

17.5. Получить соотношения, связывающие компоненты тензора электрического квадрупольного момента системы \hat{Q}_{ij} с компонентами неприводимого тензорного оператора квадрупольного момента \hat{Q}_q .

17.6. Заряженная частица со спином $s = \frac{1}{2}$ находится в состоянии $1d_{5/2}$ в осцилляторном потенциале. Вычислить электрический квадрупольный момент Q этой системы. То же для состояния $1d_{3/2}$. Сравнить полученные значения с квадрупольным моментом аналогичной бесспиновой системы в состоянии $1d$.

17.7. Доказать, что в любом состоянии среднее значение любого псевдовекторного оператора совпадает по направлению со средним значением вектора полного момента системы.

17.8. Вычислить средние значения z^2 и p_z^2 в состоянии $2p_{1/2}$, $m_j = \frac{1}{2}$ атома водорода.

17.9. Найти правила отбора для матричных элементов оператора (56.26) между состояниями $|nlm\rangle$ бесспиновой частицы, движущейся в сферически-симметричной потенциальной яме.

17.10. То же для оператора электрического октупольного момента частицы:

$$\hat{Q}_q^{(\text{октуполь})} = er^3 Y_{3q}(\theta, \varphi), \quad q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3.$$

17.11. Вычислить все матричные элементы $\langle 1p, m_1 | \hat{p}_i | 1d, m_2 \rangle$ оператора импульса частицы ($i = x, y, z$) между состояниями $1p$ и $1d$ сферически-симметричного гармонического осциллятора.

ЛЕКЦИЯ 18

§ 57. Симметрия молекул и твердого тела

На практике симметричный и динамический подходы к исследованию квантовых систем применяются в тесной связи между собой, дополняя и усиливая возможности друг друга. Часто оказывается, что и возможности симметричного подхода, и даже сами свойства симметрии квантовых систем проявляются особенно отчетливо лишь после того, как при их описании сделаны какие-то упрощения, приближения, касающиеся динамики происходящих

в них процессов. В данном параграфе мы познакомимся с таким взаимопроникновением симметричного и динамического подходов на примере некоторых простейших задач из физики молекул и твердого тела.

1. Элементарная теория молекулярного иона водорода

Молекулярный ион водорода H_2^+ — это простейшее молекулярное образование. Он состоит из трех частиц — двух протонов и электрона, между которыми действуют кулоновские силы.

Классическая физика не может объяснить, почему при взаимодействии атома водорода со вторым протоном возможно образование связанного состояния трех частиц. Этого нельзя сделать, даже если воспользоваться всеми результатами квантовой теории для изолированного атома. Действительно, пусть атом водорода находится в основном состоянии. Волновая функция электрона, находящегося на $1s$ -орбите в поле протона A , известна:

$$\psi_0(\mathbf{r}_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r_A/a}; \quad (57.1)$$

здесь \mathbf{r}_A — координата электрона относительно протона A . Вычислим потенциал взаимодействия протона B с этим атомом, усреднив энергию взаимодействия между протоном B и электроном по состоянию (57.1):

$$\begin{aligned} V(R) &= \frac{e^2}{R} + \int |\psi_0(\mathbf{r}_A)|^2 \left(-\frac{e^2}{r_B}\right) d\tau = \\ &= \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}\right] = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}; \end{aligned} \quad (57.2)$$

здесь \mathbf{r}_B — координаты электрона относительно протона B ; R — расстояние между протонами. Мы видим, что потенциал соответствует отталкиванию между атомом водорода и вторым протоном на всех расстояниях R : $V(R) > 0$.

Обратимся к последовательной квантовой теории молекулярного иона водорода. Разобьем полный гамильтониан \hat{H} всей системы на ядерную часть, куда включим операторы кинетической энергии протонов и их взаимодействия между собой, и часть,

связанную с движением электрона:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{яд}} + \hat{H}_{\text{эл}}, \quad (57.3)$$

$$\hat{H}_{\text{яд}} = \hat{T}_{\text{яд}} + e^2/R, \quad (57.4)$$

$$\hat{H}_{\text{эл}} = \hat{T}_{\text{эл}} - e^2/r_A - e^2/r_B. \quad (57.5)$$

Задача заключается в том, чтобы решить стационарное уравнение Шредингера с гамильтонианом (57.3) для волновой функции $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, описывающей связанное состояние трех частиц. Сделать это точно невозможно, поскольку ядерные и электронные переменные в гамильтониане \hat{H} не разделяются. Воспользуемся адиабатическим приближением (см. § 47).

В этом приближении волновая функция $\psi^{(\mathbf{R}, \mathbf{r})}$ записывается в виде

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{\text{яд}}(\mathbf{R})\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}), \quad (57.6)$$

где расстояние между ядрами R входит в электронную волновую функцию $\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r})$ как параметр. От этого же параметра зависят гамильтониан $\hat{H}_{\text{эл}} = \hat{H}_{\text{эл}}(R)$ и, соответственно, собственное значение $\varepsilon_{\text{эл}}(R)$ этого гамильтониана:

$$\hat{H}_{\text{эл}}(R)\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{эл}}(R)\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}). \quad (57.7)$$

В свою очередь, полная энергия электрона $\varepsilon_{\text{эл}}(R)$ в поле двух протонов, находящихся на фиксированном расстоянии R друг относительно друга, определяет эффективный гамильтониан ядер

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}} = \hat{H}_{\text{яд}} + \varepsilon_{\text{эл}}(R) \quad (57.8)$$

и, следовательно, волновую функцию движения протонов:

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}}\psi_{\text{яд}}(\mathbf{R}) = E_{\text{яд}}\psi_{\text{яд}}(\mathbf{R}). \quad (57.9)$$

Для дальнейшего удобно перегруппировать слагаемые в (57.8), выделив эффективную потенциальную энергию взаимодействия ядер между собой:

$$U^{\text{эфф}}(R) = \frac{e^2}{R} + \varepsilon_{\text{эл}}(R), \quad (57.10)$$

$$\hat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}} = \hat{T}_{\text{яд}} + U^{\text{эфф}}(R). \quad (57.11)$$

Уравнение (57.9) показывает, что в конечном счете именно свойствами эффективной потенциальной энергии $U^{\text{эфф}}(R)$ определяется, существует в системе с гамильтонианом $\widehat{H}_{\text{яд}}^{\text{эфф}}$ связанное состояние или нет.

Приступим к анализу системы уравнений (57.7), (57.9).

Для приближенного решения уравнения (57.7) можно строить $\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r})$ в виде суперпозиции двух невозмущенных волновых функций изолированного атома

$$\psi_{\text{эл}}(R, \mathbf{r}) = \alpha\psi_0(r_A) + \beta\psi_0(r_B), \quad (57.12)$$

рассматривая коэффициенты α и β как вариационные параметры. Далее вступают в игру соображения симметричного характера:

$$|\alpha|^2 = |\beta|^2, \quad (57.12a)$$

т. е. вероятности найти электрон вблизи центра A или центра B строго равны друг другу, поскольку эти центры одинаковы. Таким образом, мы получаем два решения уравнения (57.7), выражающихся в виде симметричной и антисимметричной комбинаций невозмущенных функций:

$$\psi_{\text{эл}}^{(\pm)}(R, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\psi_0(r_A) \pm \psi_0(r_B)}{\sqrt{1 \pm S(R)}}. \quad (57.13)$$

Фактор $(1 \pm S(R))^{1/2}$ в знаменателе возник в связи с тем, что функции $\psi_0(r_A)$ и $\psi_0(r_B)$ не ортогональны друг другу:

$$\langle \psi_0(r_A) | \psi_0(r_B) \rangle \equiv S(R) = \left[1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] e^{-R/a}. \quad (57.14)$$

Симметричному и антисимметричному решениям $\psi_{\text{эл}}^{(\pm)}(R, \mathbf{r})$ соответствуют свои зависимости энергии электронного уровня от R :

$$\varepsilon_{\text{эл}}^{(\pm)}(R) = \langle \psi_{\text{эл}}^{(\pm)} | \widehat{H}_{\text{эл}}(R) | \psi_{\text{эл}}^{(\pm)} \rangle = \varepsilon_{1s} + \frac{[\Delta V(R) \pm W(R)]}{(1 \pm S)}, \quad (57.15)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta V(R) &= \left\langle \psi_0(r_A) \left| \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) \right| \psi_0(r_A) \right\rangle = & (57.16) \\ &= \left\langle \psi_0(r_B) \left| \left(-\frac{e^2}{r_A} \right) \right| \psi_0(r_B) \right\rangle = -\left(\frac{e^2}{R} \right) \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-2R/a} \right], \\ W(R) &= \left\langle \psi_0(r_A) \left| \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) \right| \psi_0(r_B) \right\rangle = -\left(\frac{e^2}{a} \right) \left(1 + \frac{R}{a} \right) e^{-R/a}. & (57.17) \end{aligned}$$

Величина $\Delta V(R)$ имеет простой физический смысл — это энергия взаимодействия атомного электрона с «чужим» протоном, усредненная по соответствующей «квантовой орбите». Наоборот, величина $W(R)$ не имеет в классической физике никакого смысла. В нашем рассмотрении она появилась в связи с тем, что волновые функции (57.12) передают эффект «обобществления» электрона в молекуле: электрон в равной мере принадлежит обоим протонам. Знаки (\pm) в правой части (57.15) отражают то, что соответствующие амплитуды вероятности по-разному интерферируют между собой в состояниях с симметричной и антисимметричной волновой функцией $\psi_{\text{эл}}$.

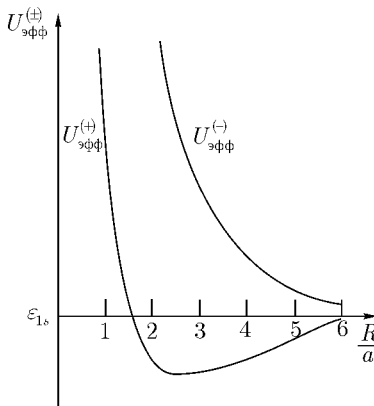


Рис. 13. Зависимость эффективной потенциальной энергии взаимодействия протонов в молекулярном ионе водорода от расстояния между ними

Итак, ход эффективной потенциальной энергии взаимодействия между протонами $U^{\text{эфф}}(R)$ зависит от симметрии электрон-

ной волновой функции:

$$U_{\text{эфф}}^{(\pm)}(R) = \frac{e^2}{R} + \varepsilon_{1s} + \frac{[\Delta V(R) \pm W(R)]}{(1 \pm S)} \quad (57.18)$$

(рис. 13). В состоянии с антисимметричной волновой функцией связанного уровня не существует, в состоянии с симметричной волновой функцией он есть.

2. Расщепление электронного термина в простейших многоатомных молекулах

В предыдущем примере мы видели, что обобществление электрона в молекулярном ионе водорода сопровождается усложнением электронного энергетического спектра: при фиксированном расстоянии между ядрами электронный уровень $1s$ расщепляется на два, соответствующих симметричному и антисимметричному состояниям. Сейчас мы рассмотрим несколько сильно упрощенных примеров других многоатомных молекул. Из них мы увидим, в частности, что характер расщепления электронного уровня (терма), происходящего в результате обобществления электрона в молекуле, отражает симметрию расположения атомов в ней.

Вначале рассмотрим, как расщепляется электронный уровень в гипотетической жесткой трехатомной молекуле, состоящей из одинаковых атомов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Пусть $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ — координаты атомов, \mathbf{r} — координата электрона, а $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — волновая функция некоторого состояния электрона с энергией ε_0 в i -м изолированном атоме. Для простоты будем считать, что соответствующий энергетический уровень не вырожден. Если пренебречь взаимодействием электрона, локализованного вблизи одного из атомов молекулы, с двумя другими атомами, то энергия электрона в молекуле равна ε_0 , причем этот уровень трехкратно вырожден: ему соответствуют состояния $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2), \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3)$. Если же учесть взаимодействие электрона со всеми тремя атомами, то в нулевом приближении волновую функцию электрона в молекуле следует искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (57.19)$$

Для простоты будем считать, что размеры атомов малы по

сравнению с расстояниями между ними в молекуле, и будем пренебрегать перекрытием волновых функций различных атомов:

$$\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle = \delta_{ij}. \quad (57.20)$$

Тогда коэффициенты α_i должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_{i=1}^3 |\alpha_i|^2 = 1. \quad (57.21)$$

Для нахождения их значений подставим (57.19) в стационарное уравнение Шредингера $(\hat{H} - E)\psi = 0$ с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{i=1}^3 \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (57.22)$$

где \hat{T} — оператор кинетической энергии электрона, а $\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона с i -м атомом. Учитывая (57.20), получаем следующую систему линейных однородных уравнений для α_i :

$$(\varepsilon_0 + V - E)\alpha_i = - \sum_{k \neq i} A\alpha_k, \quad (57.23)$$

где через V и A обозначены матричные элементы:

$$V = \langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle, \quad (57.24)$$

$$A = \langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_3) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \rangle. \quad (57.25)$$

Эти матричные элементы аналогичны матричным элементам $\Delta V(R)$ и $W(R)$ в рассмотренной выше задаче о молекулярном ионе водорода.

Корни секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 + V - E & A & A \\ A & \varepsilon_0 + V - E & A \\ A & A & \varepsilon_0 + V - E \end{vmatrix} = 0, \quad (57.26)$$

соответствующего системе уравнений (57.23), дают уровни электрона в молекуле:

$$\begin{aligned} E_1 &= \varepsilon_0 + V + 2A, \\ E_{2,3} &= \varepsilon_0 + V - A; \end{aligned} \quad (57.27)$$

один из них простой, а другой двукратно вырожден. Подставляя (57.27) в (57.23), находим соответствующие наборы коэффициентов $\{\alpha_i\}_1^3$, т. е. волновые функции электрона:

$$\begin{aligned}\psi^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3), \\ \psi^{(2)}(\mathbf{r}) &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3), \\ \psi^{(3)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3).\end{aligned}\tag{57.28}$$

Заметим, что функции $\psi^{(2)}$ и $\psi^{(3)}$, относящиеся к двукратно вырожденному уровню $E_{2,3}$, определены лишь с точностью до циклической перестановки координат атомов $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_3 \rightarrow \mathbf{r}_1$ или $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_3 \rightarrow \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$. Это связано с тем, что гамильтониан (57.22) инвариантен относительно группы таких перестановок, которая изоморфна группе поворотов в плоскости C_3 (см. упр. 18.2).

Далее рассмотрим молекулы, в которых обобществленный электрон принадлежит уже не трем, а четырем атомам. Мы сопоставим здесь два случая: 1) четыре одинаковых атома молекулы находятся в вершинах квадрата, 2) атомы находятся в вершинах тетраэдра. Примем все те допущения и обозначения, которые мы использовали при рассмотрении трехатомной молекулы. Правда, в отличие от треугольника и тетраэдра при рассмотрении «квадратной» молекулы надо ввести два отличных друг от друга недиагональных матричных элемента:

$$A = \langle \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) | (\widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) + \widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_4)) | \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) \rangle,\tag{57.29}$$

$$A' = \langle \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) | (\widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) + \widehat{V}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_4)) | \psi_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_3) \rangle.\tag{57.30}$$

Матричный элемент A «связывает» соседние атомы, а A' — наиболее удаленные друг от друга атомы. Поскольку электронные волновые функции атомов перекрываются тем слабее, чем больше расстояние между ними, следует ожидать, что $|A'| < |A|$.

Матрица гамильтониана, определяющего движение электрона в четырехатомной молекуле, имеет в случае квадрата и в случае

тетраэдра следующий вид:

$$\hat{H}^{(\text{квадрат})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + V & A & A' & A \\ A & \varepsilon_0 + V & A & A' \\ A' & A & \varepsilon_0 + V & A \\ A & A' & A & \varepsilon_0 + V \end{pmatrix}, \quad (57.31)$$

$$\hat{H}^{(\text{тетраэдр})} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + V & A & A & A \\ A & \varepsilon_0 + V & A & A \\ A & A & \varepsilon_0 + V & A \\ A & A & A & \varepsilon_0 + V \end{pmatrix}. \quad (57.32)$$

Диагонализация этих матриц приводит к двум разным картинам расщепления электронного уровня молекулы. Приведем эти результаты, пренебрегая матричным элементом A' по сравнению с A , т. е. в обоих случаях будем учитывать взаимодействие лишь ближайших соседних атомов:

1) квадрат

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \varepsilon_0 + V, \\ E_3 &= \varepsilon_0 + V + 2A, \\ E_4 &= \varepsilon_0 + V - 2A; \end{aligned} \quad (57.33)$$

2) тетраэдр

$$\begin{aligned} E_3 &= \varepsilon_0 + V + 3A, \\ E_{2,3,4} &= \varepsilon_0 + V - A. \end{aligned} \quad (57.34)$$

В обоих случаях обобществление электрона в молекуле сопровождается расщеплением электронного уровня, хотя и не полным: подуровни $E_{1,2}$ в первом случае и $E_{2,3,4}$ во втором остаются вырожденными.

Рассмотренную задачу можно решить быстрее (и при этом гораздо изящнее) с помощью стандартных методов теории групп. В § 54 мы показали, что при теоретико-групповом подходе задача о классификации уровней квантовой системы сводится к нахождению неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана этой системы. В данном случае мы имеем дело с группами симметрии квадрата (группа C_4) и тетраэдра (группа T). Полученные нами «динамическим» путем решения (57.33) и (57.34) как раз соответствуют неприводимым представлениям этих двух групп.

Подчеркнем еще раз, что наше рассмотрение движения электрона в молекуле является крайне упрощенным, схематичным. Мы считаем ядерный «остов» молекулы абсолютно жестким и неподвижным, пренебрегая, таким образом, колебаниями и вращением молекулы. Мы отвлеклись также от того, что симметрия

электронного состояния сказывается на равновесном расположении ядер; на самом деле следовало бы учитывать зависимость параметров модельного гамильтониана (57.31) или (57.32) от энергии электронного состояния. Мы считали движение одного электрона независимым от движения других электронов в молекуле, не учитывали возможного вырождения исходного уровня ε_0 и т. д. Тем не менее проведенное рассмотрение раскрывает идею одного из главных методов изучения структуры молекул: мы видим, что изучение даже только относительного расположения электронных термов молекулы позволяет выяснить характер симметрии ее ядерного остова.

3. Простейшая модель движения электрона в кристалле

Кристаллическое тело обладает особой, трансляционной симметрией. Если в идеальном кристалле отвлечься от поверхностных эффектов, то все его физические свойства изменяются во всех направлениях строго периодически; период изменения определяется постоянной решетки. Так ведет себя, в частности, электронный гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{r})$, описывающий движение электрона при фиксированном положении атомов кристалла:

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3). \quad (57.35)$$

Здесь $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$ – тройка векторов, определяющих элементарную ячейку кристаллической решетки, а n_1, n_2, n_3 – произвольные целые числа. Будем пользоваться обозначением

$$\mathbf{b}_n \equiv n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3. \quad (57.36)$$

Введем оператор трансляции (см. (20.10)) на вектор \mathbf{b}_n :

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} \Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r} + \mathbf{b}_n), \quad (57.37)$$

где $\Phi(\mathbf{r})$ – произвольная функция положения частицы. Примером собственных функций (точнее, обобщенных собственных функций) оператора трансляции являются плоские волны:

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \quad (57.38)$$

при этом каждое собственное значение определяется величиной некоторого вектора \mathbf{k} :

$$\hat{T}_{\mathbf{b}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n}. \quad (57.39)$$

Легко видеть, что собственными функциями оператора $\hat{T}_{\mathbf{b}_n}$ являются также бесконечные линейные комбинации вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n), \quad (57.40)$$

где $\varphi(\mathbf{x})$ — произвольная квадратично интегрируемая функция координат, а суммирование производится по всем узлам, в которых расположены одинаковые атомы решетки. Действительно,

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{b}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{b}_n - \mathbf{x}_n) = \\ &= \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_n)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{b}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (57.41)$$

Из (57.35) следует, что гамильтониан \hat{H} коммутирует с $\hat{T}_{\mathbf{b}_n}$:

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{b}_n}] = 0. \quad (57.42)$$

Это значит, что состояние электрона в кристалле можно характеризовать особой сохраняющейся величиной — собственным значением оператора трансляции (57.39). Мы будем использовать для этого вектор \mathbf{k} и называть его *квазиимпульсом* электрона в кристалле.

Итак, сохранение квазиимпульса электрона есть следствие трансляционной симметрии кристалла. Какие значения может принимать квазиимпульс \mathbf{k} ? Как связаны эти значения с энергией электрона и другими величинами, характеризующими состояние электрона в кристалле? Для ответа на эти вопросы недостаточно «симметричного» подхода, для этого нужна «динамическая» теория. Ниже мы рассмотрим простейшую модель движения электрона в кристалле, близкую по духу к той, которую мы только что использовали при рассмотрении молекул.

Представим себе идеальную бесконечную решетку, составленную из одинаковых жестко закрепленных атомов (ионов), с элементарной ячейкой $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$. Пусть $V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n)$ — потенциальная энергия взаимодействия электрона с ионом, находящимся в узле решетки с координатой \mathbf{x}_n . Волновая функция электрона удовлетворяет уравнению Шредингера $(\hat{H} - E)\psi(\mathbf{r}) = 0$, где гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_n V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \quad (57.43)$$

подобен гамильтониану (57.22) в задаче о молекуле. Пусть ε_0 и ψ_0 — энергия и волновая функция некоторого состояния электрона, взаимодействующего с одним изолированным ионом. Рассмотрим, что происходит с уровнем ε_0 (который для простоты предполагается невырожденным), когда бесконечное множество таких ионов образует кристаллическую решетку.

В нулевом приближении волновая функция электрона в кристалле имеет вид, аналогичный (57.19):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \alpha_n \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n). \quad (57.44)$$

Пренебрежем перекрытием волновых функций электронов, локализованных в разных узлах решетки:

$$\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) | \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n'}) \rangle = 0, \quad (57.45)$$

если $\mathbf{x}_n \neq \mathbf{x}_{n'}$. Тогда бесконечная система уравнений для коэффициентов α_n принимает вид

$$(\varepsilon_0 + V_{nn} - E)\alpha_n = - \sum_{n' \neq n} V_{nn'} \alpha_{n'}, \quad (57.46)$$

где $V_{nn'}$ — матричный элемент взаимодействия электрона, локализованного у n -го атома, с другими атомами кристалла:

$$V_{nn'} \equiv \left\langle \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \left| \sum_{m \neq n} V(\mathbf{r} - \mathbf{x}_m) \right| \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_{n'}) \right\rangle. \quad (57.47)$$

Среди недиагональных матричных элементов (57.47) основными являются те, которые соответствуют ближайшим соседним атомам. Пренебрегая всеми остальными, мы можем значительно упростить систему (57.46). Сделаем это для частного случая кубической решетки:

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_0 + V - E)\alpha_n = \\ & = -A(\alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_1} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_1} + \alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_2} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_2} + \alpha_{\mathbf{x}_n + \mathbf{b}_3} + \alpha_{\mathbf{x}_n - \mathbf{b}_3}). \end{aligned} \quad (57.48)$$

Здесь каждый атом имеет шесть ближайших соседей, находящихся на одинаковых расстояниях от него:

$$|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = |\mathbf{b}_3| = b. \quad (57.49)$$

Через V и A обозначены диагональный и недиагональный матричные элементы взаимодействия:

$$V \equiv V_{nn}, \quad (57.50)$$

$$A \equiv V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_1} = V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_2} = V_{\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_n \pm \mathbf{b}_3}. \quad (57.51)$$

Поскольку оператор $\sum_{m \neq n}$ соответствует силам притяжения между электроном и атомами решетки, матричные элементы V и A имеют отрицательную величину.

Системе уравнений (57.48) удовлетворяет коэффициент $\alpha_{\mathbf{x}_n}$ в виде

$$\alpha_{\mathbf{x}_n} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n}, \quad (57.52)$$

где \mathbf{k} — произвольный вектор. Таким образом, волновая функция (57.44), описывающая стационарное состояние электрона в кристалле и полученная непосредственным решением уравнения Шредингера, действительно задается значением вектора квазиимпульса электрона \mathbf{k} :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_n} \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{x}_n) \equiv \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (57.53)$$

Подставляя (57.52) в (57.48), получаем связь между величиной энергии электрона в кристалле E и его квазиимпульсом \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} E \equiv E(\mathbf{k}) &= \varepsilon_0 + V + 2A(\cos \mathbf{k}\mathbf{b}_1 + \cos \mathbf{k}\mathbf{b}_2 + \cos \mathbf{k}\mathbf{b}_3) = \\ &= \varepsilon_0 + V + 2A(\cos k_x b + \cos k_y b + \cos k_z b). \end{aligned} \quad (57.54)$$

Соотношение (57.54) показывает, что уровень ε_0 , который в пренебрежении взаимодействием $V_{nn'}$ имеет бесконечную кратность вырождения, при учете этого взаимодействия превращается в непрерывную полосу

$$\varepsilon_0 + V - 6|A| \leq E \leq \varepsilon_0 + V + 6|A|. \quad (57.55)$$

До сих пор мы рассматривали бесконечный кристалл. В действительности количество атомов в любом реальном кристалле хотя и очень велико, но конечно. Это число определяет кратность вырождения уровня ε_0 в пренебрежении взаимодействием $V_{nn'}$. В соответствии с этим энергетический спектр электрона в кристалле конечных размеров не является непрерывным, а представляет собой набор огромного числа дискретных уровней. Однако эти уровни расположены столь близко друг к другу, что проявляются как непрерывная полоса.

Энергетические полосы, в которые превращаются дискретные уровни отдельных атомов, образующих кристалл, часто называют *энергетическими зонами*. Используется и более широкое понятие *зоны*, которое включает в себя не только разрешенную область энергии электрона, но и ту минимальную область значений квазиимпульса, которая соответствует этой энергетической области. В нашем примере кристалла с кубической решеткой минимальная область значений квазиимпульса определяется неравенствами

$$0 \leq k_x, k_y, k_z \leq \pi/b. \quad (57.56)$$

§ 58. Обращение времени

Уравнения классической механики не меняются при «обращении времени», т. е. замене $t \rightarrow -t$; это связано с тем, что функция Гамильтона макроскопической механической системы инвариантна относительно такой замены. В классической электродинамике понятие обращения времени также играет важную роль, но здесь условия обратимости движения сложнее, чем в механике: как известно, инвариантность уравнений движения при обращении времени имеет здесь место только в том случае, если это преобразование сопровождается изменением направления магнитного поля.

В данном разделе мы рассмотрим вопрос об обращении времени в квантовой механике. Точнее, это будет лишь начало его рассмотрения, поскольку большая работа, относящаяся к этому вопросу, еще предстоит нам во второй части книги, при исследовании связи между прямыми и обратными процессами столкновений.

Мы будем исходить из того, что гамильтониан нерелятивистской квантовой системы, если только она не помещена в магнитное поле, инвариантен относительно замены «прошлого» на «будущее»: $t \rightarrow -t$ (в этом особом случае будем учитывать, что гамильтонианы исходной и «обращенной во времени» систем отличаются друг от друга направлением магнитного поля). Очевидно, инвариантность относительно обращения времени есть особое свойство симметрии гамильтониана. Посмотрим, к каким физическим следствиям это приводит.

Начнем с выяснения того, как выглядит оператор обращения времени для волновой функции. На первый взгляд может показаться, что для этого достаточно в самой волновой функции сделать замену $t \rightarrow -t$. Пусть $\psi(\xi, t)$ удовлетворяет уравнению

Шредингера с гамильтонианом \hat{H} :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi, t). \quad (58.1)$$

Учитывая, что \hat{H} — инвариант относительно замены $t \rightarrow -t$, получим отсюда, что функция $\psi(\xi, -t)$ удовлетворяет уравнению

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(\xi, -t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\xi, -t), \quad (58.2)$$

которое не совпадает с уравнением Шредингера. Согласно основным постулатам квантовой механики это значит, что функция $\psi(\xi, -t)$ не описывает, вообще говоря, состояния той же физической системы, которой соответствует волновая функция $\psi(\xi, t)$. Легко видеть, однако, что если $\hat{H} = \hat{H}^*$, то уравнению Шредингера удовлетворяет функция, получаемая из $\psi(\xi, -t)$ путем ее комплексного сопряжения:

$$\psi_{\text{обр}}(\xi, t) \equiv \psi^*(\xi, -t). \quad (58.3)$$

Действительно, производя комплексное сопряжение обеих частей уравнения (58.2), получаем

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\text{обр}}(\xi, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_{\text{обр}}(\xi, t). \quad (58.4)$$

Сравним при $t = 0$ физические характеристики двух состояний физической системы, описываемых волновыми функциями $\psi(\xi, t = 0)$ и $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$. Найдем для этого среднее значение физической величины F в состоянии $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$:

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\text{обр}} &= \langle \psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0) | \hat{F} | \psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0) \rangle = \\ &= \langle \psi^*(\xi, t = 0) | \hat{F} | \psi^*(\xi, t = 0) \rangle = \\ &= \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}^* | \psi(\xi, t = 0) \rangle^* = \\ &= \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}^* | \psi(\xi, t = 0) \rangle \end{aligned} \quad (58.5)$$

(последнее равенство мы записали, исходя из свойства эрмитовости оператора физической величины \hat{F}). В x -представлении выражение для оператора координаты \hat{x}_i вещественно, тогда как выражения для операторов импульса \hat{p}_i и момента импульса \hat{l}_i чисто

мнимы. Поэтому по формуле (58.5) получаем

$$\begin{aligned}\bar{x}_i|_{\text{обр}} &= \bar{x}_i, \\ \bar{p}_i|_{\text{обр}} &= -\bar{p}_i, \\ \bar{l}_i|_{\text{обр}} &= -\bar{l}_i,\end{aligned}\tag{58.6}$$

где слева приведены средние значения в состоянии $\psi_{\text{обр}}(t)$, а справа — в состоянии $\psi(t)$ (все при $t = 0$). Отсюда видно, что физические характеристики состояний $\psi(\xi, t = 0)$ и $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$, получаемых одно из другого обращением времени, связаны между собой так же, как соответствующие характеристики классической частицы: координата, кинетическая энергия, полная энергия частицы инвариантны относительно обращения времени; импульс, момент импульса изменяют при обращении времени свой знак. Заметим, что при использовании p -представления соотношение (58.3) не дает такой же результат; это связано с тем, что сама переменная волновой функции ξ (импульс частицы) в этом случае меняет знак при замене $t \rightarrow -t$.

Соотношение (58.5) можно рассматривать как определение нового оператора $\hat{F}_{\text{обр}}$, который в обкладках волновой функции исходного состояния $\psi(\xi, t = 0)$ дает среднее значение $\bar{F}_{\text{обр}}$ в состоянии $\psi_{\text{обр}}(\xi, t = 0)$:

$$\bar{F}_{\text{обр}} = \langle \psi(\xi, t = 0) | \hat{F}_{\text{обр}} | \psi(\xi, t = 0) \rangle.\tag{58.7}$$

Согласно (58.5) мы нашли $\hat{F}_{\text{обр}}$ в виде

$$\hat{F}_{\text{обр}} = \hat{K}_0 \hat{F} \hat{K}_0^{-1},\tag{58.8}$$

где символом \hat{K}_0 мы обозначили оператор комплексного сопряжения. Легко видеть, однако, что соотношения (58.6) допускают гораздо более широкий класс преобразований

$$\hat{F}_{\text{обр}} = \hat{K} \hat{F} \hat{K}^{-1},\tag{58.9}$$

где оператор \hat{K} отличается от оператора комплексного сопряжения на произвольный унитарный оператор \widehat{W} , коммутирующий с операторами координат и импульса:

$$\hat{K} = \widehat{W} \hat{K}_0,\tag{58.10}$$

$$\widehat{W} \widehat{W}^+ = \widehat{W}^+ \widehat{W} = \hat{I},\tag{58.11}$$

$$[\widehat{W}, \hat{x}_i] = 0, \quad [\widehat{W}, \hat{p}_i] = 0.\tag{58.12}$$

Очевидно, что вместе с (58.9) мы можем расширить и класс преобразований (58.3):

$$\psi_{\text{обр}}(\xi, t) = \widehat{K}\psi(-t) = \widehat{W}\widehat{K}_0\psi(-t). \quad (58.13)$$

Существуют ли какие-нибудь ограничения на выбор оператора \widehat{W} ? Из (58.12) видно, что \widehat{W} не может содержать ни оператора координаты, ни оператора импульса. Значит, при описании бесспиновой частицы \widehat{W} может быть лишь числом, а следовательно, оператор обращения времени \widehat{K} совпадает с оператором комплексного сопряжения:

$$\widehat{K} = \widehat{K}_0. \quad (58.14)$$

Если же частица обладает спином s , то \widehat{W} можно выразить через спиновый оператор. Правда, в этом случае мы должны предъявить дополнительное требование к преобразованию (58.9), аналогичное требованию (58.6):

$$\bar{s}_i|_{\text{обр}} = -\bar{s}_i. \quad (58.15)$$

Согласно (58.9) и (58.10) этому требованию соответствует операторное соотношение

$$\widehat{W}\widehat{s}_i^*\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_i. \quad (58.16)$$

Вспомним, что в представлении, где оператор \widehat{s}_z диагонален, операторы \widehat{s}_x и \widehat{s}_z изображаются чисто вещественными, а оператор \widehat{s}_y — чисто мнимой матрицами (см. (38.8)–(38.10)). Поэтому (58.16) можно переписать в виде

$$\widehat{W}\widehat{s}_x\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_x, \quad \widehat{W}\widehat{s}_y\widehat{W}^+ = \widehat{s}_y\widehat{W}\widehat{s}_z\widehat{W}^+ = -\widehat{s}_z. \quad (58.17)$$

Отсюда видно, что унитарное преобразование \widehat{W} изменяет знаки проекций спина на оси x и z , не затрагивая проекцию спина на ось y . Ясно, что это есть преобразование поворота в спиновом пространстве вокруг оси y на угол π :

$$\widehat{W} = \widehat{R}(y, \pi) = \exp(i\pi\widehat{s}_y) \quad (58.18)$$

(см. (53.20)).

Для частицы со спином $\frac{1}{2}$ отсюда получаем

$$\widehat{W} = \widehat{R}(y, \pi) = i\widehat{\sigma}_y, \quad (58.19)$$

где $\hat{\sigma}_y$ — матрица Паули; здесь мы воспользовались соотношением

$$e^{i\alpha\hat{\sigma}_y} = \hat{I} \cos \alpha + i\hat{\sigma}_y \sin \alpha \quad (58.20)$$

(упр. 10.7). Таким образом, для частицы со спином $\frac{1}{2}$ оператор \hat{K} имеет вид

$$\hat{K} = i\hat{\sigma}_y \hat{K}_0. \quad (58.21)$$

Итак, оператор обращения времени \hat{K} не имеет в квантовой механике универсального вида, а в зависимости от того, к какой физической системе он применяется, описывается тем или иным выражением.

Применим полученные общие результаты к рассмотрению одноэлектронного атома, находящегося во внешнем электромагнитном поле (без учета спина электрона).

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}), \quad (58.22)$$

где \mathbf{A} и φ — векторный и скалярный потенциалы поля. Для гамильтониана, обращенного во времени, согласно (58.9) и (58.14) получаем

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{обр}} \hat{K}_0 \hat{H} \hat{K}_0^{-1} &= \frac{1}{2\mu} \left(-\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{1}{2\mu} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (58.23)$$

Этот оператор отличается от оператора (58.22) направлением вектора \mathbf{A} , т. е. направлением магнитного поля.

В заключение познакомимся с теоремой Крамерса, указывающей на интересные физические свойства стационарных состояний некоторых систем, «симметричное» происхождение которых связано с обращением времени.

Пусть n -электронный атом находится в произвольном постоянном электрическом поле. Поле не предполагается однородным или имеющим какую-либо другую пространственную симметрию. Движение в такой системе обратимо ($\mathbf{A} = 0$, $\hat{H}_{\text{обр}} = \hat{H}$), а оператор обращения времени \hat{K} может быть записан в виде

$$\hat{K} = i^n \hat{\sigma}_{1y} \hat{\sigma}_{2y} \dots \hat{\sigma}_{ny} \hat{K}_0, \quad (58.24)$$

где $\hat{\sigma}_{1y}, \hat{\sigma}_{2y}, \dots$ — операторы Паули для отдельных электронов.

Пусть $\psi(\xi)$ — волновая функция произвольного стационарного состояния атома в заданном электрическом поле:

$$\hat{H}\psi(\xi) = E\psi(\xi). \quad (58.25)$$

Инвариантность гамильтониана рассматриваемой системы относительно обращения времени $\hat{H}_{\text{обр}} = \hat{K}\hat{H}K^{-1} = \hat{H}$ означает, что операторы \hat{H} и \hat{K} коммутируют между собой. Подействуем на обе части уравнения (58.25) оператором \hat{K} и, используя коммутативность операторов \hat{H} и \hat{K} , получим

$$\hat{H}(\hat{K}\psi) = E(\hat{K}\psi). \quad (58.26)$$

Таким образом, состояние $\hat{K}\psi \equiv \psi'$ принадлежит тому же энергетическому уровню, что и ψ . Покажем, что если атом имеет нечетное число электронов, то состояние ψ' ортогонально состоянию ψ вне зависимости от того, какой уровень рассматривается и каков внутренний гамильтониан атома. Действительно,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi' \rangle &= \langle \psi | \hat{K}\psi \rangle = \langle \widehat{W}\psi | \widehat{W}\hat{K}\psi \rangle = \\ &= \langle \hat{K}_0\widehat{W}\psi | \hat{K}_0\widehat{W}\hat{K}\psi \rangle^* = \\ &= \langle \hat{K}_0\widehat{W}\hat{K}\psi | \hat{K}_0\widehat{W}\psi \rangle = \langle \hat{K}^2\psi | \hat{K}\psi \rangle = \langle \hat{K}^2\psi | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (58.27)$$

Учитывая, далее, что согласно (58.24)

$$\hat{K}^2 = (-1)^n \hat{I}, \quad (58.28)$$

из (58.27) получаем

$$\langle \psi | \psi' \rangle = (-1)^n \langle \psi | \psi' \rangle. \quad (58.29)$$

При нечетном n это означает, что

$$\langle \psi | \psi' \rangle = 0,$$

что и требовалось доказать. Таким образом, если энергетическому уровню E принадлежит волновая функция $\psi(\xi)$, то всегда можно найти еще одну, ортогональную ей и принадлежащую тому же уровню волновую функцию ψ' , которая получается из ψ с помощью оператора обращения времени. Это и есть теорема Крамерса.

Итак, любой энергетический уровень атома с нечетным числом электронов, находящегося в произвольном постоянном электрическом поле, вырожден. Кратность вырождения равна четному числу.

Упражнения к лекции 18

18.1. Вычислить интегралы (57.14), (57.16) и (57.17), используя эллиптические координаты

$$\mu = (r_A + r_B)/R, \quad \nu = (r_A - r_B)/R, \quad \varphi,$$

где φ — угол поворота вокруг прямой, соединяющей ядра.

18.2. Показать, что волновая функция $\psi^{(1)}$ (57.28) может служить базисом одномерного неприводимого представления, а волновые функции $\psi^{(2)}$ и $\psi^{(3)}$ — базисом двумерного неприводимого представления группы симметрии гамильтониана (57.22). Найти матрицы неприводимого представления, соответствующего уровню $E_{2,3}$.

18.3. Как изменится картина расположения электронных уровней в «квадратной» молекуле (соотношение (57.33)), если учесть взаимодействие атомов, находящихся на одной диагонали (матричный элемент A')? Воспользоваться теорией возмущений. Прокомментировать результат, опираясь на «симметричные» соображения.

18.4. Найти энергии стационарных состояний молекулы, состоящей из шести одинаковых атомов, расположенных в вершинах правильного шестиугольника. Считать, что обобществленный электрон может перескакивать со «своего» атома только к ближайшему соседнему атому.

18.5. Найти волновую функцию $\psi_{\text{обр}}$, соответствующую волновой функции (16.7), описывающей свободное движение частицы с определенным значением импульса. Сравнить физические характеристики состояний, описываемых этими двумя волновыми функциями, при $t = 0$ и при произвольном t .

18.6. То же, отправляясь от волновой функции (16.15), описывающей свободное движение волнового пакета.

18.7. Найти волновую функцию $\psi_{\text{обр}}$, соответствующую волновой функции, описывающей стационарное движение бесспиновой частицы в сферически-симметричном поле (воспользоваться соотношением (Д7.12)).

18.8. То же для частицы со спином (см. (41.31)).