Л Е К Ц И Я   7

НОРМИРОВКА В НЕПРЕРЫВНОМ СПЕКТРЕ

Итак, классическому финитному движению отвечает в квантовой механике состояния с нормируемыми волновыми функциями, которые можно нормировать на 1, а энергетический спектр является дискретным. Классическому инфинитному движению отвечают состояния с обобщенными волновыми функциями, которые нельзя нормировать, а энергетический спектр является непрерывным.

Возникает проблема нормировки волновых функций непрерывного спектра. Раньше мы их нормировали, и обычно так и делают, на дельта- функцию. Однако этот прием достаточно формален. Реально же на самом деле спектр всегда является дискретным, так как размеры области локализации частицы ограничены хотя бы стенками лаборатории. Правда, часто случается так, что $L>>l$, где L - размеры лаборатории, а l - размеры физической системы. Влияние стенок оказывается пренебрежимо малым, и энергетические уровни расположены столь тесно, что спектр невозможно отличить от непрерывного. Ведь в предыдущей задаче величина L^2 входила в знаменатель E_n, и чем она больше, тем гуще спектр.

Но реальная физическая ситуация делает оправданной так называемую «нормировку в ящике», когда частица считается находящейся в ограниченной области, хотя и больших размеров по сравнению с ее собственными размерами. Итак, все пространство разбивается на ящики, и частица сажается в один из них. Так как ящик велик, влияние стенок мало и на них можно поставить любые дополнительные условия - условия Бора - Кармана - условия периодичности: требуется, чтобы волновая частица повторялась в каждом ящике. В одномерном случае это записывается как

$$\psi(x+L) = \psi(x).$$

От такой волновой функции и требуется, чтобы

$$\int_0^L \left|\psi(x)\right|^2 dx = 1$$

Рассмотрим в качестве примера вновь свободную частицу с уравнением Шредингера

$$-\hbar^2/2\mu \cdot \psi'' = E\psi$$

с волновыми функциями

$$\psi(x) = Ae^{i/\hbar\, px}; \quad E = p^2/2\mu, \quad p = \sqrt{2\mu E},$$

(импульс строго определен). Накладываем условие периодичности:

$$Ae^{i/\hbar\, p(x+L)} = Ae^{i/\hbar\, px},$$

откуда

$$e^{i/\hbar\, pL} = 1 \quad \Rightarrow \quad pL/\hbar = 2\pi n, \quad n\in \mathbf{Z}.$$

Получаем дискретный ряд значений для импульса и для энергии:

$$p_n = 2\pi\hbar/L\cdot n, \quad E_n = 2\pi^2\hbar^2 n^2/\mu L^2 .$$

При больших L спектр оказывается практически непрерывным, а нормировочная константа

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

Это получается так же, как в задаче о частице в яме, где нормировочная константа как раз и была равной

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

(двойки теперь нет потому, что немножко другие граничные условия - не нулевые, а периодические).

ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Рассмотрим очень важную для физики твердого тела, а значит и для физики низких температур, задачу о движении частицы в периодическом поле с потенциалом

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = V(\mathbf{r}),$$

где

$$\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

причем $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$- тройка некомпланарных векторов, а n_1, n_2, n_3 - произвольная тройка целых чисел. Нас интересуют стационарные состояния и энергетический спектр (общие закономерности), т.е. надо исследовать стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

где

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2\mu + \hat{V}(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2\nabla^2.$$

Ранее мы вводили одномерный оператор трансляции

$$\hat{T}(a) = e^{i/\hbar\, pa},$$

который действует так:

$$\hat{T}(a)\psi(x) = \psi(x+a)$$

и

$$\hat{T}^{-1}(a)\hat{F}(x)\hat{T}(a) = \hat{F}(x-a), \quad (\hat{T}^{+}\hat{T} = 1 \Rightarrow \hat{T}^{+} = \hat{T}^{-1}).$$

Его обобщение на трехмерный случай очевидно:

$$\hat{T}(\mathbf{n}) = e^{i/\hbar\mathbf{pn}},$$

причем здесь в качестве $\mathbf{n}$ выбран уже вектор трансляции, по которому есть периодичность. Для потенциала имеем:

$$\hat{T}^{-1}(\mathbf{n})\, \mathrm{V}(\mathbf{r})\, \hat{T}(\mathbf{n}) = V(\mathbf{r}-\mathbf{n}) = V(\mathbf{r}),$$

откуда

$$V(\mathbf{r})\hat{T}(\mathbf{n}) = \hat{T}(\mathbf{n})V(\mathbf{r}),$$

т.е. оператор трансляции коммутирует с $V(\mathbf{r})$:

$$\text{X}\hat{T}(\mathbf{n})V(\mathbf{r})] = \hat{0}.$$

Кроме того, он коммутирует с $\hat{\mathbf{p}}^2$ (это всегда - см. выше):

$$\left[\hat{T}(\mathbf{n}), \hat{\mathbf{p}}^2\right] = \hat{0},$$

а значит

$$\left[\hat{H}, \hat{T}(\mathbf{n})\right] = \hat{0},$$

и потому оператор $\hat{T}(\mathbf{n})$ порождает интеграл движения.

По этой же причине могут быть выбраны общие собственные функции операторов $\hat{H}$ и $\hat{T}(\mathbf{n})$, т.е. стационарные состояния будут характеризоваться не только значениями энергии, но и собственными значениями оператора трансляции:

$$\hat{T}(\mathbf{n})\psi(\mathbf{r}) = t(\mathbf{n})\,\psi(\mathbf{r}).$$

Применим к этому уравнению оператор $\hat{T}^+$:

$$\hat{T}^+(\mathbf{n})\,\hat{T}(\mathbf{n})\,\psi(\mathbf{r}) = t^*(\mathbf{n})t(\mathbf{n})\,\psi(\mathbf{r}).$$

Но так как $\hat{T}^+(\mathbf{n})\,\hat{T}(\mathbf{n}) = \hat{I}$, то слева стоит просто ψ, а потому

$$|t(\mathbf{n})| = 1,$$

т.е. $t(\mathbf{n})$ есть некий фазовый множитель (это следствие унитарности $\hat{T}$):

$$t(\mathbf{n}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{qn}}.$$

Величина $\mathbf{q}$ называется *квазиимпульсом* (по понятным причинам). В отличие от обычного импульса, квазиимпульс определен неоднозначно. Можно сделать замену

$$\mathbf{q} \to \mathbf{q} + \boldsymbol{\theta}$$

где

$$\boldsymbol{\theta}\mathbf{n} = 2\pi\hbar k,$$

а k - произвольное целое число.

Удобно перейти к *функциям Блоха*

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{qr}}U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}),$$

которые можно рассматривать как плоские волны (с точностью до сделанного замечания), модулированные функцией $U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$. Покажем, что функция $U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ является периодической с периодом потенциала. Из определения $\hat{T}(\mathbf{n})$ имеем

$$\hat{T}(\mathbf{n})\ \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{q}(\mathbf{r}+\mathbf{n})}\ U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}+\mathbf{n}).$$

С другой стороны, так как $\psi(\mathbf{r})$ - собственная функция $\hat{T}(\mathbf{n})$, то

$$\hat{T}(\mathbf{n})\ \psi(\mathbf{r}) = t(\mathbf{n})\psi(\mathbf{r}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{qn}}\ \psi(\mathbf{r}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{qr}}\ e^{i/\hbar\,\mathbf{qn}}\ U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = e^{i/\hbar\,\mathbf{q}(\mathbf{r}+\mathbf{n})}U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}).$$

Сравнение дает

$$U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}+\mathbf{n}) = U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}),$$

что и утверждалось. Если в уравнение Шредингера

$$-\hbar^2/2\mu\cdot\nabla^2\ \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\ \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

подставить функцию Блоха, то получим уравнение

$$(\hbar^2/2\mu\cdot(\boldsymbol{\nabla} + i/\hbar\cdot\mathbf{q})^2 + E(\mathbf{q}) - V(\mathbf{r})\ )U_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = 0.$$

. - . - . - .-

Пусть имеется бесконечная кубическая кристаллическая решетка, в которой движется электрон, отталкивающийся на гранях. Потенциал - аддитивный:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{3} V_i(r_i)\,,$$

причем отталкивание моделируется дельта-функциями:

$$V(\mathrm{r}_i) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_0\ \delta(\mathrm{r}_i - na),$$

представляющие собой бесконечно высокие бесконечно тонкие потенциальные барьеры. Разделяя переменные, придем к одномерным задачам типа

$$-\hbar^2/2\mu\cdot\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x),$$

где потенциал $V(x)$ называется «гребенкой Дирака». Внутри одной ячейки, т.е. в интервале $0<x<a$, потенциал равен нулю, так что уравнение Шредингера записывается как

$$-\hbar^2/2\mu\cdot\psi''(x) = E\psi(x),$$

и имеет решение

$$\psi(x) = Ae^{i/\hbar px} + Be^{-i/\hbar px}, \qquad E = p^2/2\mu.$$

Одно граничное условие дает условие периодичности, из которого следует (см. выше)

$$\psi(x+\mathrm{a}) = e^{i/\hbar\cdot\mathrm{qa}}\psi(x).$$

Получим теперь условия сшивания решений при $x<0$ и $x>0$ в точке $x=0$, для чего запишем в окрестности этой точки уравнение Шредингера

$$-\hbar^2/2\mu\cdot\psi''(x) + V_0(x)\delta(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

Интегрируем его по малому интервалу (-ε,ε) устремляя затем $\varepsilon\to 0$:

$$-\hbar^2/2\mu\cdot\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi''(x)dx + V_0\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\delta(x)\psi(x)dx = \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}E\psi(x)dx\ .$$

Так как $\psi(x)$ непрерывна, то при $\varepsilon\to 0$ член справа стремится к нулю, и

$$-\hbar^2/2\mu\cdot(\psi'(\varepsilon)-\psi'(-\varepsilon))+V_0\psi(0) = 0,$$

откуда

$$\psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) = 2\mu\, V_0/\hbar^2\cdot\psi\,(0).$$

Но из условия периодичности

$$\psi_q(a-\varepsilon) = e^{iqa/\hbar}\,\psi_q(-\varepsilon)\ \ \Rightarrow\ \ \psi'_q(-\varepsilon) = e^{-iqa/\hbar}\,\psi'_q(q-\varepsilon),$$

а потому

$$\psi'_q(\varepsilon) - e^{-iqa/\hbar}\psi'_q(a-\varepsilon) = 2\mu\, V_0/\hbar^2\cdot\psi_q(0).$$

Итак, мы имеем следующую систему граничных условий:

$$\begin{cases}\psi_q(a+\varepsilon) = e^{iqa/\hbar}\psi_q(\varepsilon)\\ \psi'_q(\varepsilon) - \psi'_q(a-\varepsilon)\,e^{-iqa/\hbar} = 2\mu\, V_0/\hbar^2\cdot\psi_q(0).\end{cases}$$

Для констант A и B, входящих в общее решение, они дают:

$$\begin{cases}Ae^{ipa/\hbar}+Be^{-ipa/\hbar} = e^{iqa/\hbar}(A+B)\\ i/\hbar\cdot pA - i/\hbar\cdot pB - i/\hbar\cdot pAe^{i(p-q)a/\hbar} + i/\hbar\cdot pB\,e^{-i(p+q)a/\hbar} = 2\mu\, V_0/\hbar^2(A+B).\end{cases}$$

Для существования нетривиального решения детерминант должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}pa} - e^{-\frac{i}{\hbar}qa} & e^{-\frac{i}{\hbar}pa} - e^{\frac{i}{\hbar}pa} \\ i\ p\left\{1-e^{\frac{i}{\hbar}(p-q)a}\right\} - \dfrac{2\mu V_0}{\hbar^2} & -\dfrac{i}{\hbar}p\left\{1-e^{-\frac{i}{\hbar}(p+q)}\right\} - \dfrac{2\mu V_0}{\hbar^2}\end{vmatrix} = 0$$

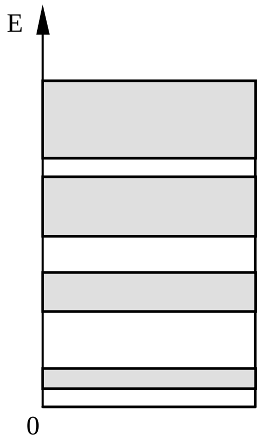
Легко раскрывая его, получим

$$\cos pa/\hbar + \mu\, V_0/p\hbar^2\cdot\sin pa/\hbar = \cos qa/\hbar.$$

Это есть уравнение для отыскания допустимых значений p, а значит E. Оно разрешимо лишь в том случае, если модуль правой части не больше 1:

$$|\cos pa/\hbar + \mu\, V_0/p\hbar^2\cdot\sin pa/\hbar| \le 1.$$

Имеются целые интервалы значений энергии, удовлетворяющие этому условию, и чередующиеся с ними интервалы, где условие не выполняется. Таким образом, энергетический спектр состоит не из отдельных уровней, а представляет собой последовательности запрещенных и разрешенных энергетических зон.



Разрешенные энергетические зоны называются зонами Бриллюэна.

Их границы определяются из соотношения

$$\cos qa/\hbar = \pm 1.$$

Можно показать, что по мере роста энергии зоны Бриллюэна расширяются, а зазоры между ними уменьшаются, так что спектр приближается к непрерывному.

КВАНТОВЫЕ СКОБКИ ПУАССОНА

Вернемся к картине Гейзенберга, в которой динамические уравнения имеют вид

$$\frac{d\hat{F}_{\Gamma}(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{F}_{\Gamma}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{F}_{\Gamma}\right].$$

А теперь вспомним классическую механику, в которой из канонических уравнений Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

следует, что любая динамическая переменная $f=f(p,q,t)$ меняется во времени в соответствии с уравнением

$$\mathrm{d}f/\mathrm{d}t = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H,f\}$$

где $\{H,f\}$есть обычная (классическая) скобка Пуассона

$$\{g,f\} = \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial p_i}\frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial g}{\partial q_i}\frac{\partial f}{\partial p_i} \right).$$

Видим, что у нее есть прямой аналог - *квантовая скобка Пуассона*:

$$\{H,f\}_{\text{кл}} \to \left\{\hat{H}, \hat{F}\right\}_{\text{кв}} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{F}\right],$$

или, вообще,

$$\left\{\hat{G}, \hat{F}\right\}_{\text{кв}} = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{G}, \hat{F}\right].$$

Аналогия простирается достаточно далеко - и там, и тут имеют место свойства:

1. Антисимметрия $\{G,F\} = -\{F,G\}$;
2. Тождество Якоби $\{G,\{F,H\}\} + \{H,\{G,F\}\} + \{F,\{H,G\}\} = 0$;
3. Линейность $\{G,\alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2\} = \alpha_1\{G,F_1\} + \alpha_2\{G,F_2\}$;
4. «Правило Лейбница» $\{GH,F\} = G\{H,F\} + \{G,F\}H$.

Дирак поставил такую задачу. Сопоставить классическим величинам f операторы $\hat{F}$ так, чтобы классическая скобка Пуассона переходила в бинарную комбинацию со всеми формальными свойствами, перечисленными выше. И он показал, что этим условием квантовая скобка Пуассона определяется почти однозначно:

$$\left\{\hat{G},\hat{F}\right\}_{кв} = i\alpha\left[\hat{G},\hat{F}\right],$$

где α - некоторая универсальная постоянная, одинаковая для всех пар наблюдаемых. Осталось положить $\alpha = 1/\hbar$. Собственно говоря, при строгом построении квантовой механики именно здесь впервые и появляется постоянная Планка, и такой способ ее введения может служить просто ее определением.

КАНОНИЧЕСКОЕ КВАНТОВАНИЕ

В классической механике легко получить следующие скобки Пуассона:

$$\{q_i,q_j\} = \{p_i,p_j\} = 0;\ \{q_i,p_j\} = -\delta_{ij}.$$

Постулируем, что для соответствующих им операторов в квантовой механике сохраняются те же соотношения, но с заменой обычных скобок Пуассона квантовыми. Тогда сразу получим

$$\left[\hat{q}_i,\hat{q}_j\right] = \left[\hat{p}_i,\hat{p}_j\right] = 0; \quad \left[\hat{q}_i\hat{p}_j\right] = i\hbar\delta_{ij}\hat{I}.$$

Это и есть каноническое квантование. Самое интересное следующее. Можно показать (теорема фон Неймана), что коммутационными соотношениями операторы $\hat{q}_i$ и $\hat{p}_i$ определяются практически однозначно - с точностью до преобразования унитарной эквивалентности. Значит достаточно предъявить какую-то одну пару ($\hat{q}_i,\hat{p}_i$) - например, шредингеровскую $\hat{X}_i = x_i, \hat{p}_i = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_i}$. А все другие наблюдаемые (кроме спецфческих, типа спина) выражаются в квантовой механике через $\hat{q}_i$ и $\hat{p}_i$ так же, как в классической механике.

ТЕОРЕМА ЭРЕНФЕСТА

Как мы видели, в любой картине, в том числе в шредингеровской, средние значения меняются во времени в соответствии с уравнением

$$\frac{d\langle\hat{F}\rangle(t)}{dt} = \left\langle\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\right\rangle + \frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H},\hat{F}\right]\right\rangle.$$

Применим его к одномерному движению частицы с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{x}),$$

полагая сначала $\hat{F} = \hat{x}$, а затем $\hat{F} = \hat{p}$:

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H},\hat{x}\right]\right\rangle, \quad \frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{H},\hat{p}\right]\right\rangle.$$

Вычисляем коммутаторы:

$$\left[\hat{H},\hat{x}\right] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu},\hat{x}\right] + \left[V(\hat{x}),\hat{x}\right] = \frac{1}{2\mu}\left[\hat{p}^2,\hat{x}\right] = \frac{1}{2\mu}(\hat{p}^2\hat{x} - \hat{x}\hat{p}^2) =$$

$$= \frac{1}{2\mu}\left\{(\hat{p}^2\hat{x} - \hat{p}\hat{x}\hat{p}) - (\hat{x}\hat{p}^2 - \hat{p}\hat{x}\hat{p})\right\} =$$

$$= \frac{1}{2\mu}\left\{\hat{p}\left[\hat{p},\hat{x}\right] - \left[\hat{x},\hat{p}\right]\hat{p}\right\} = \frac{1}{2\mu}\left\{-i\hbar\hat{p} - i\hbar\hat{p}\right\} = -i\hbar\frac{\hat{p}}{\mu};$$

$$\left[\hat{H},\hat{p}\right] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu},\hat{p}\right] + \left[V(x),\hat{p}\right] = \left[V(x),\hat{p}\right]:$$

$[V(\hat{x}),\hat{p}]\psi(x)=V(\hat{x})\hat{p}\,\psi(x)-\hat{p}\,V(\hat{x})\psi(x)=$

$= -V(x)i\hbar \mathrm{d}\,\psi(x)/\mathrm{d}x + i\hbar \mathrm{d}\,\psi(x)/\mathrm{d}(V\psi) =$

$= -i\hbar V\mathrm{d}\,\psi(x)/\mathrm{d}x + i\hbar\, V\mathrm{d}\,\psi(x)/\mathrm{d}x + i\hbar \mathrm{d}\,V/\mathrm{d}x\psi \Rightarrow [V(x),\hat{p}\,] =$

$= i\hbar \mathrm{d}V/\mathrm{d}x.$

Подставляя в уравнения, получим квантовые аналоги уравнений Гамильтона:

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{\mu}, \qquad \frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt} = -\left\langle\frac{d\hat{V}}{dx}\right\rangle.$$

Дифференцируя первое уравнение по времени и подставляя $\frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt}$ из второго, получим квантовый аналог второго закона Ньютона:

$$\mu\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = -\left\langle\frac{d\hat{V}}{d\hat{x}}\right\rangle \equiv \langle\hat{F}\rangle.$$

Итак, средние значения координаты и импульса подчиняются тем же уравнениям, что и в классической механике. Это и есть *теорема Эренфеста*.