(p)]/k_B T} \frac{d^3 p}{h^3}. \quad (34)$$

4. Уравнение состояния. В случае однородности газа справедлива формула $\Omega = -PV$, откуда можно найти выражение для давления

$$P = k_B T V \int e^{[\mu - \varepsilon(p)]/k_B T} \frac{d^3 p}{h^3}. \quad (35)$$

Комбинация формулы $\Omega = -PV$ с (32) дает

$$PV = \bar{N} k_B T, \quad (36)$$

т. е. формулу Менделеева—Клапейрона, выражающую уравнение состояния классического газа (нерелятивистского или любого релятивистского).

5. Нерелятивистские газы. Если энергии частиц нерелятивистские, т. е. $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$, то потенциал вычисляется до конца:

$$\begin{aligned} \Omega(V, T, \mu) &= -\frac{k_B T}{h^3} e^{\mu/k_B T} \left(\int e^{-p^2/2mk_B T} dp \right)^3 \int d^3 r e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} = \\ &= -\frac{k_B T}{h^3} e^{\mu/k_B T} (2\pi m k_B T)^{3/2} \int d^3 r e^{-U(\mathbf{r})/k_B T}. \end{aligned}$$

В случае однородного газа, который далее только и рассматриваем,

$$\Omega(V, T, \mu) = -\frac{k_B T V}{h^3} e^{\mu/k_B T} (2\pi m k_B T)^{3/2}. \quad (37)$$

6. Число частиц. Оно тоже получается элементарно:

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial \mu} = \frac{V}{h^3} e^{\mu/k_B T} (2\pi m k_B T)^{3/2}. \quad (38)$$

Отсюда находится химический потенциал

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}, \quad \mu = k_B T \ln \left(\frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \right). \quad (39)$$

7. Функция распределения. Заменяв химический потенциал в формуле для функции распределения (33) его выражением через число частиц (39), получим

$$f(p) = \frac{\bar{N}}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2m k_B T}. \quad (40)$$

Эта функция по-прежнему нормирована на число частиц.

8. Энтропия. По общей формуле

$$S = -\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{k_B V}{h^3} e^{\mu/k_B T} (2\pi m k_B T)^{3/2} - \frac{k_B V}{h^3} e^{\mu/k_B T} (2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{\mu}{k_B T}. \quad (41)$$

Подставив сюда выражение для химического потенциала (39), получим окончательно

$$S = k_B \bar{N} \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{\bar{N}}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \right) \right]. \quad (42)$$

Выведенная формула представляет энтропию классического идеального газа в конечном виде, а не с точностью до произвольного слагаемого, как получается в классической термодинамике. Этот результат является следствием того, что мы приняли во внимание требование квантовой механики о конечности фазового объема, приходящегося на одно состояние, что согласуется с используемым нами квазиклассическим приближением. Поэтому в выражение для энтропии классического газа входит постоянная Планка.

9. Энергия. Энергия классического нерелятивистского газа, для которого $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{pv}{2}$, просто связана с давлением

$$\bar{E} = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T. \quad (43)$$

Эта формула была использована при выводе выражений для теплоемкостей идеального газа.

§ 4. Давление

В этом параграфе выведем формулу для давления двумя способами. Для простоты считаем газ однородным, но классическая статистика здесь не предполагается.

1. Молекулярно-кинетический вывод. Возьмем единичную (1 см^2) площадку с нормалью к ней — единичным вектором ω . На площадку налетает частица с импульсом \mathbf{p} и скоростью \mathbf{v} . Упруго отражаясь от площадки, частица передает ей импульс $2\mathbf{p}\omega$. Количество частиц, которые имеют импульсы около импульса \mathbf{p} в элементарном объеме импульсного пространства, в газе содержится $f(\mathbf{p})d^3p$. За единицу времени (секунду) о площадку ударятся только те частицы, которые находились от нее на расстоянии, не превосходящем скорости v . Находившиеся на большем расстоянии за единицу времени не успеют долететь до площадки. Объем наклонного цилиндра с единичным основанием и высотой $\mathbf{v}\omega$ численно равен этой высоте. Если проинтегрировать по всем импульсам с одной стороны от площадки, то получится полный импульс, который передают частицы единичной площадке в единицу времени, а согласно молекулярно-кинетическим представлениям это и есть давление в направлении ω :

$$P\omega = 2 \int_{\mathbf{p}\omega \geq 0} f(\mathbf{p})d^3p(\mathbf{p}\omega)(\mathbf{v}\omega). \quad (44)$$

Если распределение частиц газа изотропно, т. е. функция распределения $f(\mathbf{p})$ не зависит от направления импульса, а зависит только от его длины, то

$$P_{\omega} = 2 \int_0^{\infty} f(p) 2\pi p^2 dp \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} f(p) p^3 v dp = P. \quad (45)$$

Как видно из последнего выражения, давление не зависит от направления ω , что выражает закон Паскаля, установленный им для земной атмосферы и воды. Из проведенной выкладки ясно, что причиной изотропии давления является изотропия функции распределения частиц газа (или жидкости) по импульсам.

2. Статистический вывод. Запишем формулу для давления, следующую из (20) при изотропном распределении, и проинтегрируем в ней по частям

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\Omega(V, T, \mu)}{V} = \frac{4\pi k_B T}{h^3} e^{\mu/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon(p)/k_B T} p^2 dp = \frac{4\pi k_B T}{h^3} e^{\mu/k_B T} \left[e^{-\varepsilon(p)/k_B T} \frac{p^3}{3} \Big|_0^{\infty} + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon(p)/k_B T} \frac{\varepsilon'(p)}{k_B T} \frac{p^3}{3} dp \right] = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} f(p) \varepsilon'(p) p^3 dp. \end{aligned} \quad (46)$$

Формулы (45) и (46) окажутся тождественными, если $\varepsilon'(p) = v$, но это равенство следует из релятивистского определения скорости.

Итак, двумя способами выведена формула для давления однородного и изотропного идеального газа.

§ 5. Законы термодинамического равновесия

Таких законов в этой главе мы рассмотрим три. Еще один будет получен в следующей главе. Каждый закон называется той формулой, которая его выражает.

1. Формула Максвелла. Распределение частиц по скоростям определяется формулой Максвелла.

Эта формула уже написана. Она дается равенством (40). Однако, обычно формулу Максвелла пишут несколько иначе:

$$f_M(p) = \frac{4\pi p^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2mk_B T}. \quad (47)$$

Эта функция распределения нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} f_M(p) dp = 1. \quad (48)$$

Найдем средние значения степеней импульса, сделав замену переменной интегрирования $p = \sqrt{2mk_B T} z$, $dp = \sqrt{2mk_B T}/(2\sqrt{z})$:

$$\overline{p^l} = \frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int_0^{\infty} e^{-p^2/(2mk_B T)} p^{l+2} dp = \frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} (2mk_B T)^{(l+3)/2} \int_0^{\infty} z^{(l+1)/2} e^{-z} dz. \quad (49)$$

Последний интеграл является значением гамма-функции, так что

$$\overline{p^l} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{l+3}{2}\right) (2mk_B T)^{l/2}. \quad (50)$$

Все средние, т. е. $(\overline{p^l})^{1/l}$ имеют один порядок величины и отличаются только численными множителями.

В частности, при $l = 0, 1, 2$

$$\overline{1} = 1, \quad \overline{p} = \sqrt{\frac{8mk_B T}{\pi}}, \quad \overline{p^2} = 3mk_B T. \quad (51)$$

Первое равенство является проверкой нормировки, два других позволяют найти дисперсию импульса

$$Dp = m k_B T \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) = 0.45352 m k_B T \quad (52)$$

и среднюю энергию частиц

$$\overline{\varepsilon(p)} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (53)$$

Последняя формула согласуется с (43). Согласно ей на каждую поступательную степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2} k_B T$.

Показатель l не обязан быть целым или положительным. Интеграл (49) сходится при $l > -3$. В частности, при $l = -2$

$$\overline{p^{-2}} = \frac{1}{m k_B T}. \quad (54)$$

Средние степени скорости отличаются на степени массы:

$$\overline{v^l} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{l+3}{2}\right) \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{l/2}. \quad (55)$$

В частности, средняя и средняя квадратичная скорости частиц $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi m} = 1.596 \sqrt{k_B T/m}$ и $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3k_B T/m} = 1.732 \sqrt{k_B T/m}$. Для воздуха в условиях, близких к нормальным, $T = 300 \text{ K}$, средний молекулярный вес 29, так что в качестве средней массы частицы надо взять $m = 29m_H$, где $m_H = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ — масса атома водорода (протона). Тогда $\sqrt{k_B T/m} = \sqrt{1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300/29 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24}} = 2.924 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $\bar{v} = 4.666 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $\sqrt{\overline{v^2}} = 5.064 \cdot 10^4 \text{ см/с}$. Обе скорости почти равны 0.5 км/с . Эту простую величину легко запомнить, так как к ней близка скорость звука в воздухе 330 м/с .

Еще одна вероятностная характеристика распределения Максвелла — значение импульса, при котором распределение имеет максимум (мода). Легко заметить, что $p_{\text{mod}} = \sqrt{2m k_B T}$ имеет тот же порядок, что и все остальные средние импульсы.

2. Формула Больцмана. Распределение атомов по (дискретным) состояниям возбуждения определяется формулой Больцмана.

Это единственный случай в нашем курсе, когда нам понадобится квантовая статистика. Пусть какая-то квантовомеханическая система, например, атом, находится в термодинамическом равновесии. Обозначим уровни энергии атома через $E_i < 0$, где индекс $i = 1, 2, \dots$ нумерует энергии уровней в порядке их возрастания. Концентрацию атомов в состоянии с энергией E_i , т. е. число таких атомов в этом состоянии в единице объема, обозначим n_i . Тогда по аналогии с распределением Максвелла и по смыслу распределения Гиббса вероятность того, что атом находится в состоянии с энергией E_i пропорциональна $e^{-E_i/k_B T}$, а концентрация

$$n_i = C g_i e^{-E_i/k_B T}, \quad (56)$$

где g_i — статистический вес уровня, т. е. число подуровней с данной энергией, а C — постоянная.

Обычно формулу Больцмана пишут в относительном виде

$$\frac{n_i}{n_1} = \frac{g_i}{g_1} e^{-(E_i - E_1)/k_B T}. \quad (57)$$

Такое отношение населенности возбужденного уровня к населенности основного (нижнего) называется степенью возбуждения.

Вопрос о постоянной C не так прост, как может показаться [2]. Ее можно было бы найти, просуммировав по всем состояниям, в результате чего мы получили бы полное число атомов (ионов) n , находящихся в данной стадии ионизации:

$$CZ(T) = n, \quad Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (58)$$

Величина $Z(T)$ называется суммой по состояниям. По-английски ее называют partition function, аналогично по-французски fonction de partition. Русский термин соответствует немецкому (Zustandsumme). Сумму

$$g(T) = \sum_i g_i e^{-(E_i - E_1)/k_B T} = e^{E_1/k_B T} Z(T). \quad (59)$$

называют статистическим весом атома. Очевидны соотношения

$$n = \frac{n_1}{g_1} g(T), \quad n = C g(T) e^{-E_1/k_B T}. \quad (60)$$

Первое из них можно записать в симметричной форме

$$\frac{n}{n_1} = \frac{g(T)}{g_1}, \quad (61)$$

которая оправдывает обозначение $g(T)$ как величины, играющей роль статистического веса всей стадии ионизации.

Вычисление суммы по состояниям, однако, наталкивается на трудности. Дело в том, что в большом числе случаев эта сумма представляет собой ряд, который расходится. Например, в случае атома водорода, как мы знаем,

$$E_i = -\frac{\chi_1}{i^2}, \quad g_i = 2i^2, \quad \frac{\chi_1}{k_B} = 157200 \text{ К} \quad (62)$$

и показатель экспоненты слагаемых в (58) при $i \rightarrow \infty$ стремится к 0, а слагаемые ряда — к бесконечности. Причина расходимости заключается в том, что с приближением энергии уровня к нулю, т. е. с ростом главного квантового числа, сильно возрастает число подуровней.

Выход из указанной трудности заключается в следующем. В высоко возбужденных состояниях электрон в среднем находится на довольно большом расстоянии от ядра. Это среднее расстояние $\bar{r}_i \propto i^2$, так что при $i = 1000$ размер атома водорода достигает $\approx 10^{-8} \cdot 10^6 = 10^{-2}$ см, т. е. такой атом можно было бы увидеть невооруженным глазом. Однако, осуществлению состояний с высокими уровнями энергии мешают соседние частицы, причем чем больше их концентрация, тем меньше номер i_0 последнего уровня, который еще может создаваться. Этот номер определяется из условия разрушения высоких уровней атомов соседними частицами. Таким образом, сумма по состояниям принимает вид

$$Z(T) = \sum_{i=1}^{i_0} g_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (63)$$

Номер i_0 для атома водорода можно определить, отождествив с ним номер последней бальмеровской линии, которая наблюдается в спектре рассматриваемого объекта.

В связи с этим возникает следующий способ определения концентрации частиц N в астрофизических объектах. Ясно, что радиус, который еще может иметь атом, не подвергаясь разрушению окрестными частицами, приблизительно определяется условием $N r_{i_0}^3 \sim 1$. Так как это i_0 , как правило, достаточно большое, то $r_{i_0} \sim i_0^2$, так что $N \sim i_0^{-6}$. Учет штарковского расширения линий приводит к более сильной зависимости $N \sim i_0^{-7.5}$. Номер i_0 можно определить из наблюдений, хотя это сделать не очень просто из-за конечной ширины линий и слияния их у предела бальмеровской серии. Эта трудность усугубляется, если недостаточно разрешение спектрографа. В то же время ошибка в номере на несколько единиц приведет к большой ошибке в концентрации, так как зависимость N от i_0 очень сильная. Тем не менее, когда лучшего способа нет, приходится прибегать к этому. Еще в 30-е годы была выведена формула Инглиса—Теллера, связывающая N и i_0 : $\lg N = 23.26 - 7.5 \lg i_0$. Эта формула затем многократно уточнялась.

Например, в спектрах звезд i_0 порядка десятка, в спектрах туманностей — до сотни, а в спектрах межзвездной среды доходит до нескольких сотен. Столь высокие уровни проявляются не в бальмеровской серии, а при переходах между высокими уровнями, в результате чего образуются рекомбинационные радиолнии.

3. Формула Саха. Распределение ионов элементов по состояниям ионизации определяется формулой Саха.

Мегнад Саха вывел свою формулу в 1920 г., исходя из теории равновесия химических реакций, рассматривая ионизацию и рекомбинацию как взаимно обратные реакции между ионом, атомом и электроном. Мы не будем излагать эту теорию, а воспользуемся упрощенным выводом Д. Мензела [2]. Для определенности будем говорить об атомах и ионах, хотя изложение может относиться к ионам двух последовательных стадий ионизации.

Д. Мензел обратил внимание на то, что формула (56), которая определяет распределение атомов по дискретным состояниям с определенными отрицательными энергиями, одновременно определяет и распределение электронов по связанным состояниям, но не всех таких электронов, а только входящих в атомы именно этого сорта. Напишем формулу, отражающую распределение электронов по свободным состояниям, в форме (57), закрепив импульс электронов:

$$\frac{dn_e}{n_1} = \frac{dg}{g_1} e^{-[p^2/2m - E_1]/k_B T}. \quad (64)$$

Здесь статистический вес непрерывного спектра электронов должен быть подобран определенным образом. Этот вес равен числу состояний свободных электронов с импульсами около p , которое в свою очередь равно отношению фазового объема, занимаемого рассматриваемыми электронами, к фазовому объему, приходящемуся на одно состояние. В случае электронов этот объем равен $h^3/2$, так как спин электрона 1/2.

Исходя из этих соображений, имеем

$$dg = \frac{4\pi p^2 dp V_0}{h^3/2}, \quad (65)$$

где V_0 — пространственный объем. Выбор этого объема — самый тонкий момент рассуждения. Дело в том, что dn_e в формуле (64) относится ко всем свободным электронам, т. е. согласно формуле Максвелла

$$dn_e = n_e \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2m k_B T}. \quad (66)$$

Нам же нужно отобрать только те электроны, которые соответствуют связанным с атомами определенного сорта. Поэтому в качестве V_0 надо взять объем, приходящийся на один ион с учетом его статистического веса, т. е.

$$V_0 = \frac{g_1^+}{n_1^+}, \quad (67)$$

где n_1^+ — концентрация ионов в основном состоянии, а g_1^+ — статистический вес этого состояния. Обычно используют не эти величины, а полные, т. е. полную концентрацию ионов n^+ и их статистический вес g^+ , определяемый формулой типа (59). Эти величины связаны соотношением вида (61)

$$\frac{n_1^+}{g_1^+} = \frac{n^+}{g^+}. \quad (68)$$

Вместо отрицательной энергии E_1 используют положительную величину — энергию ионизации из основного состояния $\chi_1 = -E_1$.

Подставив в (64) выражение (65) с учетом приведенных соотношений, получим формулу

$$n_e \frac{n^+}{n_1} = 2 \frac{g^+}{g_1} \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-\chi_1/k_B T}. \quad (69)$$

Это и есть формула Саха, или формула ионизации. Температуру, равную χ_1/k_B , называют температурой ионизации. Отношения n^+/n_1 и n^+/n называются степенью ионизации. Часто, однако, ионизация атомов наступает при температурах, существенно более низких, чем температура ионизации.

Напишем формулу ионизации применительно к атому водорода, для которого $g_1 = 2$, $g^+ = 1$, так как ион водорода — это протон. Кроме того, так как водород самый распространенный элемент, можно пренебречь количеством электронов, поставляемых другими элементами, и считать, что $n^+ = n_e$. Тогда

$$\frac{n_e^2}{n_1} = 2.4 \cdot 10^{15} T^{3/2} e^{-157200/T}. \quad (70)$$

Значительная ионизация водорода наступает не при температуре ионизации 157200 K, а при гораздо меньших температурах порядка 10000 ÷ 20000 K. Это объясняется большим численным коэффициентом, стоящим в формуле (70) справа.

Еще одна формула ТДР, определяющая спектр равновесного излучения, как уже говорилось, будет выведена в следующей главе.

§ 6. Барометрическое распределение

1. Функция распределения. В этом параграфе рассмотрим частный случай неоднородного газа, а именно газ в поле тяжести.

Пусть нерелятивистский и невырожденный газ N одинаковых частиц массы m находится в цилиндре постоянного сечения Σ_0 и высотой H в однородном поле тяготения с ускорением g при постоянной температуре T . Потенциальная энергия частиц на высоте z равна mgz . Согласно пункту 2 § 3 функция распределения такого газа изотропна и определяется формулой (33), где

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon(p, z) = \frac{p^2}{2m} + mgz, \quad (71)$$

т. е. формула Максвелла—Больцмана записывается в виде

$$f(p, z) = \frac{1}{h^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T} - \frac{mgz}{k_B T} - \frac{p^2}{2mk_B T}\right). \quad (72)$$

Ввиду изотропности распределения можно проинтегрировать по направлениям импульса и записать условие нормировки в виде

$$4\pi\Sigma_0 \int_0^H dz \int_0^\infty p^2 dp f(p, z) = N, \quad (73)$$

Переписав формулу (12), находим из нее

$$N = V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}, \quad e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{x}{1 - e^{-x}}, \quad (74)$$

где $V = \Sigma_0 H$ — объем, занимаемый газом, а $x = mgH/k_B T$.

Таким образом,

$$f(p, z) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2mk_B T} e^{-mgz/k_B T} \frac{x}{1 - e^{-x}}. \quad (75)$$

Вычислим те же величины, что и в § 3.

2. Большой термодинамический потенциал и энтропия. По общей формуле для невырожденного газа (32) находим

$$\Omega(V, T, \mu, g) = -Nk_B T = -k_B T V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}, \quad x = \frac{mgH}{k_B T}. \quad (76)$$

Равенство $N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$, конечно, выполняется. Для энтропии получаем аналогично (41)

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B V e^{\mu/k_B T} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x} \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x) \right], \quad (77)$$

где

$$r(x) = \frac{1 - e^{-x}(x+1)}{1 - e^{-x}}. \quad (78)$$

Подставив выражение (74) в формулу (77), получим

$$S = k_B N \left[\frac{5}{2} - \ln \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} - \ln \frac{x}{1 - e^{-x}} + r(x) \right]. \quad (79)$$

Найдем величины, зависящие от высоты над основанием цилиндра.

3. Барометрические формулы. Начнем с концентрации. Она находится так же, как интеграл в условии нормировки:

$$n(z) = 4\pi \int_0^\infty p^2 dp f(p, z) = \frac{N}{V} \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (80)$$

Давление на высоте z находим по молекулярно-кинетической формуле (45). Так как распределение (72) изотропно, давление не зависит от направления:

$$P(z) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^3 \frac{p}{m} dp f(p, z) = \frac{N}{V} k_B T \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (81)$$

Локальное соотношение между давлением и концентрацией частиц $P(z) = n(z)k_B T$ сохраняет свой вид. Разность давлений на нижней и верхней границах цилиндра

$$P(0) - P(H) = \frac{N}{V} k_B T x = \frac{mgN}{\Sigma_0} = mg \int_0^H n(z) dz \quad (82)$$

равна весу столба газа единичного сечения. Для среднего давления

$$\langle P \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H P(z) dz = \frac{k_B T}{H} \int_0^H n(z) dz = \frac{k_B T}{H \Sigma_0} N = \frac{N}{V} k_B T \quad (83)$$

получается формула, как для однородного газа. При этом $\Omega = -\langle P \rangle V$.

Формулы (80) и (81), как и (72), называются барометрическими. В частности, с достаточной степенью точности они выполняются у поверхности Земли. Множитель при z в показателе экспоненты $mg/k_B T = 29 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24} \cdot 980 / 1.38 \cdot 10^{-16} \cdot 300 = 1.15 \cdot 10^{-6} \text{ 1/см}$. Уменьшение давления на 1 мм ртутного столба от нормального, то есть на 1/760, происходит при подъеме на $z_1 = 11.4 \text{ м}$, так как $1.15 \cdot 10^{-6} z_1 = 1/760$.

4. Энергия. Выражение для полной энергии получаем через ФР:

$$E = 4\pi \Sigma_0 \int_0^H dz \int_0^\infty p^2 dp \varepsilon(p, z) f(p, z) = N k_B T \left[\frac{3}{2} + r(x) \right]. \quad (84)$$

Несложно проверить справедливость равенства $E = TS + \mu N + \Omega$, являющегося определением потенциала Ω .

Можно найти среднюю энергию частиц на заданной высоте. Для этого в (84) опустим интеграл по z и множитель Σ_0 . Тогда получим среднюю энергию единицы объема

$$\bar{\varepsilon}(z)n(z) = 4\pi \int_0^{\infty} p^2 dp \varepsilon(p, z) f(p, z) = \frac{N}{V} \left[\frac{3}{2} k_B T + mgz \right] \frac{x}{1 - e^{-x}} e^{-mgz/k_B T}. \quad (85)$$

Средняя энергия частицы равна сумме средней кинетической и потенциальной энергий: $\bar{\varepsilon}(z) = \frac{3}{2} k_B T + mgz$. Как видно из (85) и (84), усреднение по высоте приводит к обычной формуле для средней кинетической энергии частицы (53), в то время как средняя потенциальная энергия

$$\langle mgz \rangle = k_B T r(x) = k_B T \frac{1 - e^{-x}(x+1)}{1 - e^{-x}} \sim \begin{cases} k_B T & \text{при } x \gg 1, \\ \frac{mgH}{2} & \text{при } x \ll 1. \end{cases} \quad (86)$$

Верхняя формула выполняется и в случае, если столб газа бесконечно высок.

5. Основное тождество в дифференциальной форме. Получим еще аналог соотношения (II.30) для данного случая. Для этого продифференцируем равенство (определение Ω), о котором говорилось в предыдущем пункте:

$$dE = d\Omega + TdS + SdT + \mu dN + Nd\mu. \quad (87)$$

Найдем дифференциал потенциала Ω . В качестве переменных возьмем объем V , величину $x = mgH/k_B T$, а также для краткости

$$\theta = k_B T, \quad u = \frac{\mu}{k_B T}, \quad du = \frac{d\mu}{k_B T} - u \frac{dT}{T}, \quad dx = \frac{mg}{k_B T} dH - x \frac{dT}{T}. \quad (88)$$

В этих переменных

$$\Omega = -\theta V e^u \frac{(2\pi m\theta)^{3/2}}{h^3} \frac{1 - e^{-x}}{x}. \quad (89)$$

Дифференцируя по указанным переменным, получим

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \frac{5}{2} \frac{d\theta}{\theta} + \frac{dV}{V} + du - r(x) \frac{dx}{x}. \quad (90)$$

Теперь перейдем к переменным V , T , μ и H , заменив дифференциалы:

$$\frac{d\Omega}{\Omega} = \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} + r(x) \right] \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} + \frac{d\mu}{k_B T} - \frac{mg}{k_B T x} r(x) dH. \quad (91)$$

Подставив это равенство в (87), убедимся, что дифференциал энергии можно записать в виде

$$dE = TdS - \langle P \rangle dV + \mu dN + N k_B T r(x) \frac{dH}{H}. \quad (92)$$

Отметим два отличия от формулы для однородных газов. Во-первых, перед дифференциалом объема стоит среднее давление, а во-вторых, появилось дополнительное слагаемое, отвечающее дополнительному внешнему параметру. Коэффициент при dH пропорционален аппликату центра масс столба частиц, равной $k_B T r(x)/mg$.

Вместо высоты H лучше было бы взять в качестве четвертого параметра ускорение g . Тогда в последнем слагаемом в формуле (92) вместо dH/H стояло бы dg/g .

6. Переход к однородности. Нетрудно показать, что если $g \rightarrow 0$, то $r(x) \rightarrow 0$ и $\ln \frac{x}{1 - e^{-x}} \rightarrow 0$, так что все формулы переходят в формулы для однородного газа.

Если мгновенно снять поле, то есть положить $g = 0$, то энергия уменьшится на среднюю потенциальную энергию и станет равной равновесной, но газ превратится в неравновесный. При переходе газа к равновесию энтропия, значение которой в неравновесном состоянии по определению, данному в термодинамике, равно ее значению при наличии поля, став равновесной при той же энергии, возрастет, так как разность $r(x) - \ln \frac{x}{1 - e^{-x}}$ отрицательна.

§ 7. Флуктуации термодинамических величин

Мы рассмотрим флуктуации только двух величин больцмановского идеального газа. На их примере покажем, что относительные флуктуации термодинамических величин малы, если число частиц в системах велико. Более подробно эти вопросы изучаются в разделе статистической физики, называемом теорией флуктуаций.

1. Флуктуации числа частиц. Напишем формулу, выражающую нормировку большого распределения Гиббса:

$$e^{\Omega/k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/k_B T} \int e^{-E_N(p,q)/k_B T} d\Gamma_N = 1. \quad (93)$$

Напомним, что

$$d\Gamma_N = \frac{dpdq}{h^{3N} N!} = \frac{d^3 p_1 d^3 r_1}{h^3} \dots \frac{d^3 p_N d^3 r_N}{h^3} \frac{1}{N!}. \quad (94)$$

Для бoльцмановского газа

$$E_N(p, q) = \sum_{j=1}^N \varepsilon(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j), \quad (95)$$

так что под знаком суммы стоит произведение одинаковых по виду сомножителей

$$\prod_{j=1}^N \left(e^{\mu/k_B T} \int e^{-\varepsilon(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j)/k_B T} \frac{d^3 p_j d^3 r_j}{h^3} \right). \quad (96)$$

Все эти сомножители представляют собой интегралы от функций распределения (33), которые согласно нормировке (14) равны \bar{N} . Кроме того, для идеального газа справедливо соотношение (32), что позволяет переписать равенство (93) так:

$$e^{-\bar{N}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{N!} = 1. \quad (97)$$

Это равенство представляет собой распределение Пуассона. Математическое ожидание числа частиц равно среднему \bar{N} , а средний квадрат $\overline{N^2} = \bar{N}(\bar{N}+1)$, так что дисперсия $DN = \bar{N}$. Корень из дисперсии $\sigma = \sqrt{\bar{N}}$ называется стандартом распределения и абсолютной флуктуацией. Относительная же флуктуация числа частиц

$$\delta N = \frac{\sigma}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}. \quad (98)$$

По центральной предельной теореме теории вероятностей при $\bar{N} \rightarrow \infty$ распределение Пуассона должно переходить в нормальное. Покажем, что это действительно так, воспользовавшись формулой Стирлинга

$$\Gamma(N+1) = N! \sim \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad (99)$$

где N не обязательно целое. Когда \bar{N} велико, имеет смысл рассматривать только большие N . Заменяя в (97) факториал согласно формуле (99), получим

$$e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!} \sim e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{\sqrt{2\pi N} (N/e)^N} \quad (100)$$

Обозначив отклонение числа частиц от среднего в единицах стандарта

$$x = \frac{N - \bar{N}}{\sqrt{\bar{N}}}, \quad (101)$$

преобразуем (97). Подставив $N = \bar{N} + x\sqrt{\bar{N}}$ и учтя (100), найдем

$$\begin{aligned} e^{-\bar{N}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\bar{N} + x\sqrt{\bar{N}}}} \left(\frac{\bar{N}}{N}\right)^N e^N &\sim \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} e^{x\sqrt{\bar{N}} - N \ln(1+x/\sqrt{\bar{N}})} \sim \\ &\sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{x\sqrt{\bar{N}} - (\bar{N} + x\sqrt{\bar{N}})(x/\sqrt{\bar{N}} - x^2/2\bar{N})} \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-x^2/2}. \end{aligned} \quad (102)$$

Последнюю сумму можно заменить на интеграл, причем в качестве дифференциала dN взять 1, тогда из (101) следует, что $dx = 1/\sqrt{\bar{N}}$. Окончательно получим

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx = 1, \quad (103)$$

что представляет собой нормировку нормального распределения. Его средние характеристики согласуются с пуассоновскими.

2. Флуктуации энергии. Теперь закрепим число частиц и найдем распределение значений энергии N частиц, считая, что внешнего поля нет, а частицы нерелятивистские:

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}. \quad (104)$$

Вероятность фиксированного значения энергии пропорциональна $e^{-E/k_B T}$, но для полного определения этой вероятности надо проинтегрировать по всем импульсам, удовлетворяющим соотношению (104) с закрепленным значением энергии. Это означает интегрирование по гиперповерхности N -мерного шара в пространстве импульсов. Вместо такого интегрирования можно поступить проще, основываясь на соображениях размерности.

Энергия пропорциональна квадрату импульса, а объем N -мерного шара пропорционален интегралу от $p^{3N-1} dp \propto p^{3N-2} dE \propto E^{(3N-2)/2} dE$. Следовательно, вероятность того, что энергия N нерелятивистских частиц заключена между E и $E + dE$ равна

$$W(E) dE = C e^{-E/k_B T} E^{3N/2-1} dE. \quad (105)$$

Постоянная определяется из условия нормировки

$$\int_0^{\infty} W(E) dE = C \int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} E^{3N/2-1} dE = 1, \quad (106)$$

откуда $C = (k_B T)^{-3N/2} / \Gamma(3N/2)$. Итак,

$$W(E) = \frac{E^{3N/2-1}}{(k_B T)^{3N/2} \Gamma(3N/2)} e^{-E/k_B T}. \quad (107)$$

Введем безразмерную энергию y и величину s

$$y = \frac{E}{k_B T}, \quad s = \frac{3N}{2}. \quad (108)$$

В этих переменных распределение записывается короче

$$w(y) dy = \frac{y^{s-1}}{\Gamma(s)} dy. \quad (109)$$

Средние значения степеней y

$$\overline{y^l} = \int_0^{\infty} \frac{y^{s+l-1}}{\Gamma(s)} e^{-y} dy = \frac{\Gamma(s+l)}{\Gamma(s)}. \quad (110)$$

При $l = 0, 1, 2$ получаем $\overline{1} = 1$, $\overline{y} = s$, $\overline{y^2} = s(s+1)$, так что средняя энергия дается уже известной нам формулой

$$\overline{E} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (111)$$

Выражение для дисперсии введенной безразмерной величины $Dy = s$ и, следовательно, ее относительная флуктуация, которая совпадает с флуктуацией энергии, получается в виде

$$\delta y = \delta E = \frac{1}{\sqrt{s}} = \frac{1}{\sqrt{3N/2}}. \quad (112)$$

Она имеет тот же порядок малости при больших значениях числа частиц, что и флуктуация числа частиц.

Можно показать, что и распределение энергии при больших N переходит в нормальное. Действительно, обозначив

$$x = \frac{y-s}{\sqrt{s}}, \quad y = s + x\sqrt{s}, \quad (113)$$

получим при $s \gg 1$

$$w(y) dy = \frac{s}{\Gamma(s+1)} y^{s-1} e^{-y} dy \sim \frac{s}{\sqrt{2\pi s}} \left(\frac{e}{s}\right)^s s^{s-1} \left(1 + \frac{x}{\sqrt{s}}\right)^{s-1} e^{-s-x\sqrt{s}} \sqrt{s} dx \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{s(x/\sqrt{s}-x^2/s)-x\sqrt{s}} dx, \quad (114)$$

так что мы опять приходим к нормальному распределению (103).

Таким образом, мы показали, что относительные флуктуации числа частиц и энергии имеют порядок $1/\sqrt{N}$. В следующей главе будут изучены свойства газов бозонов и фермионов.

Глава IV. Газы элементарных частиц

§ 1. Общие распределения

1. Особенности газов элементарных частиц. В этой главе подробно рассматриваются газы, состоящие из одинаковых элементарных частиц. Как и в предыдущих главах, мы изучим их свойства в квазиклассическом приближении. Ограничиваемся рассмотрением пространственно однородных газов. Однако, в этой главе необходимо учитывать спин частиц, проявляющийся в присутствии дополнительного множителя — статистического веса g .

Главное внимание будет обращено на свойства газов, отличающиеся от свойств классического больцмановского газа. Отклонение свойств газов от свойств больцмановского газа называется вырождением. Вырождение появляется, как мы увидим, при достаточно низких температурах или больших плотностях газов. Однако обычные, молекулярные газы при понижении температуры и повышении плотности не доходят до состояния вырождения — они еще до достижения вырождения переходят в жидкую фазу. Исключениями являются водород и гелий, однако свойства этих газов более сложны. Водород образует жидкую или твердую фазы с необычными свойствами, а у гелия появляются сверхтекучесть и сверхпроводимость. У газов элементарных частиц этого не происходит, поэтому вырождение наблюдается у таких газов.

Основное внимание мы будем уделять уравнениям состояния газов элементарных частиц. Некоторые распределения и формулы, как мы видели, удается записать единым образом, т. е. для бозонов и фермионов сразу. При сильном вырождении так поступать нельзя и тогда приходится рассматривать свойства частиц двух квантовых статистик отдельно. В основном, мы ограничимся нерелятивистскими газами, однако некоторые результаты будут получены для релятивистских или даже ультрарелятивистских газов.

2. Концентрация, давление и плотность энергии. Так как газы предполагаются однородными, то полное число частиц \bar{N} и полная энергия газов \bar{E} пропорциональны занимаемому ими объему V . Поэтому удобно ввести величины, рассчитанные на единицу объема, т. е. концентрацию $n = \bar{N}/V$ и плотность энергии $\rho = \bar{E}/V$.

Все термодинамические свойства газа определяются его большим термодинамическим потенциалом. Для однородного идеального газа

$$\Omega(V, T, \mu) = \mp \frac{4\pi g}{h^3} k_B T V \int_0^{\infty} \ln \left(1 \pm e^{[\mu - \varepsilon(p)]/k_B T} \right) p^2 dp. \quad (1)$$

Как и раньше, верхние знаки относятся к фермионам, нижние — к бозонам. Путем дифференцирования по μ из (1) получается выражение для полного числа частиц, дифференцирование по T дает энтропию, а деление на V с последующим интегрированием по частям приводит к формуле для давления. Из этих трех формул легко получить формулы для полной энергии и ее плотности. В результате получаются три формулы, из которых мы и будем исходить:

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/k_B T} \pm 1}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{4\pi g}{h^3} \int_0^{\infty} \varepsilon(p) \frac{p^2 dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/k_B T} \pm 1}, \quad (3)$$

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3} \int_0^{\infty} p \frac{d\varepsilon(p)}{dp} \frac{p^2 dp}{e^{[\varepsilon(p) - \mu]/k_B T} \pm 1}. \quad (4)$$

В приведенных формулах энергия одной частицы и ее скорость

$$\varepsilon(p) = c\sqrt{m^2 c^2 + p^2} - mc^2 \sim \begin{cases} \frac{p^2}{2m} & \text{при } p \ll mc, \\ \frac{pc}{c} & \text{при } p \gg mc \end{cases}, \quad v = \frac{d\varepsilon(p)}{dp} = c \frac{p}{\sqrt{m^2 c^2 + p^2}} \sim \begin{cases} \frac{p}{m} & \text{при } p \ll mc, \\ c & \text{при } p \gg mc. \end{cases} \quad (5)$$

После фигурных скобок в (5) приведены формулы, соответствующие нерелятивистскому и ультрарелятивистскому пределам, для которых общие формулы распределений упрощаются. Эти упрощения рассмотрим в следующем пункте, а сейчас отметим общие черты приведенных распределений.

Три формулы (2)–(4) представляют три величины n , ρ и P в зависимости от двух параметров T и μ . Один из параметров может быть исключен. Например, можно обратить зависимость (2), найти μ как функцию n и T

и затем подставить эту функцию в третью формулу. Тогда получится зависимость давления P от концентрации n и температуры T . Эта зависимость называется уравнением состояния. В некоторых случаях, как мы увидим, такую зависимость вывести нельзя. Тогда ее роль играет зависимость между давлением и плотностью энергии. Укажем здесь также, что из-за однородности газов формулу для энтропии можно записать через производную от давления $S = V \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V, \mu}$.

В приведенных трех формулах в неявной форме содержится вся информация о термодинамических свойствах идеальных газов элементарных частиц. Однако эта информация слишком обща и не наглядна. Поэтому надо рассмотреть предельные и частные случаи, в которых проясняется поведение рассматриваемых газов. В изложении этой главы мы следуем, в основном, [23].

Начнем с демонстрации того, что в двух предельных случаях число основных формул сокращается с трех до двух.

3. Нерелятивистский предел. В нерелятивистском приближении произведение $pv = p^2/m$ отличается от энергии частицы $p^2/2m$ только множителем 2. Поэтому между давлением и плотностью энергии имеется простая связь $P = \frac{2}{3}\rho$ или $PV = \frac{2}{3}E$ независимо от значения $\frac{\mu}{k_B T}$. Кроме того, в интегралах удобно сделать замену переменной интегрирования $p = \sqrt{2mk_B T} \sqrt{z}$, $dp = \sqrt{2mk_B T} dz/2\sqrt{z}$. Тогда формулы для концентрации и давления переписутся следующим образом:

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{z-\mu/k_B T} \pm 1}, \quad (6)$$

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} (2mk_B T)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\mu/k_B T} \pm 1}. \quad (7)$$

4. Ультрарелятивистский предел. В состоянии с ультрарелятивистскими энергиями могут находиться любые элементарные частицы, но есть частицы, которые по своей сути ультрарелятивистские. Это частицы с массой покоя нуль, например, фотоны. Ультрарелятивистскими частицами можно считать также нейтрино.

При больших импульсах энергия частицы равна $\varepsilon = pc$. Поэтому в ультрарелятивистском пределе выполняется соотношение $P = \frac{1}{3}\rho$ или $PV = \frac{1}{3}E$.

Замена переменной интегрирования в этом случае линейна $p = k_B T z/c$, так что распределения несколько упрощаются:

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^{z-\mu/k_B T} \pm 1}, \quad (8)$$

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \left(\frac{k_B T}{c}\right)^4 \frac{c}{3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^{z-\mu/k_B T} \pm 1}. \quad (9)$$

Далее рассмотрим различные частные случаи газов и начнем с состояния, когда газы мало отличаются от бoльцмановского.

§ 2. Слабо вырожденные нерелятивистский и релятивистский газы

1. Нерелятивистский газ. Больцмановский газ, как мы помним, является общим пределом квантовых систем, когда $e^{\mu/k_B T} \rightarrow 0$. Сейчас будем считать, что эта величина мала и найдем первую поправку к бoльцмановскому распределению. Сначала рассмотрим нерелятивистский газ.

Обозначим для краткости $e^{\mu/k_B T} = X \ll 1$. Введем эту величину в формулы (6) и (7). Тогда возникнут два интеграла, которые мы оценим.

$$\int_0^\infty \frac{z^\nu dz}{e^{z/X} \pm 1} = \int_0^\infty \frac{z^\nu dz}{1 \pm e^{-z} X} e^{-z} X \sim X \int_0^\infty z^\nu dz (1 \mp e^{-z} X) e^{-z} = X \Gamma(\nu + 1) \left(1 \mp \frac{X}{2^{\nu+1}}\right). \quad (10)$$

Теперь применим выведенное приближенное равенство к величинам (6) и (7). Подставив значения гамма-функции $\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2) = (3/4)\Gamma(1/2) = (3/4)\sqrt{\pi}$, получим

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} X \left(1 \mp \frac{X}{2^{3/2}}\right), \quad (11)$$

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} (2mk_B T)^{5/2} \frac{1}{2} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} X \left(1 \mp \frac{X}{2^{5/2}}\right) = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \frac{1}{2} k_B T \frac{\sqrt{\pi}}{2} X \left(1 \mp \frac{X}{2^{5/2}}\right).$$

Поделив второе равенство на первое, найдем

$$\frac{P}{nk_B T} = \frac{1 \mp \frac{X}{2^{3/2}}}{1 \mp \frac{X}{2^{5/2}}} \sim 1 \pm \frac{X}{2^{5/2}}. \quad (12)$$

В поправочном слагаемом вместо X подставим его значение, которое получается из (11) в первом приближении. Кроме того, введем обозначение для безразмерного параметра, который в рассматриваемом случае равен величине X :

$$D_{\text{nr1}} = X = n \frac{h^3}{g(2\pi mk_B T)^{3/2}}, \quad (13)$$

В случае слабого вырождения этот параметр мал $D_{\text{nr1}} \ll 1$. Тогда соотношение (12) переписется в виде

$$P = nk_B T \left(1 \pm \frac{D_{\text{nr1}}}{4\sqrt{2}}\right).$$

Таким образом, найдены первые поправки к уравнению состояния бoльцмановского газа, когда эффект вырождения еще слаб. Отметим, что подставив в (10) полное разложение геометрической прогрессии по малому параметру, можно получить разложение интеграла в сходящийся ряд по степеням X , который может быть использован для вычислений.

Поправки для фермионов и бозонов имеют один порядок, но противоположные знаки. Последнему факту дается следующее истолкование. Для фермионов учет начинающегося вырождения приводит к повышению давления, а для бозонов — к понижению. В первом случае как бы возникает некоторое эффективное отталкивание, а во втором — притяжение, хотя на самом деле никаких сил между частицами не существует. Это чисто обменный эффект, т. е. следствие тождественности квантовомеханических частиц. Для фермионов выполняется принцип запрета Паули: если один фермион занял какое-то состояние, то другой в это состояние попасть уже не может. Напротив, наличие бозона в состоянии облегчает другим бозонам переход в то же состояние, т. е. повышает вероятность такого перехода, так как для бозонов выполняется принцип вынужденных переходов. Образно говоря, фермионы — индивидуалисты, а бозоны — коллективисты.

Безразмерная величина D_{nr1} , называемая параметром вырождения, количественно характеризует, насколько свойства газа отличаются от бoльцмановских. Однако выражение (13) справедливо только для нерелятивистских газов. Для релятивистских газов аналогичный параметр имеет более сложное выражение.

2. Релятивистский газ. Для этого общего случая надо использовать формулы (2)–(4), но процедура вывода и условие слабого вырождения остаются теми же. Здесь мы ограничимся выводом выражения для параметра вырождения.

Для этого рассмотрим интеграл, определяющий концентрацию частиц (2), отбросим единицу в знаменателе и введем то же обозначение, что и выше, но для релятивистского газа $D_{\text{rel}} = e^{\mu/k_B T}$. После этого сделаем замену переменной интегрирования $p = mc \operatorname{sh} \xi$ и обозначим $mc^2/k_B T = y$:

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi g}{h^3} e^{\mu/k_B T} e^{mc^2/k_B T} \int_0^\infty p^2 dp e^{-\sqrt{m^2 c^4 + p^2}/k_B T} = \frac{4\pi g}{h^3} D_{\text{rel}} e^y m^3 c^3 \int_0^\infty e^{-y \operatorname{ch} \xi} \operatorname{sh}^2 \xi \operatorname{ch} \xi d\xi = \\ &= \frac{4\pi g}{h^3} D_{\text{rel}} e^y m^3 c^3 \frac{1}{y} \int_0^\infty e^{-y \operatorname{ch} \xi} \operatorname{ch} 2\xi d\xi = \frac{4\pi g}{h^3} D_{\text{rel}} e^y m^3 c^3 \frac{K_2(y)}{y}. \end{aligned} \quad (14)$$

При переходе к предпоследнему выражению в (14) было проинтегрировано по частям. В окончательное выражение входит функция Макдональда:

$$K_\nu(y) = \int_0^\infty e^{-y \operatorname{ch} \xi} \operatorname{ch} \nu \xi d\xi \sim \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{2y}} e^{-y} & \text{при } y \gg 1, \\ 2^{\nu-1} \frac{\Gamma(\nu)}{y^\nu} & \text{при } y \ll 1. \end{cases} \quad (15)$$

Асимптотика для малых y верна при $\nu > 0$.

Таким образом, параметр вырождения в общем случае

$$D_{\text{rel}} = n \frac{h^3}{4\pi g m^3 c^3} \frac{y}{K_2(y) e^y} \sim \begin{cases} D_{\text{nr1}} = n \frac{h^3}{g(2\pi m k_B T)^{3/2}} & \text{при } k_B T \ll mc^2, \\ D_{\text{ur1}} = n \frac{1}{8\pi g} \left(\frac{hc}{k_B T} \right)^3 & \text{при } k_B T \gg mc^2. \end{cases} \quad (16)$$

Заметим, что в ультрарелятивистском случае в выражение для параметра вырождения D_{ur1} масса частиц не входит. В нерелятивистском случае мы возвращаемся к прежней формуле (13).

Значение температуры, при которой для заданной величины концентрации параметр $D = 1$, называется температурой вырождения.

На рис. 13 представлены графики отношения параметра вырождения к концентрации электронного газа в зависимости от температуры, выражаемой в К, и продемонстрирован переход от нерелятивистского к ультрарелятивистскому пределу.

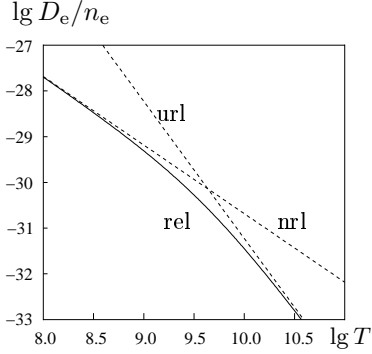


Рис. 13. Зависимость D_{rel}/n_e от температуры (в К) и ее предельные случаи.

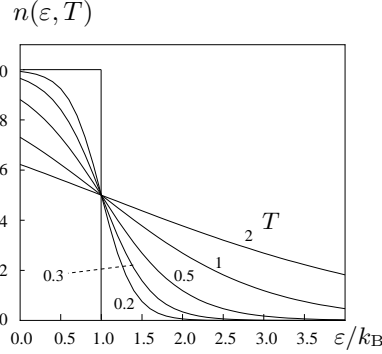


Рис. 14. Переход распределения к предельному с уменьшением температуры.

Если параметр D не мал, то поведение фермионов и бозонов различаются коренным образом и их совместное рассмотрение невозможно. В следующем параграфе рассмотрим прямо противоположный случай очень больших значений параметра D .

§ 3. Полностью вырожденный нерелятивистский газ фермионов

Будем считать формально, что этот случай соответствует значению $D_{\text{nr1}} = \infty$. Посмотрим, как происходит переход к такому состоянию газа фермионов. Как уже говорилось, увеличить D_{nr1} можно за счет уменьшения температуры или увеличения давления. В лаборатории легче добиться именно уменьшения температуры, так как криогенная техника достигла высокого развития. Создание же высоких давлений — более сложная задача. Уменьшение D_{nr1} за счет температуры проще и в теоретическом аспекте. Высокие давления и плотности осуществляются в природе в звездах — белых карликах и нейтронных звездах.

Закрепим концентрацию частиц n и будем уменьшать температуру T . При этом распределение частиц по импульсам устремится к некоторому предельному. Действительно, предположим, что при $T \rightarrow 0$ химический потенциал имеет конечный предел μ_0 . Его величина определяется концентрацией n . Тогда

$$n(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{[\epsilon - \mu]/k_B T} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{при } \epsilon > \mu_0, \\ \frac{1}{2} & \text{при } \epsilon = \mu_0, \\ 1 & \text{при } \epsilon < \mu_0. \end{cases} \quad (17)$$

Ход приближения дроби, являющейся средним числом заполнения состояний, к ее пределу показан на рис. 14. Температура T и отношение ϵ/k_B выражены в К, для простоты принято, что величина $\mu/k_B = 1$.

Таким образом, безразмерная дробь, стоящая под интегралом в распределениях, в пределе при $T \rightarrow 0$ оказывается равной единице от нулевого импульса до некоторого его значения p_0 . Следовательно, при $T \rightarrow 0$ в нерелятивистском случае $\mu_0 = \frac{p_0^2}{2m}$. Формулы (6) и (7) примут вид

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{p_0^3}{3}, \quad (18)$$

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} \frac{p_0^5}{5}. \quad (19)$$

Разрешив первое соотношение относительно p_0 и подставив результат во второе, получим уравнение состояния полностью вырожденного нерелятивистского газа фермионов

$$P = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{2/3} n^{5/3}. \quad (20)$$

В следующем параграфе проделаем выкладку, обосновывающую предельный переход при $T \rightarrow 0$ и дающую поправку к уравнению состояния.

§ 4. Сильно вырожденный нерелятивистский газ фермионов

1. Асимптотическая оценка интегралов. В этом параграфе считаем, что отношение $\mu/k_B T = Y$ положительно и велико. Интеграл вида (6) с плюсом в знаменателе преобразуем следующим образом. Разобьем его на два интеграла точкой $z = Y$ и сделаем замены переменных интегрирования: в первом $Y - z = y$, а во втором $z - Y = y$. Кроме того, в первом интеграле используем очевидное равенство $1/(e^{-y} + 1) = 1 - 1/(e^y + 1)$. Тогда

$$\begin{aligned} I_\nu(Y) &= \int_0^\infty \frac{z^\nu dz}{e^{z-Y} + 1} = \int_0^Y \frac{z^\nu dz}{e^{z-Y} + 1} + \int_Y^\infty \frac{z^\nu dz}{e^{z-Y} + 1} = \int_0^Y \frac{(Y-y)^\nu dy}{e^{-y} + 1} + \int_0^\infty \frac{(Y+y)^\nu dy}{e^y + 1} = \\ &= \int_0^Y (Y-y)^\nu dy + \int_0^Y \frac{(Y+y)^\nu - (Y-y)^\nu}{e^y + 1} dy + \int_Y^\infty \frac{(Y+y)^\nu}{e^y + 1} dy. \end{aligned} \quad (21)$$

Первый интеграл в последнем выражении равен $Y^{\nu+1}/(\nu+1)$.

До сих пор не делалось никаких предположений. Теперь будем считать Y большой величиной. Тогда можно отбросить последний интеграл в (21), а в предпоследнем разложить скобки по степеням отношения y/Y с точностью до двух слагаемых. Хотя это отношение не везде мало, так как $y \leq Y$, разложение возможно ввиду того, что основной вклад в интеграл дают малые y . При больших же y , сравнимых с Y , дробь $1/(e^y + 1)$ мала. После разложения распространяем интегрирование до бесконечности. Во всех случаях мы делаем ошибку, которая экспоненциально мала. В результате получим

$$I_\nu(Y) = \frac{Y^{\nu+1}}{\nu+1} + Y^\nu \int_0^\infty \frac{1 + \nu y/Y - (1 - \nu y/Y)}{e^y + 1} dy = \frac{Y^{\nu+1}}{\nu+1} + 2\nu Y^{\nu-1} \frac{\pi^2}{12}. \quad (22)$$

Здесь использовано численное значение интеграла

$$\int_0^\infty \frac{y dy}{e^y + 1} = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}. \quad (23)$$

В отличие от предыдущего параграфа, где мы ограничились первыми двумя слагаемыми сходящегося ряда, здесь из-за не вполне корректной операции разложения при учете слагаемых всех порядков получается расходящийся ряд. Такие ряды называются асимптотическими разложениями. При малых значениях параметра, по степеням которого ведется разложение (в данном случае $1/Y$), первые слагаемые в разложении быстро убывают, но начиная с некоторого растут. Несмотря на расходямость таких разложений, ими можно пользоваться для расчетов и оценок, если принимать во внимание только те слагаемые, которые по модулю меньше предыдущих. При этом сумму можно получить с хорошей точностью, однако ошибку суммирования нельзя сделать сколь угодно малой. В нашем случае мы ограничились только первой поправкой.

2. Уравнение состояния. Запишем две формулы (6) и (7) с учетом полученной оценки интегралов:

$$\begin{aligned} n &= \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2}{3} Y^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} Y^{-1/2} \right) = \frac{4\pi g}{3h^3} (2mk_B T)^{3/2} Y^{3/2} \left(1 + \frac{3\pi^2}{2} Y^{-2} \right), \\ P &= \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} (2mk_B T)^{5/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2}{5} Y^{5/2} + 3 \frac{\pi^2}{12} Y^{1/2} \right) = \frac{4\pi g}{3h^3} \frac{1}{5m} (2mk_B T)^{5/2} Y^{5/2} \left(1 + \frac{15\pi^2}{2} Y^{-2} \right). \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь параметр Y перед большими скобками и произведение $2mk_B T$ входят в одинаковых степенях, поэтому их можно исключить сразу. Возведя концентрацию в степень $5/3$ и поделив на эту степень давление, получим

$$\frac{P}{n^{5/3}} = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{2/3} \frac{1 + \frac{5}{24}\pi^2 Y^{-2}}{1 + \frac{5}{8}\pi^2 Y^{-2}} = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{2/3} \left(1 + \frac{5}{12}\pi^2 Y^{-2} \right). \quad (25)$$

В поправочное слагаемое в скобках подставим оценку величины Y из выражения для n без учета поправки. Тогда это слагаемое выразится через степень параметра вырождения или через отношение температуры к температуре вырождения T_0 :

$$P = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{2/3} n^{5/3} \left[1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4} D_{\text{nr1}} \right)^{-4/3} \right] = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{2/3} n^{5/3} \left[1 + 5 \frac{4^{1/3} \pi^{4/3}}{3^{7/3}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]. \quad (26)$$

Напомним, что в этой формуле $D_{\text{nr1}} \gg 1$ и $T \ll T_0$.

Выведенное соотношение дает поправку к уравнению состояния полностью вырожденного нерелятивистского газа фермионов. Эта поправка позволяет также получить выражение для энтропии S сильно вырожденного газа. Для этого надо найти производную от давления по температуре. Производная от первого слагаемого в (24) равна нулю, в результате дифференцирования второго получится

$$S = V \frac{4\pi g}{3h^3} \frac{1}{5m} (2m\mu)^{5/2} \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{k_B}{\mu} \right)^2 2T = V k_B \pi^2 n^{1/3} \left(\frac{4\pi g}{3h^3} \right)^{2/3} m k_B T = n V k_B \frac{\pi^2 k_B T}{2 \mu}. \quad (27)$$

Как отмечалось в главе II, стремление энтропии к нулю при $T \rightarrow 0$ является общим свойством всех систем. Доказательство основывается на связи энтропии со статистическим весом системы. При $T = 0$ все частицы занимают определенные положения, состояние всей системы полностью определено и ее статистический вес равен 1. Поэтому при $T = 0$ энтропия также равна нулю. Это свойство носит название теоремы Нерста, открывшего его экспериментально, или Третьего Начала термодинамики. Интересно отметить, что теплоемкости и при постоянном объеме и при постоянном давлении в данном случае просто равны энтропии.

Теперь рассмотрим полностью вырожденные газы с учетом релятивистских эффектов.

§ 5. Полностью вырожденный релятивистский газ фермионов

1. Общий случай полного вырождения. Здесь снова используем соотношение (17). Если импульс p_0 имеет порядок mc или больше mc , то необходимо принимать во внимание релятивистские распределения. В частности, предельное значение химического потенциала $\mu_0 = \varepsilon(p_0)$ следует вычислять по релятивистской формуле.

В случае произвольного релятивистского газа надо рассматривать не две, а три величины. При этом, как и выше, удобно сделать гиперболические подстановки $p = mc \operatorname{sh} \xi$, $p_0 = mc \operatorname{sh} \xi_0$. Тогда $dp = mc \operatorname{ch} \xi d\xi$, $\varepsilon = mc^2 (\operatorname{ch} \xi - 1)$, $v = c \operatorname{th} \xi$.

Концентрация определяется общей формулой, справедливой при всех значениях p_0 :

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{4\pi g p_0^3}{h^3} \frac{1}{3} = \frac{4\pi g m^3 c^3}{h^3} \frac{1}{3} \operatorname{sh}^3 \xi_0. \quad (28)$$

Формулы для давления и плотности энергии получаются с помощью перехода к двойному аргументу гиперболических функций:

$$P = \frac{4\pi g m^4 c^5}{h^3} \frac{1}{3} \int_0^{\xi_0} \operatorname{sh}^4 \xi d\xi = \frac{4\pi g m^4 c^5}{h^3} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{32} \operatorname{sh}(4\xi_0) - \frac{1}{4} \operatorname{sh}(2\xi_0) + \frac{3}{8} \xi_0 \right), \quad (29)$$

$$\rho = \frac{4\pi g m^4 c^5}{h^3} \int_0^{\xi_0} \operatorname{sh}^2 \xi \operatorname{ch} \xi (\operatorname{ch} \xi - 1) d\xi = \frac{4\pi g m^4 c^5}{h^3} \left(\frac{1}{32} \operatorname{sh}(4\xi_0) - \frac{1}{3} \operatorname{sh}^3 \xi_0 - \frac{1}{8} \xi_0 \right). \quad (30)$$

Полученные равенства представляют три величины в зависимости от одного параметра.

2. Предельные случаи. Из приведенных формул при $\xi_0 \ll 1$ можно получить нерелятивистский предел, чего мы здесь делать не будем, так как этот случай мы рассмотрели непосредственно. Вывод же из общих

формул довольно громоздок: надо разлагать выражения (29) и (30) до ξ_0^5 , так как все более низкие степени сокращаются.

Получим формулы для противоположного предельного случая — ультрарелятивистского. Для этого при $\xi_0 \gg 1$ надо заменить гиперболические синусы экспонентами $\text{sh } \xi_0 \sim e^{\xi_0}/2$. В результате найдем

$$n \sim \frac{4\pi g m^3 c^3}{h^3} \frac{e^{3\xi_0}}{3 \cdot 2^3}, \quad P \sim \frac{4\pi g m^4 c^5}{h^3} \frac{e^{4\xi_0}}{3 \cdot 2^6}. \quad (31)$$

Плотность энергии находить не надо, так как в ультрарелятивистском случае $\rho = 3P$.

Исключив параметр ξ_0 , найдем уравнение состояния ультрарелятивистского полностью вырожденного газа фермионов

$$P = \frac{c}{4} \left(\frac{3h^3}{4\pi g} \right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (32)$$

Эта формула на содержит массы частиц, так как в ультрарелятивистском пределе характерный импульс частиц намного превосходит mc .

Указанное обстоятельство, как показал С. Чандрасекар (см. [33]), приводит к существованию предельной массы белых карликов, называемой чандрасекаровым пределом.

В таблице 3 показана зависимость предельного импульса p_0 от концентрации вырожденного электронного газа, а также отношение P/ρ для того же газа. С помощью данных таблицы можно оценить, при каких концентрациях газ можно считать нерелятивистским, а при каких ультрарелятивистским.

Таблица 3. Предельный импульс и отношение P/ρ в зависимости от концентрации электронов.

$\lg n_e$	$\lg p_0/mc$	P/ρ	$\lg n_e$	$\lg p_0/mc$	P/ρ
21.0	-2.923	0.667	32.0	0.744	0.409
22.0	-2.589	0.667	33.0	1.077	0.370
23.0	-2.256	0.667	34.0	1.411	0.350
24.0	-1.923	0.667	35.0	1.744	0.341
25.0	-1.589	0.667	36.0	2.077	0.337
26.0	-1.256	0.666	37.0	2.411	0.335
27.0	-0.923	0.665	38.0	2.744	0.334
28.0	-0.589	0.659	39.0	3.077	0.334
29.0	-0.256	0.636	40.0	3.411	0.334
30.0	0.077	0.571	41.0	3.744	0.333
31.0	0.411	0.480	42.0	4.077	0.333

На рис. 15 а и б даются зависимости P_e и ρ_e от концентрации n_e полностью вырожденного электронного газа.

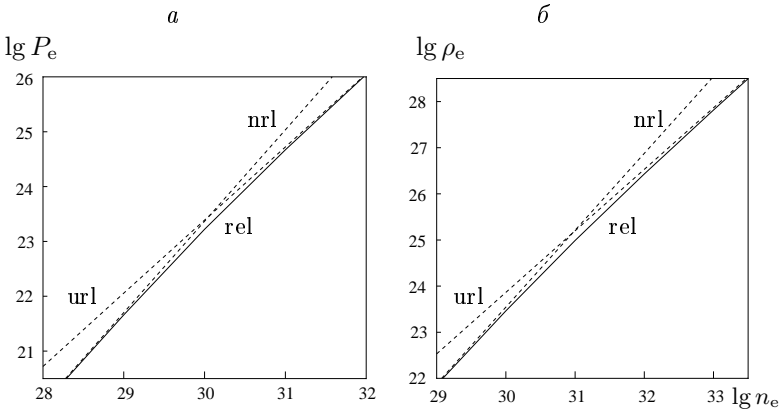


Рис. 15. Электронное давление P_e (а) и плотность энергии электронов ρ_e (б) как функции электронной концентрации n_e .

3. Простой вывод уравнений состояния. Уравнения состояния для полностью вырожденного газа фермионов в нерелятивистском и ультрарелятивистском пределах с точностью до численных множителей можно вывести из простых кинетических и квантовомеханических соображений.

Как говорилось в § 4 главы III, согласно молекулярно-кинетической теории давление — это импульс, передаваемый газом единичной площадке за единицу времени. В соответствии с этим по порядку величины давление можно представить формулой $P \sim \bar{p}\bar{v}n$, где \bar{p} и \bar{v} — некоторые характерные импульс и скорость частиц газа.

С другой стороны, полностью вырожденный газ можно рассматривать как квантовомеханическую систему, близкую к состоянию с наименьшей энергией. Тогда для частиц этой системы выполняется соотношение неопределенности $\Delta p \Delta r \sim h$. Приняв, что по порядку величины $\bar{p} \sim \Delta p$, получим оценку $\bar{p} \sim h/\Delta r$. Неопределенность в координатах можно отождествить со средним расстоянием между частицами, которое можно оценить с помощью соотношения $n\Delta r^3 \sim 1$, так что $\Delta r \sim n^{-1/3}$ и $\bar{p} \sim hn^{1/3}$.

Дальнейшее рассуждение зависит от величины средней скорости частиц газа. Если газ нерелятивистский, то $v = p/m$ и $\bar{v} \sim hn^{1/3}/m$. Тогда $P \sim h^2 n^{5/3}/m$. Для ультрарелятивистского газа $v \sim c$ и $P \sim hcn^{4/3}$. В обоих случаях получаются формулы, содержащие в правильных комбинациях все размерные множители, но конечно, без численных коэффициентов. Заметим, что такие же формулы можно получить и из соображений размерности, выбрав сначала те размерные величины, которые определяют состояние газа.

Для запоминания показателей степени концентрации в выражениях для давления можно предложить такое правило. Знаменатель 3 объясняется трехмерностью пространства. Числители же образуются добавлением к 3 показателя степени в зависимости энергии от импульса: 2 у нерелятивистского и 1 у ультрарелятивистского газов.

Уравнения состояния полностью вырожденного газа имеют вид политропы. Они играют большую роль в теории строения белых карликов, определяя вид уравнения Эмдена (см. [33]).

Теперь перейдем к газу бозонов.

§ 6. Сильно вырожденный газ бозонов

Формальное отличие бозонных распределений от фермионных заключается в наличии минуса в знаменателе вместо плюса. Однако от такой перемены знака свойства газов в области сильного вырождения, т. е. низких температур, полностью изменяются.

Закрепим концентрацию частиц и будем уменьшать температуру газа, отбирая энергию у его частиц. На каком-то этапе этого процесса газ станет нерелятивистским. Из формулы для концентрации нерелятивистского газа бозонов

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{z-\mu/k_B T} - 1}, \quad (33)$$

где химический потенциал отрицателен, следует, что при уменьшении температуры при фиксированном значении концентрации n множитель перед интегралом убывает, а интеграл растет. Рост интеграла возможен только за счет химического потенциала μ , который также должен расти (по модулю убывать). Всегда существует конечная положительная температура, при которой μ обращается в нуль. Эта температура называется температурой бозе-эйнштейновского вырождения и определяется уравнением

$$n = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T_0)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} = \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T_0)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2). \quad (34)$$

Интеграл, стоящий множителем справа примерно равен 2.315. Все подобные интегралы связаны с дзета-функцией Римана [13], а именно,

$$\int_0^\infty \frac{z^\nu dz}{e^z - 1} = \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1), \quad \int_0^\infty \frac{z^\nu dz}{e^z + 1} = \left(1 - \frac{1}{2^\nu}\right) \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1). \quad (35)$$

При целых нечетных ν эти значения выражаются через степени числа π .

Если продолжать уменьшать температуру, то концентрация частиц при $T < T_0$ окажется меньше, чем согласно формуле (33) с нулевым химическим потенциалом. Куда же деваются частицы? Ответ будет прост, если вспомнить, что в одном состоянии может быть сколько угодно бозонов. Так как энергии частиц становятся все меньше, то некоторая их доля оказывается с энергией, равной нулю. Чем меньше температура, тем больше таких частиц. При нулевой температуре все они попадут в основное квантовое состояние с нулевой энергией, т. е. перестанут двигаться. Неподвижные частицы не описываются непрерывным распределением по импульсам. Их распределение дискретное, пропорциональное $\delta(p)$, и их надо учитывать отдельно. Таким образом, формула для концентрации при $T < T_0$ должна иметь вид $n = n_{p>0} + n_{p=0}$, где

$$n_{p>0} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta(3/2) \frac{4\pi g}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} = n \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad n_{p=0} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]. \quad (36)$$

Ясно, что давление оказывают только движущиеся частицы, так что

$$P = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{3m} (2mk_B T)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} = \frac{4\pi g}{h^3} \frac{1}{m} (2mk_B T)^{5/2} \frac{\sqrt{\pi}}{8} \zeta(5/2) = 7.040g \frac{m^{3/2} (k_B T)^{5/2}}{h^3}, \quad (37)$$

где использовано численное значение интегрального множителя 1.783. Плотность энергии в 1.5 раза больше давления и дается той же формулой, что и последнее выражение в цепочке равенств (37), но с множителем 10.56. Формулы для давления и плотности энергии можно записать и через температуру вырождения:

$$P = 0.5133nk_B T \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \quad \rho = 0.7700nk_B T \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (38)$$

Отметим, что давление и плотность энергии сильно вырожденного бозонного газа зависят только от температуры и пропорциональны $T^{5/2}$. Ясно, что при $T = 0$ обе эти величины обращаются в нуль, так как все частицы останавливаются. Явление накопления частиц в одном состоянии — с нулевой энергией — называется бозе-конденсацией. Конденсация при этом происходит в пространстве импульсов, а концентрация частиц в обычном пространстве может быть какой угодно и даже малой.

Третье Начало термодинамики выполняется и в случае бозонного газа, ибо $S = V \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{5}{2} V \frac{P}{T} \propto T^{3/2}$.

Энтропия стремится к 0 при $T \rightarrow 0$, как и теплоемкость $C_v = \frac{3}{2} S$.

В заключение этого параграфа сравним процесс перехода к сильному и полному вырождению у бозонов и фермионов. Когда у газа отбирают энергию, температура его понижается и приближается к нулю, поведение фермионов и бозонов резко различается. Частицам бозонного газа ничто не мешает накапливаться в состоянии с наименьшей, т. е. нулевой энергией, и окончательно, при нулевой температуре всем попасть в одно это состояние. В результате полностью вырожденный бозонный газ оказывается мертвой системой, в которой все частицы неподвижны. Ее полная энергия равна нулю, давление она не оказывает. Фермионы же в силу принципа запрета не могут все поместиться в состояния с нулевой энергией и заполняют все состояния с энергиями, не превосходящими граничного уровня. Образуется система с конечной (не равной нулю и даже, возможно, релятивистской) энергией. В противовес бозонам фермионный полностью вырожденный газ — “живой”, его энергия и давление не только не нулевые, но могут быть велики.

Особым случаем газа бозонов является чернотельное излучение, которое мы рассмотрим в отдельном параграфе, а в следующем подведем итоги развитой теории.

§ 7. Сводка результатов

Основные сведения о газах фермионов и бозонов даны в итоговой таблице 4. В этой таблице для краткости введены обозначения

$$C_1 = \frac{1}{5m} \left(\frac{3h^3}{4\pi g}\right)^{2/3}, \quad C_2 = 5 \frac{4^{1/3} \pi^{4/3}}{3^{7/3}}, \quad C_3 = \frac{c}{4} \left(\frac{3h^3}{4\pi g}\right)^{1/3}, \quad C_4 = \frac{g}{h^3} (2\pi m k_B)^{3/2} k_B \zeta(5/2). \quad (39)$$

В предпоследнем столбце первой строчки для полноты приведено уравнение состояния сильно вырожденного газа бозонов. В последнем столбце для бозонов с ненулевой массой покоя надо написать $P = 0$ во всех случаях. Впрочем, полностью вырожденный газ бозонов трудно назвать релятивистским или нерелятивистским, так как все его частицы неподвижны. Наряду с выписанными формулами даны номера более общих формул, не помещающихся в таблице.

Таблица 4. Свойства газов элементарных частиц.

Степень вырождения	Невырожд. $D = 0$	Слабо вырожд. $D \ll 1$	Вырожденный $D \sim 1$	Сильно вырожд. $D \gg 1$	Полностью вырожд. $D = \infty$
Нерелятив. $P = \frac{2}{3}\rho$	$P = nk_B T$	$P = nk_B T \cdot \left(1 \pm \frac{D}{4\sqrt{2}}\right)$	(6)–(7)	$P = C_1 n^{5/3} \cdot \left(1 + C_2 \frac{T^2}{T_0^2}\right)^2$ $P = C_4 T^{5/2}$	$P = C_1 n^{5/3}$.
Релятив.			(2)–(4)		(28)–(30)
Ультрарел. $P = \frac{1}{3}\rho$			(8)–(9)		$P = C_3 n^{4/3}$

§ 8. Фотонный газ

1. Особенности фотонного газа. Фотон — это частица с массой покоя нуль и спином 1. Эти значения характеристик фотона приводят к свойствам фотонного газа, отличающим его от газа бозонов с ненулевой массой покоя. Фотонный газ называют излучением, а равновесный газ фотонов — чернотельным излучением. Энергия излучения называется лучистой.

Первая особенность фотонов заключается в том, что несмотря на значение его спина 1, статистический вес фотона равен не 3, а 2. Спин фотона проявляется через поляризацию электромагнитных волн. В свободном пространстве существуют только поперечные волны, что следует из условия поперечности, накладываемого на векторный потенциал $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ при равенстве нулю скалярного потенциала. Продольные волны невозможны, так что число проекций электрической напряженности равно 2. Глубинной причиной этого является равенство массы покоя фотона нулю.

Вторая особенность фотонного газа состоит в том, что фотоны между собой практически не взаимодействуют, образуя идеальный газ. Поэтому в процессе перехода к равновесному состоянию фотоны должны взаимодействовать с другими частицами или со стенками сосуда. При таком взаимодействии, как правило, число фотонов не сохраняется. Каждый фотон может быть поглощен и не переизлучен. Атом (или другая система), поглотивший фотон, может совершить двухквантовый переход или каскадный переход на нижние уровни с излучением нескольких фотонов. Несохранение числа фотонов проявляется в том, что отсутствует условие $\bar{N} = \text{const}$, которое мы использовали в § 5 главы II при выводе распределения Гиббса как доставляющего максимум энтропии. Множителем при \bar{N} в функции Лагранжа фигурировал химический потенциал, который в случае фотонного газа не появляется, что равносильно обращению его в нуль. Таким образом, у фотонного газа $g = 2$ и $\mu = 0$.

Фотон это ультрарелятивистская частица и для фотонного газа выполняется соотношение $P = \rho/3$, так что из трех величин: концентрации, давления и средней энергии — достаточно рассмотреть две.

2. Полная и спектральная плотности. С указанными значениями g и μ напишем распределения фотонов по импульсам, причем начнем с плотности энергии:

$$\rho = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{cp^3 dp}{e^{cp/k_B T} - 1}. \quad (40)$$

В качестве основной характеристики фотона часто используется не импульс, а частота ν , причем $p = h\nu/c$. Сделав такую замену переменной интегрирования, получим

$$\rho = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (41)$$

Дальнейшая замена $z = h\nu/k_B T$ позволяет вычислить интеграл:

$$\rho = aT^4, \quad a = \frac{8\pi^5 h}{15c^3} \left(\frac{k_B}{h}\right)^4 = 7.554 \cdot 10^{-15} \text{ эрг}/(K^4 \text{ см}^3). \quad (42)$$

При выводе использовано значение интеграла вида (35) при $\nu = 3$, равное $\pi^4/15$. Формула (42) называется законом Стефана—Больцмана, а константа a — постоянной Стефана.

Наряду с полной (интегральной) плотностью излучения вводится обозначение и для спектральной плотности

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho_\nu d\nu, \quad \rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (43)$$

Последнее равенство известно как формула Планка. Если частота сравнительно невелика, а температура не мала, так что $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$, то из формулы Планка получается формула Релея—Джинса

$$\rho_\nu \sim \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T. \quad (44)$$

В противоположном случае предельной является формула Вина

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/k_B T}. \quad (45)$$

Формула (44) не содержит постоянной Планка и поэтому может считаться классической. Эффект вынужденного излучения, выражающийся в наличии -1 в знаменателе формулы (43), для справедливости формулы (44)

оказывается существенным. Напротив, формула Вина содержит h , но имеет вид классической формулы Больцмана. Следует отметить, что интеграл от (44) по всем частотам расходится (“ультрафиолетовая катастрофа”, которая активно обсуждалась в начале двадцатого века), в то время как интеграл от (45) дает правильную функциональную форму с константой a с очень близким коэффициентом: вместо точного $8\pi^5/15 = 163.2105$ получается $48\pi = 150.7964$.

3. Интенсивность излучения. Наряду со спектральной плотностью ρ_ν излучение характеризуют интенсивностью I_ν . Интенсивность равна количеству энергии, которое протекает через единичную площадку перпендикулярно к ней за единицу времени в единичном телесном угле в единице частоты. Иначе, если через площадку площадью $d^2\Sigma$ перпендикулярно к ней в телесном угле $d^2\omega$ за время dt около частоты ν в интервале частот $d\nu$ протекает энергия dE , то

$$dE = I_\nu d^2\Sigma d^2\omega dt d\nu. \quad (46)$$

Связь между плотностью лучистой энергии и интенсивностью выражается формулой

$$\rho_\nu = \frac{1}{c} \int d^2\omega I_\nu. \quad (47)$$

Множитель и интеграл объясняются тем, что интенсивность описывает энергию, текущую в определенном направлении, а плотность — заключенную в единице объема. В случае изотропного распределения, каковым является равновесное планковское, эти две величины просто пропорциональны:

$$\rho_\nu = \frac{4\pi}{c} I_\nu, \quad (48)$$

так что

$$I_\nu = B_\nu(T), \quad B_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (49)$$

Функция $B_\nu(T)$ называется функцией Планка.

4. Функции Планка. Макс Планк, пытаясь избежать ультрафиолетовой катастрофы, сначала эмпирически подобрал формулу (43), которая в двух предельных случаях переходила в известные формулы (44) и (45). Затем он попытался вывести полученную формулу, разложив поле излучения на совокупность осцилляторов. При этом ему, как говорилось в Главе I, пришлось предположить, что излучение происходит квантами энергии, и ввести константу, названную его именем. Для объяснения явления фотоэффекта Альберт Эйнштейн приписал кванту и импульс (об этом говорилось и в курсе электродинамики). Носители квантов энергии и импульса были названы фотонами.

Иногда используют функцию Планка, зависящую от длины волны:

$$B_\lambda^*(T) = B_{c/\lambda}(T) \frac{c}{\lambda^2} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}. \quad (50)$$

Дополнительный множитель появился из-за связи дифференциалов частоты и длины волны. Предельная форма Релея—Джинса этой функции

$$B_\lambda^*(T) \sim \frac{2c}{\lambda^4} k_B T. \quad (51)$$

Графики функций Планка для ряда значений температуры $T = T_5 \cdot 10^5$ К представлены на рис. 16. Частота указана в единицах 10^{15} Гц, длина волны — в Å .

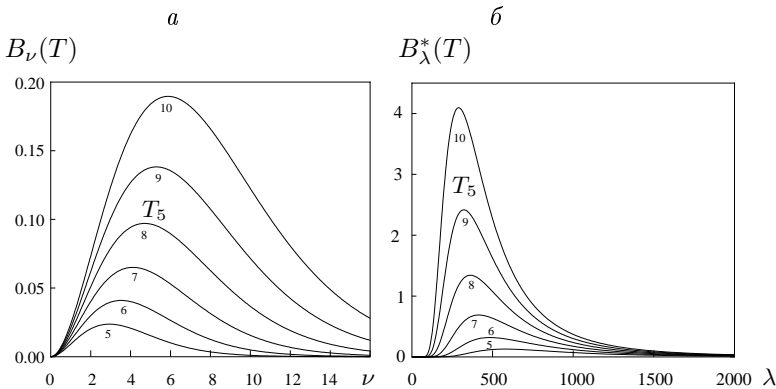


Рис. 16. Функции Планка $B_\nu(T)$ (а) и $B_\lambda^*(T)$ (б).

Функция Планка $B_\nu(T)$ достигает максимального значения на частоте $h\nu_{\max}/k_B T = 2.821439372122$. Функция $B_\lambda^*(T)$ также принимает максимальное значение, соответствующая длина волны определяется соотношением $h\lambda_{\max}/ck_B T = 4.965114231744$. Несоответствие ν_{\max} и λ_{\max} объясняется тем, что это максимумы различных функций. Как видно из рисунков, с ростом температуры частотная функция становится выше и шире, а длинноволновая — также растет, но при этом сужается и прилегает к оси ординат. Частота и длина волны точки, разделяющей площадь под обеими планковскими кривыми на две равные части, определяются одной формулой: $h\nu_{1/2}/k_B T = hc/\lambda_{1/2}k_B T = 3.503018826$.

5. Поток, концентрация и энтропия. Интеграл по направлениям излучения с одной стороны единичной площадки

$$H_\nu = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta I_\nu \quad (52)$$

называется потоком лучистой энергии (точнее, это освещенность или поток выходящего излучения). Для изотропного излучения, следовательно и для чернотельного, $H_\nu = \pi I_\nu = \pi B_\nu(T)$. Полный поток во всем диапазоне частот равен $H = (\pi c/4\pi) a T^4$. Именно этот закон и открыл Стефан, наблюдавший излучение абсолютно черного тела. Закон носит имена Стефана и Больцмана, так как второй из них дал правильную теоретическую интерпретацию закона.

Обратимся к другим величинам. Концентрация фотонов в равновесии

$$n = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{cp/k_B T} - 1} = \frac{8\pi}{h^3} \left(\frac{k_B T}{c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{z^2 dz}{e^z - 1}. \quad (53)$$

Интегральный множитель $\Gamma(3)\zeta(3) = 2.1.20205690$ не выражается через известные константы. В целом константа перед T^3 равна $202.4 \text{ л}/(\text{см}^3 \text{ К}^3)$.

Как явствует из полученных формул, при $T \rightarrow 0$ все интегральные величины стремятся к нулю. В частности, и число фотонов обращается в нуль, что не находит соответствия с бозонами с ненулевой массой покоя. Дело в том, что фотон не может остановиться, а движется со скоростью света. При отборе энергии у фотонного газа происходит поглощение фотонов и при $T = 0$ они поглощаются все.

Легко показать, что энтропия фотонного газа $S = \frac{4}{3} a T^3 V$ и тоже стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ в согласии с Третьим Началом термодинамики. Отношение плотности энтропии к концентрации фотонов равно $3.6016 k_B$. Теплоемкость при постоянном объеме $C_v = 3S$. Как уже отмечалось, давление чернотельного излучения $P = \frac{1}{3} \rho = \frac{a}{3} T^4$ и, конечно, при $T \rightarrow 0$ тоже стремится к нулю: фотонный газ просто исчезает.

6. Распределение осцилляторов. Как уже говорилось, Макс Планк при выводе формулы, носящей его имя, предположил квантовый характер поля излучения. Покажем, как с помощью предположения Планка можно прийти к этой формуле.

Поле излучения можно представлять как совокупность осцилляторов. Энергия квантового осциллятора в его состоянии с номером n дается известной формулой $E_n = h\nu(n + 1/2)$, где ν — собственная частота осциллятора. Если поле излучения находится в равновесии с температурой T , то на основании формулы Больцмана можно утверждать, что вероятность найти осциллятор в n -ном состоянии пропорциональна $e^{-E_n/k_B T}$. Сумма по всем состояниям

$$\sum_{n=0}^\infty e^{-E_n/k_B T} = e^{-h\nu/2k_B T} \sum_{n=0}^\infty e^{-h\nu n/k_B T} = \frac{e^{-h\nu/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}, \quad (54)$$

так что вероятность, что осциллятор находится в состоянии с энергией E_n , равна

$$w_n = e^{-h\nu n/k_B T} (1 - e^{-h\nu/k_B T}). \quad (55)$$

Найдем среднее значение энергии осциллятора как математическое ожидание

$$\sum_{n=0}^\infty E_n w_n = h\nu \sum_{n=0}^\infty \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{-h\nu n/k_B T} (1 - e^{-h\nu/k_B T}) = \bar{E} + E_0, \quad \bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}, \quad E_0 = \frac{h\nu}{2}. \quad (56)$$

Это тоже формула Планка. Слагаемое E_0 называется нулевыми колебаниями и обычно отбрасывается, а \bar{E} позволяет получить формулы (43). Действительно, плотность энергии фотонов с частотами от ν до $\nu + d\nu$ получается умножением средней энергии \bar{E} в (56) на $4\pi p^2 dp / (h^3/2) = 8\pi \nu^2 d\nu / c^3$, что приводит к произведению $\rho_\nu d\nu$, где ρ_ν совпадает с приведенным в формуле (43).

Глава V. Элементы кинетической теории

§ 1. Кинетическое уравнение для идеального газа

1. Функция распределения. В этой главе будут изложены элементарные сведения из кинетической теории газов. Мы ограничимся нерелятивистской теорией и описанием упругих столкновений. В рамках этих предположений дадим эвристический вывод уравнения Больцмана и изучим его простейшие свойства.

Основными величинами, с которыми оперирует кинетическая теория, являются функции распределения (ФР), точнее, одночастичные функции распределения. В отличие от равновесной статистической физики в кинетической теории эти функции зависят от времени. Кинетика описывает эволюцию ФР со временем.

Газ может представлять смесь из нескольких компонент. Для каждого сорта частиц необходимо ввести свою ФР. Сорта частиц будем нумеровать буквами a , a_1 и т.д. и все величины, относящиеся к определенному сорту, отмечать соответствующим значком. Например, массы частиц m_a, m_{a_1}, \dots . ФР частиц сорта a обозначим $f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$, где как обычно, \mathbf{p} — импульс, \mathbf{r} — радиус-вектор, t — время. Для сокращения записи кинетических уравнений часто будем применять короткое обозначение ФР $f_a(\mathbf{p})$. Для различения взаимодействующих составляющих смеси часто придется индексами отмечать не только функции, но и их импульсные аргументы, т.е. писать $f_a(\mathbf{p}_a)$.

Как и в статистической физике, мы будем считать, что газ классический, но в то же время принимать во внимание требование квантовой механики о величине объема, приходящегося на одно состояние, h^3/g_a , где g_a — статистический вес частиц сорта a . Это требование позволит написать обобщение уравнения Больцмана, учитывающее обменные эффекты, для чего наряду с ФР используется еще одна величина — среднее число заполнения состояний, которое равно $\frac{h^3}{g_a} f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Для более сложных частиц статистический вес так просто не ввести, он должен отражать внутреннюю структуру атома или молекулы, но эта структура не существенна при упругих взаимодействиях.

Функции распределения нормированы условием

$$\int f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3 p = n_a(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $n_a(\mathbf{r}, t)$ — концентрация частиц сорта a . Интеграл по объему, занимаемому газом, дает полное число таких частиц

$$\int n_a(\mathbf{r}, t) d^3 r = \int f_a(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3 p d^3 r = N_a(t). \quad (2)$$

В этом параграфе двумя способами выведем уравнение Больцмана для случая, когда частицы не взаимодействуют, т.е. газ идеальный. Здесь и дальше изложение близко к [31].

2. Первый способ вывода. Пусть частицы друг с другом не взаимодействуют, а движутся по инерции или под влиянием какого-нибудь внешнего поля. Этот случай называется свободно-молекулярным течением.

Закрепим момент времени t и точку пространства \mathbf{r} . Рассмотрим частицы сорта a с импульсом \mathbf{p}_a . Их скорость $\mathbf{v}_a = \mathbf{p}_a/m_a$. Пусть на эти частицы действует внешнее поле с силой \mathbf{F}_a . В закрепленный момент времени частицы имеют ФР $f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t)$. В элементе фазового объема таких частиц $f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d^3 p_a d^3 r$. Посмотрим, что произойдет через промежуток времени dt .

Для ответа на этот вопрос используем уравнения движения в форме

$$\mathbf{v}_a = \frac{\mathbf{p}_a}{m_a}, \quad \frac{d\mathbf{p}_a}{dt} = \mathbf{F}_a. \quad (3)$$

В момент времени $t + dt$ координаты и импульс рассматриваемых частиц будут

$$\mathbf{r} + \mathbf{v}_a dt, \quad \mathbf{p}_a + \mathbf{F}_a dt. \quad (4)$$

За малый промежуток времени изменением фазового объема можно пренебречь, так как оно с учетом уравнений движения имеет второй порядок малости по dt . Число же частиц в этом фазовом объеме не изменится. Поэтому можно написать

$$f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d^3 p_a d^3 r = f_a(\mathbf{p}_a + \mathbf{F}_a dt, \mathbf{r} + \mathbf{v}_a dt, t + dt) d^3 p_a d^3 r. \quad (5)$$

Сократив на элемент объема и перейдя к пределу при $dt \rightarrow 0$, получим кинетическое уравнение свободно-молекулярного течения

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \nabla_{\mathbf{r}} f_a + \mathbf{F}_a \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a = 0. \quad (6)$$

Здесь наряду с градиентом по координатам вычисляется и градиент по составляющим импульса. Левая часть представляет собой полную производную от ФР по времени.

Другой вывод аналогичен выводу уравнения Лиувилля.

3. Второй способ вывода. Так как частицы не исчезают и не рождаются, то должно выполняться уравнение неразрывности

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}}(f_a \mathbf{v}_a) + \nabla_{\mathbf{p}_a} \left(f_a \frac{d\mathbf{p}_a}{dt} \right) = 0. \quad (7)$$

Раскрыв производные от произведений и воспользовавшись следствиями уравнений движения (равенством частных производных, взятых в разном порядке), приходим к тому же уравнению (6).

Если частицы взаимодействуют, то правая часть уравнения будет отлична от нуля.

§ 2. Интеграл столкновений Больцмана

1. Предположения. Взаимодействие между частицами приводит к их столкновениям, при которых часть из них меняет свое направление (а вообще говоря, и энергию), т. е. исходный импульс \mathbf{p}_a . Напротив, частицы с другими импульсами в результате столкновения могут приобрести импульс \mathbf{p}_a . Баланс между этими процессами приводит к изменению ФР, так что кинетическое уравнение примет более сложный вид, чем в случае идеального газа. В правой части появляется выражение, учитывающее влияние взаимодействия частиц:

$$\frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_a \nabla_{\mathbf{r}} f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) + \mathbf{F}_a \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_c. \quad (8)$$

Здесь индекс c означает collisions — столкновения.

Как уже говорилось, мы выведем кинетическое уравнение Больцмана эвристически, примерно так же, как его вывел сам Л. Больцман в 1872 году. Заметим, что это уравнение отличается от обычных уравнений механики, которые инвариантны относительно изменения направления времени. При повороте отсчета времени частицы классической механики просто начинают двигаться в обратном направлении. Обратимы и уравнения квантовой механики. Однако кинетическое уравнение Больцмана обладает таким свойством, что при любом начальном распределении ФР эволюционирует в одном направлении — к равновесному распределению — и, следовательно это уравнение не обратимо во времени. Это обстоятельство долгое время вызывало у физиков сомнения в верности кинетического уравнения, хотя Больцман был уверен в его справедливости.

Только в сороковые годы двадцатого века вопрос был выяснен. Н. Н. Боголюбов и другие физики (метод Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда—Ивона) вывели кинетическое уравнение из уравнения Лиувилля (изложение см., например, в [31]). При этом для получения уравнения необходимо было момент, в который задавалось начальное распределение, устремить в бесконечное прошлое, что и приводило к необратимости времени. Одновременно, дедуктивный вывод уравнения позволил определить условия его применимости, а также получать кинетические уравнения, описывающие более общие случаи.

Сформулируем предположения, лежащие в основе уравнения Больцмана, хотя не все из них будут фигурировать при выводе явно. Главные предположения следующие.

- 1) Существенны только парные столкновения, т. е. газ достаточно разреженный.
- 2) Уравнение описывает эволюцию одночастичной ФР; не учитываются корреляции положений и импульсов частиц (гипотеза молекулярного хаоса).
- 3) Масштабы изменения ФР во времени и в пространстве намного больше, чем масштабы параметров столкновений (времени и объема взаимодействия).

Мы примем дополнительные условия, не столь существенные, но упрощающие вывод и вид уравнения.

- 4) Рассматриваем только упругие столкновения.
- 5) Ограничиваемся нерелятивистским приближением.
- 6) Считаем, что взаимодействие описывается сферически симметричным потенциалом.

Тогда столкновительное слагаемое, стоящее в правой части уравнения (8), можно расписать в виде суммы по сортам частиц

$$\left(\frac{\partial f_a}{\partial t} \right)_c = \sum_{a_1} I_{a a_1}, \quad (9)$$

где $I_{a a_1}$ — интеграл столкновений, описывающий изменение ФР частиц сорта a за счет столкновений их с частицами сорта a_1 (в частности, возможно, что $a_1 = a$).

Приведем основные формулы, описывающие элементарный акт столкновения, подробно рассмотренный в главе IX квантовой механики.

2. Столкновение. Пусть упруго сталкиваются две частицы сортов a и a_1 . Их импульсы до столкновения $\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_{a_1}$, а после $\mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_{a_1}$. Выполняются четыре закона сохранения: векторный закон сохранения импульсов и скалярный — сохранения энергии. Запишем их в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_a &= m_a \mathbf{V}_{a a_1} - m_{a a_1} \mathbf{v}_{a a_1} & \mathbf{p}'_a &= m_a \mathbf{V}_{a a_1} - m_{a a_1} v_{a a_1} \mathbf{n}, \\ \mathbf{p}_{a_1} &= m_{a_1} \mathbf{V}_{a a_1} + m_{a a_1} \mathbf{v}_{a a_1} & \mathbf{p}'_{a_1} &= m_{a_1} \mathbf{V}_{a a_1} + m_{a a_1} v_{a a_1} \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь

$$\mathbf{V}_{a a_1} = \frac{\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_{a_1}}{m_a + m_{a_1}} \quad (11)$$

скорость движения центра масс двух частиц,

$$\mathbf{v}_{a a_1} = \frac{\mathbf{p}_{a_1}}{m_{a_1}} - \frac{\mathbf{p}_a}{m_a}, \quad v_{a a_1} = |\mathbf{v}_{a a_1}|, \quad (12)$$

относительная скорость, а

$$m_{a a_1} = \frac{m_a m_{a_1}}{m_a + m_{a_1}} \quad (13)$$

приведенная масса.

Легко проверить, что законы сохранения, о которых говорилось выше, выполняются. Упругость столкновения проявляется в том, что относительные скорости частиц до и после столкновения по величине совпадают.

Поскольку два вектора импульсов частиц после столкновения имеют шесть составляющих, а законов сохранения только четыре, две величины остаются неопределенными, т. е. не выражаются через импульсы частиц до столкновения. Эти две величины можно задавать произвольно. Как обычно, примем, что заданы два угла, определяющие единичный вектор в направлении относительной скорости разлета частиц в системе центра масс после столкновения \mathbf{n} , $|\mathbf{n}| = 1$.

3. Вывод интеграла столкновений.

Выведем его применительно к классическим частицам. Интеграл, описывающий изменение ФР частиц сорта a с импульсом \mathbf{p}_a в окрестности точки с координатами \mathbf{r} в момент времени t за счет столкновений с частицами сорта a_1 , представляет разность двух величин

$$I_{a a_1} = \Delta_{a a_1}^+ - \Delta_{a a_1}^- \quad (14)$$

Будем называть эти слагаемые соответственно приходным и уходящим слагаемыми.

Зафиксируем элемент фазового объема около выбранной точки фазового пространства и рассмотрим, что происходит в интервале времени от t до $t + dt$. Начнем с уходящего слагаемого.

Пусть частицы сорта a_1 с импульсом \mathbf{p}_{a_1} налетают на частицу сорта a с прицельными расстояниями от b до $b + db$ под углами к некоторому направлению в прицельной плоскости, перпендикулярной относительной скорости $\mathbf{v}_{a a_1}$, в интервале двугранных углов (см. Главу IX квантовой механики) от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Количество таких частиц, столкнувшихся с выделенной частицей a за время dt , равно

$$f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t) v_{a a_1} b db d\varepsilon dt. \quad (15)$$

Количество частиц сорта a , испытавших такие столкновения, составляет

$$f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d^3 p_a d^3 r. \quad (16)$$

Всего в элементе $d^3 p_a d^3 r$ за время dt столкновений, уводящих частицу a из этого элемента, произойдет

$$\Delta_{a a_1}^- d^3 p_a d^3 r dt = f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) d^3 p_a d^3 r dt \int d^3 p_{a_1} f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t) v_{a a_1} b db d\varepsilon, \quad (17)$$

где пятикратный интеграл берется по двум параметрам столкновений и по импульсам налетающих частиц.

Аналогично, приходное слагаемое, описывающее увеличение числа частиц сорта a , в результате обратного столкновения, имеет вид

$$\Delta_{a a_1}^+ d^3 p_a d^3 r dt = d^3 r dt \int f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}, t) d^3 p'_a d^3 p'_{a_1} f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}, \mathbf{r}, t) v'_{a a_1} b' db' d\varepsilon', \quad (18)$$

Несмотря на то, что интегралы здесь берутся не по тем переменным, что в (17), выражение (18) приводится к тому же виду. Заметим, что якобиан преобразования (10) равен 1, так что

$$d^3 p'_a d^3 p'_{a_1} = d^3 p_a d^3 p_{a_1}. \quad (19)$$

Далее, как уже учтено в равенствах (10), относительная скорость до и после столкновения одна и та же. Кроме того, в случае радиального взаимодействия параметры столкновения до и после него совпадают. Таким образом, у b' , $v'_{a a_1}$ и у всех дифференциалов переменных можно отбросить штрихи. Поэтому

$$\Delta_{a a_1}^+ d^3 p_a d^3 r dt = d^3 p_a d^3 r dt \int f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}, t) d^3 p_{a_1} f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}, \mathbf{r}, t) v_{a a_1} b db d\varepsilon. \quad (20)$$

Объединяя два слагаемых и сокращая на элемент фазового объема, получаем

$$I_{a a_1} = \int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} b db d\varepsilon \{f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}, t) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}, \mathbf{r}, t) - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t)\}. \quad (21)$$

Интеграл столкновений в общем случае содержит пятикратное интегрирование. При этом необходимо найти зависимость импульсов частиц после столкновения от прицельного расстояния b (от ε при радиальном взаимодействии ничего не зависит). Чтобы обойти эту процедуру, интегралу (21) можно придать другой вид.

4. Другая форма интеграла столкновений. Перейдем от переменных b, ε к полярным углам θ, ϕ , определяющим единичный вектор \mathbf{n} . Элемент телесного угла обозначим $d^2 n = \sin \theta d\theta d\phi$. Величина

$$\sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) = \frac{b}{\sin \theta} \frac{D(b, \varepsilon)}{D(\theta, \phi)} = \frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\theta} \quad (22)$$

есть дифференциальное эффективное сечение столкновения, определение и методы нахождения которого обсуждались в последней (IX) главе квантовой механики. При рассматриваемом нами случае радиального взаимодействия сечение, как показано в той главе, зависит только от угла рассеяния θ , что и учтено во втором равенстве в (22).

Произведя переход от классических переменных интегрирования b и ε к сферическим углам, мы можем записать интеграл столкновений в виде

$$I_{a a_1} = \int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f_a(\mathbf{p}'_a, \mathbf{r}, t) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}, \mathbf{r}, t) - f_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t)\}. \quad (23)$$

Полученная форма интеграла столкновений предпочтительней первой по двум причинам. Во-первых, интегрирование производится по тем переменным, от которых зависят импульсы — аргументы функций распределения — согласно формулам (10). Во-вторых, эта форма допускает перенесение интеграла столкновений, выведенного исходя из соображений классической механики, на столкновения квантовых частиц. Для этого требуется только использовать квантовомеханическое сечение. Об обменных эффектах скажем ниже.

Часто интеграл столкновений записывают в более краткой форме, не указывая аргументов ФР. Вместо стоящей в фигурных скобках комбинации пишут $f_a(\mathbf{p}'_a) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) - f_a(\mathbf{p}_a) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1})$ или даже еще короче $f' f'_1 - f f_1$, где штрих означает не производную, а указывает на импульс как аргумент ФР. Сокращены и обозначения сортов частиц.

§ 3. Равновесные распределения

Покажем, что из уравнения Больцмана могут быть получены равновесные распределения классических частиц.

Пусть для простоты внешнее поле отсутствует, так что газ однороден. Тогда в равновесии ФР не зависит от времени и от координат и левая часть кинетического уравнения (23) обращается в нуль. Значит и интегралы столкновений в правой части уравнения тоже равны нулю. Так как эти интегралы независимы, а ФР непрерывны, то $f'_a f'_{a_1} = f_a f_{a_1}$ или

$$\ln f_a(\mathbf{p}'_a) + \ln f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) = \ln f_a(\mathbf{p}_a) + \ln f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}), \quad (24)$$

причем ФР здесь действительно зависят только от импульсов.

Равенство (24) означает, что логарифм ФР является аддитивным интегралом столкновения и должен выражаться линейным образом через независимые аддитивные интегралы столкновения. Таких интегралов четыре и поэтому

$$\ln f_a(\mathbf{p}_a) = \alpha_a + \beta \frac{p_a^2}{2m_a} + \boldsymbol{\gamma} \mathbf{p}_a, \quad (25)$$

где β и $\boldsymbol{\gamma}$ — скалярная и векторная константы, одинаковые для всех сортов частиц.

Иначе распределение (25) можно записать в виде

$$f_a(\mathbf{p}_a) = \frac{n_a}{(2\pi m_a k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{p}_a - m_a \mathbf{v}_0)^2}{2m_a k_B T}\right). \quad (26)$$

Приравняв логарифмы распределения, можно установить связи между двумя наборами параметров:

$$\alpha_a = \ln \frac{n_a}{(2\pi m_a k_B T)^{3/2}} - \frac{m_a \mathbf{v}_0^2}{2k_B T}, \quad \beta = -\frac{1}{k_B T}, \quad \boldsymbol{\gamma} = \frac{\mathbf{v}_0}{k_B T}. \quad (27)$$

В (26), как и в (25), имеется пять параметров, но если в (25) параметры носили формальный характер, то в (26) они имеют ясный физический смысл. Действительно, нетрудно убедиться, что

$$\int f_a(\mathbf{p}_a) d^3 p_a = n_a, \quad \int \mathbf{p}_a f_a(\mathbf{p}_a) d^3 p_a = n_a m_a \mathbf{v}_0, \quad \int \frac{p_a^2}{2m_a} f_a(\mathbf{p}_a) d^3 p_a = \frac{3}{2} n_a k_B T. \quad (28)$$

Ясно, что n_a — концентрация частиц сорта a , \mathbf{v}_0 — скорость движения газа как целого, T — общая температура всех составляющих смеси.

Таким образом, из кинетического уравнения вытекает, что равновесным распределением является распределение Максвелла.

§ 4. Свойства интеграла столкновений

1. Коэффициент поглощения. Пусть сорта частиц a и a_1 разные. Преобразуем уходящее слагаемое, в котором определяемая уравнением ФР f_a не зависит от переменных интегрирования и может быть вынесена из-под интеграла. В интеграле сечение рассеяния можно проинтегрировать по направлениям, в результате чего получится полное сечение рассеяния. Затем можно воспользоваться теоремой о среднем значении интеграла и вынести среднее значение относительной скорости $\bar{v}_{a a_1}$. Оставшийся тогда интеграл будет представлять сечение, усредненное по локальной ФР f_{a_1} :

$$\int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t) = \bar{v}_{a a_1} \int d^3 p_{a_1} \sigma_{a a_1}^0 f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, \mathbf{r}, t) = \bar{v}_{a a_1} n_{a_1} \bar{\sigma}_{a a_1}. \quad (29)$$

Произведение $n_{a_1} \bar{\sigma}_{a a_1}$ называется коэффициентом поглощения. В частности, для фотонов средняя скорость равна скорости света.

2. Определение функционалов. Запишем интеграл столкновений Больцмана, явно указав его зависимость от импульса частиц:

$$I_{a a_1}(\mathbf{p}_a) = I_{a a_1}(\mathbf{p}_a, \mathbf{r}, t) = \int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f_a(\mathbf{p}'_a) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) - f_a(\mathbf{p}_a) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1})\}. \quad (30)$$

Комбинация ФР в фигурных скобках будет все время повторяться, так что мы будем использовать упомянутое выше краткое обозначение.

Пусть $\varphi_a(\mathbf{p}_a)$ — некоторая функция, зависящая от сорта частиц. Введем обозначение для интеграла по импульсу

$$J_{a a_1}^\varphi = \int d^3 p_a \varphi_a(\mathbf{p}_a) I_{a a_1}(\mathbf{p}_a) = \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} \varphi_a(\mathbf{p}_a). \quad (31)$$

3. Симметризация по импульсам. В интеграле (31) поменяем штрихованные и нештрихованные индексы. Все величины, входящие в этот интеграл, кроме функции φ_a и выражения в скобках, симметричны относительно такой замены. Функция переменит аргумент на штрихованный, а комбинация ФР в фигурных скобках изменит знак. Затем приравняем этот интеграл полусумме двух его выражений. Получим

$$\begin{aligned} J_{a a_1}^\varphi &= - \int d^3 p_a \int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} \varphi_a(\mathbf{p}'_a) = \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} [\varphi_a(\mathbf{p}_a) - \varphi_a(\mathbf{p}'_a)]. \end{aligned} \quad (32)$$

Отсюда сразу же следует, что если $\varphi_a = 1$ или $\varphi_a = m_a$, то $J_{a a_1}^\varphi = 0$.

4. Симметризация по сортам частиц. Поменяем сорта частиц a и a_1 в выражении (31), а затем сделаем такую же симметризацию по импульсам, как в предыдущем пункте:

$$\begin{aligned} J_{a_1 a}^\varphi &= \int d^3 p_a \varphi_a(\mathbf{p}_a) I_{a_1 a}(\mathbf{p}_a) = \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a_1 a} \sigma_{a_1 a}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} \varphi_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}) = \\ &= - \int d^3 p_a \int d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} \varphi_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) = \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} [\varphi_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}) - \varphi_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1})]. \end{aligned} \quad (33)$$

5. Сумма симметризованных интегралов. Получим сумму интегралов с прямым и обратным порядком индексов:

$$J_{a a_1}^\varphi + J_{a_1 a}^\varphi = \frac{1}{2} \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} [\varphi_a(\mathbf{p}_a) + \varphi_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}) - \varphi_{a_1}(\mathbf{p}'_a) - \varphi_a(\mathbf{p}'_{a_1})]. \quad (34)$$

Легко показать, что в полученном выражении можно опустить одно из слагаемых в фигурных скобках и одновременно убрать $1/2$ перед интегралом.

6. Обращение суммы функционалов в нуль. Если функция φ_a — одна из четырех сохраняющихся величин (энергия $\mathbf{p}_a^2/2m_a$ или компонента импульса p_{ax}, p_{ay}, p_{az}), то сумма (34) в силу законов сохранения обращается в нуль.

§ 5. Возрастание энтропии

Определим наряду с энтропией также плотность энтропии газа частиц сорта a :

$$S_a = \int_V d^3r s_a, \quad s_a = -k_B \int d^3p_a f_a \ln f_a, \quad S = \sum_a S_a, \quad s = \sum_a s_a, \quad (35)$$

где V — занимаемый этим газом объем. Энтропия всего газа равна сумме по всем сортам частиц.

Продифференцируем s_a по времени и воспользуемся уравнением Больцмана. Получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_a}{\partial t} &= -k_B \int d^3p_a [1 + \ln f_a] \frac{\partial f_a}{\partial t} = \\ &= k_B \int d^3p_a [1 + \ln f_a] \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} \nabla_{\mathbf{r}} f_a + k_B \mathbf{F}_a \int d^3p_a [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a - k_B \sum_{a_1} \int d^3p_a [1 + \ln f_a] I_{a a_1}. \end{aligned} \quad (36)$$

Преобразуем первое слагаемое справа, исходя из правила дифференцирования произведения:

$$\nabla_{\mathbf{r}}[(1 + \ln f_a)f_a] = [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{r}} f_a + f_a \nabla_{\mathbf{r}}[1 + \ln f_a] = [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{r}} f_a + \nabla_{\mathbf{r}} f_a. \quad (37)$$

Слагаемое приобретает вид

$$k_B \nabla_{\mathbf{r}} \int d^3p_a [1 + \ln f_a] \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} f_a - k_B \nabla_{\mathbf{r}} k_B \int d^3p_a f_a \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} = -\nabla \mathbf{j}_s^a. \quad (38)$$

Здесь слагаемые без логарифма сократились, а вектор

$$\mathbf{j}_s^a = -k_B \int d^3p_a f_a \ln f_a \frac{\mathbf{p}_a}{m_a} \quad (39)$$

представляет собой плотность потока энтропии.

Во втором слагаемом градиент по импульсу преобразуем так же, как в первом преобразовывался градиент по координатам:

$$\nabla_{\mathbf{p}_a}[(1 + \ln f_a)f_a] = [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a + f_a \nabla_{\mathbf{p}_a}[1 + \ln f_a] = [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a + \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a. \quad (40)$$

Тогда интеграл в слагаемом

$$\int d^3p_a [1 + \ln f_a] \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a = \int d^3p_a \nabla_{\mathbf{p}_a} [(1 + \ln f_a)f_a] - \int d^3p_a \nabla_{\mathbf{p}_a} f_a = \int d^3p_a \nabla_{\mathbf{p}_a} (f_a \ln f_a) \quad (41)$$

обращается в нуль, так как от производных интегралы можно взять и перейти к функции, а функция на пределах интеграла, то есть при бесконечном импульсе (хотя бы за счет одной его проекции) равна нулю.

В результате находим, что

$$\frac{\partial s_a}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_s^a = -k_B \sum_{a_1} \int d^3p_a [1 + \ln f_a] I_{a a_1}. \quad (42)$$

Суммирование по сортам частиц дает

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_s = -k_B \sum_{a, a_1} \int d^3p_a [1 + \ln f_a] I_{a a_1} = -k_B \sum_{a, a_1} J_{a, a_1}^{1 + \ln f_a}. \quad (43)$$

Используя симметричное выражение для такой суммы, приведем равенство (43) к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_s &= -\frac{k_B}{4} \sum_{a, a_1} \int d^3p_a d^3p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2n \{f_a(\mathbf{p}'_a) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) - f_a(\mathbf{p}_a) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1})\} \times \\ &\times [1 + \ln f_a(\mathbf{p}_a, t) + 1 + \ln f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}, t) - 1 - \ln f_a(\mathbf{p}'_a, t) - 1 - \ln f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}, t)]. \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь единицы сокращаются, а логарифмы объединяются в один. В краткой форме записи получается

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_s = -\frac{k_B}{4} \sum_{a, a_1} \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \{f' f'_1 - f f_1\} \ln \frac{f f_1}{f' f'_1}. \quad (45)$$

Вынесем произведение штрихованных ФР из фигурных скобок. Тогда

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_s = -\frac{k_B}{4} \sum_{a, a_1} \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n f' f'_1 \{1 - X\} \ln X, \quad X = \frac{f f_1}{f' f'_1}. \quad (46)$$

Нетрудно убедиться, что при любых положительных X выполняется неравенство $(1 - X) \ln X \leq 0$, так как сомножители имеют противоположные знаки. При этом равенство достигается только при $X = 1$. Все остальные величины под интегралом положительны. Следовательно, правая часть (46) всегда положительна за исключением случая, когда $X \equiv 1$, что равносильно состоянию равновесия.

Проинтегрировав равенство (46) по объему и приняв во внимание, что интеграл от дивергенции преобразуется в интеграл по поверхности, представляющий поток энтропии, который равен нулю, а интеграл от неотрицательной величины также неотрицателен, найдем, что

$$\frac{dS}{dt} \geq 0, \quad S = \int_V s d^3 r. \quad (47)$$

Таким образом, из уравнения Больцмана вытекает закон возрастания энтропии и достижение ею максимума при равновесии.

§ 6. Интеграл столкновений с учетом обменных эффектов

Пусть для определенности частицы сорта a — фермионы, а сорта a_1 — бозоны. Покажем, как изменить запись интеграла столкновений, чтобы учесть обменные эффекты.

Рассмотрим уходное слагаемое. Количество переходов $\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_{a_1} \rightarrow \mathbf{p}'_a, \mathbf{p}'_{a_1}$ пропорционально $f_a(\mathbf{p}_a) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1})$. Однако, если состояние с импульсом \mathbf{p}'_a занято, то фермион не может перейти в это состояние из-за запрета Паули. Кинетика оперирует со средними величинами, так что среднее число заполнения фермионного состояния лежит между 0 и 1: $0 \leq \frac{h^3}{g_a} f_a(\mathbf{p}'_a) \leq 1$. Свободной остается доля состояния $1 - \frac{h^3}{g_a} f_a(\mathbf{p}'_a)$ и только в эту долю возможен переход фермиона. Следовательно, приведенное выше произведение ФР надо умножить на эту разность. Для бозонов a_1 выполняется противоположный принцип вынужденных переходов: если в состоянии уже имеются бозоны, то вероятность другим бозонам перейти в такое состояние увеличивается. В квантовой электродинамике доказывается, что это обстоятельство можно учесть домножением произведения ФР на $1 + \frac{h^3}{g_{a_1}} f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1})$.

Назовем приведенные выражения обменными факторами.

Сказанное приводит к следующему виду интеграла столкновений с учетом обменных эффектов:

$$I_{a a_1} = \int d^3 p_a d^3 p_{a_1} v_{a a_1} \sigma_{a a_1}(\mathbf{n}) d^2 n \left\{ f_a(\mathbf{p}'_a) f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) \left[1 - \frac{h^3}{g_a} f_a(\mathbf{p}_a) \right] \left[1 + \frac{h^3}{g_{a_1}} f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}) \right] - f_a(\mathbf{p}_a) f_{a_1}(\mathbf{p}_{a_1}) \left[1 - \frac{h^3}{g_a} f_a(\mathbf{p}'_a) \right] \left[1 + \frac{h^3}{g_{a_1}} f_{a_1}(\mathbf{p}'_{a_1}) \right] \right\}. \quad (48)$$

Учет обменных эффектов усиливает нелинейность уравнения. Если сталкиваются одинаковые частицы, то интеграл столкновений уже квадратичен по ФР и домножение на обменные факторы приводит к повышению степени нелинейности до трех (не до четырех, как может показаться из-за умножения на два фактора, так как произведения четырех ФР входят с противоположными знаками и сокращаются). Если же частицы разные, то линейный интеграл превращается в квадратичный по искомой ФР.

Из кинетического уравнения с интегралами столкновений вида (48), точно так же, как в параграфе 3, легко вывести равновесные (нерелятивистские) распределения Ферми—Дирака для частиц сорта a и Бозе—Эйнштейна для частиц сорта a_1 .

Совершенно очевидно, как следует учитывать обменные эффекты, когда оба сорта частиц бозоны или фермионы.

В заключение отметим, что кинетические уравнения, частным случаем которых является уравнение Больцмана, широко используются в различных задачах физики и астрофизики для изучения эволюции неравновесных газовых систем. Исходя из этих уравнений рассчитываются коэффициенты переноса молекулярных признаков (коэффициенты теплопроводности, диффузии, вязкости и другие), которые эмпирически вводятся при феноменологическом выводе уравнений газодинамики. Вывод этих уравнений из кинетических позволил четко определить области применимости газодинамики, найти коэффициенты уравнений, а также получить их обобщения (см., например, [31],[37]).

Литература

1. Аллен К. Астрофизические величины. М., ИЛ, 1960. 448 с.
2. Аллер Л. Астрофизика. М., ИЛ, 1955. 456 с.
3. Ансельм А. А. Основы статистической физики и термодинамики. М., Наука, 1973. 423 с.
4. Ахиезер Н. И., Глазман И. М. Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве. М., Наука, 1966. 544 с.
5. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. М., Наука, 1989. 728 с.
6. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., Физматгиз, 1960. 562 с.
7. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М., Наука, 1983. 664 с.
8. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Аппарат неприводимых тензоров. Сферические функции. $3j$ символы. Ленинград, Наука, 1975. 439 с.
9. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применение. М., ИЛ, 1951. 398 с.
10. Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М., Наука, 1975. 272 с.
11. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая физика. М., Наука, 1982. 584 с.
12. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М., ИЛ, 1948. 280 с.
13. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., Наука, 1971. 1108 с.
14. Гулд С. Вариационные методы в задачах о собственных значениях. Введение в метод промежуточных задач Вайнштейна. М., Мир, 1970. 328 с.
15. Давыдов А. С. Квантовая механика. М., Наука, 1963. 748 с.
16. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Наука, 1966. 688 с.
17. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., Наука, 1971. 416 с.
18. Евграфов М. А. Аналитические функции. М.: Наука, 1965. 424 с.
19. Иванов В. В. Перенос излучения и спектры небесных тел. М., Наука, 1969. 472 с.
20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.. Теоретическая физика. В 10 т. Т. I. Механика. М., Наука. 1988. 216 с.
21. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10 т. Т. II. Теория поля. М., Наука, 1988. 512 с.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10 т. Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., Наука, 1989. 768 с.
23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. I. М., Наука, 1995. 608 с.
24. Левич В. Г. Курс теоретической физики. В 2 т. Т. 1. М., Наука, 1969. 936 с.
25. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А.. Курс теоретической физики. В 2 т. Т. 2. М., Наука, 1971. 912 с.
26. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М., Наука, 1983. 416 с.
27. Михлин С. Г. Вариационные методы в математической физике. М., Наука, 1970. 512 с.
28. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. М., Мир, 1969. 756 с.
29. Нейман И. фон. Математические основы квантовой механики. М., Наука, 1964. 368 с.
30. Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. Дополнительные главы. М., Наука, 1986. 800 с.
31. Силин В. П. Введение в кинетическую теорию газов. М., Наука, 1971. 332 с.
32. Смирнов В. И. Курс высшей математики. В 6 т. Т. 5. М., Физматгиз, 1959. 656 с.
33. Соболев В. В. Курс теоретической астрофизики. М., Наука, 1985. 504 с.
34. Фаддеев Л. Д., Якубовский О. А. Лекции по квантовой механике для студентов-математиков. Ленинград, изд-во Ленинградского ун-та, 1980. 200 с.
35. Фейнман Р. Статистическая механика. М., Мир, 1975. 408 с.
36. Хастед Д. Физика атомных столкновений. М., Мир, 1965. 710 с.
37. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., ИЛ, 1960. 510 с.
38. Шифф Л. Квантовая механика. М., ИЛ, 1959. 476 с.