ЛЕКЦИЯ 10. 20.04.2001

ДВИЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ (продолжение)

На прошлой лекции мы рассматривали поведение атома водорода в однородном магнитном поле. Выяснилось, что в том случае, когда магнитная энергия сравнима с энергией тонкого расщепления, поправки к уровням энергии, вообще говоря, нелинейно зависят напряженности магнитного поля. Этот факт мы связали со свойствами оператора магнитного момента электрона.

Имеет смысл подробнее обсудить смысл соотвествующих понятий.

ПАРАМАГНЕТИЗМ И ДИАМАГНЕТИЗМ АТОМОВ

Начнем с определения магнитного момента. Самое общее определение таково: если гамильтониан системы зависит от напряженности магнитного поля $\vec{H}$, то ее магнитный момент равен

$$\vec{M} \quad = \quad -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{H}}.$$

Соответсвующие выражения могут отличаться от нуля и при равном нулю магнитном поле. Тогда говорят о **постоянном магнитном моменте системы**. В этом случае поправки к энергии в слабом магнитном поле равны

$$\Delta E \quad = \quad -\vec{H}\vec{M}.$$

Линейную зависимость поправок к энергии от напряженности магнитного поля можно приравнять по смыслу к определению постоянного магнитного момента.

Если пренебречь тонкой структурой уровней, то гамильтониан атома водорода во внешнем магнитном поле равен

$$\mathcal{H} \quad = \quad \frac{1}{2m}\Big(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\Big)^2 \quad + \quad V(r) \quad + \quad 2\mu_B \vec{s}\vec{H}.$$

Считая поле однородным, представим векторный потенциал в форме

$$\vec{A} \quad = \quad \frac{1}{2}\Big(\vec{H} \times \vec{r}\Big).$$

Оператор магнитного момента атома в этом случае состоит из двух слагаемых

$$\vec{M} \quad = \quad -\mu_B(\vec{l} + 2\vec{s}) \quad - \quad \frac{e^2}{4mc}(\vec{H}\vec{r}^2 - \vec{r}(\vec{r}\vec{H})) \quad = \quad \vec{M}_1 + \vec{M}_2,$$

причем второе в слабом магнитном поле можно считать много меньше первого. Чтобы показать это, определим сначала понятие слабого магнитного поля. Поле можно считать слабым, если магнитное расщепление уровней энергии, т.е. величина порядка

$$\Delta E_m \quad \sim \quad \mu_B H,$$

где H – абсолютное значение напряженности поля, много меньше расстояния между невозмущенными уровнями энергии атома водорода в нерелятивистском приближении:

$$\Delta E_0 \quad \sim \quad \frac{e^2}{r_0}, \qquad r_0 \quad \sim \quad \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Это означает, что слабыми можно считать поля, напряженность которых удовлетворяет неравенству

$$H \quad << \quad \frac{1}{\alpha}\frac{e}{{r_0}^2}, \qquad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137}.$$

Если напряженность поля удовлетворяет приведенному неравенству, то

$$\frac{e^2}{4mc}(\vec{H}\vec{r}^2 - \vec{r}(\vec{r}\vec{H})) \quad \sim \quad \frac{e^2 {r_0}^2 H}{mc} \quad << \quad \frac{e\hbar}{mc}.$$

Направим ось Oz вдоль магнитного поля. Среднее значение момента $\vec{M}_1$ в состояниях с определеным полным моментом количества движения $\vec{J}$, т.е. с квантовыми числами j, m равно

$$\langle \vec{M}_1 \rangle \quad = \quad -\frac{e\hbar}{2mc} m \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)}.$$

Меньшая средняя энергия будет соответствовать положительным значениям m, поэтому средний магнитный момент будет направлен вдоль магнитного поля. Это – случай **парамагнетизма**. Таким образом, в слабых магнитных полях **одноэлектронные атомы парамагнитны**. С магнитным моментом $\vec{M}_2$ связан **диамагнетизм**, причем в слабых полях этот эффект незначителен. Однако, во многоэлектронных атомах среднее значение момента $\vec{M}_1$ может оказаться равным нулю. Тогда атом будет диамагнитным. Классический пример – **диамагнетизм гелия**.

ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА С ОДНОЙ СТЕПЕНЬЮ СВОБОДЫ

Приведем ряд основных свойств одномерного уравнения Шредингера

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

1. Вронскиниан двух решений уравнения Шредингера – величина постоянная. Если $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$ – решения уравнения Шредингера,

$$W(\psi_1, \psi_2)(x) \quad = \quad \psi_1(x)\psi_2^{'}(x) \quad = \quad \psi^{'}1(x)\psi_2(x),$$

вронскиниан этих решений, то прямым вычислением можно показать, что

$$\frac{dW(\psi_1, \psi_2)(x)}{dx} \quad = \quad 0.$$

2. Если вронскиниан двух решений не равен нулю, то эти решения называют **линейно независимыми**.

3. Любое решение уравнения Шредингера $\psi(x)$, удовлетворяющее в точке $x = a$ условиям

$$\psi(a) \quad = \quad \psi_0, \qquad \psi^{'}(a) \quad = \quad \psi^{'}_0,$$

можно представить как суперпозицию линейно независимых решений $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$. Функция

$$\psi(x) \quad = \quad c_1\psi_1(x) \quad + \quad c_2\psi_2(x)$$

представляет собой решение уравнения Шредингера. Уравнения

$$c_1\psi_1(a) \quad + \quad c_2\psi_2(a) \quad = \quad \psi_0,$$

$$c_1\psi^{'}_1(a) \quad + \quad c_2\psi^{'}_2(a) \quad = \quad \psi^{'}_0,$$

определяющие коэффициенты c_1, c_2 имеет единственное решение.

4. Уровни энергии возникают при решении следующей задачи: **найти квадратично интегрируемое решение уравнения Шредингера**.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx \quad < \quad \infty.$$

Искомую функцию можно найти следующим образом.
a) Найдем функцию $\psi_1(x)$ – решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее условию

$$\lim_{x\to-\infty} \psi_1(x) \quad = \quad 0;$$

b) Найдем $\psi_2(x)$ – решение уравнения Шредингера, удовлетворяющее условию

$$\lim_{x\to\infty} \psi_2(x) \quad = \quad 0;$$

c) Вычислим W – вронскиниан функций ψ_1 и ψ_2. Это – аналитическая функция энергии $W(E)$.
d) Число E_0 – решение уравнения

$$W(E) \quad = \quad 0$$

определяет квадратично интегрируемую функцию

$$\psi(x, E_0) \quad = \quad c_1\psi_1(x, E_0) \quad = \quad c_2\psi_2(x, E_0). \qquad \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, E_0)|^2 dx \quad < \quad \infty.$$

5. Каждому корню функции $W(E)$ с точностью до постоянного множителя соответствует только одна квадратично интегрируемая функция $\psi(x)$. Иначе говоря, **точное значение энергии частицы с одной степенью свободы вполне определяет ее состояние**.

6. Число нулей аналитической функции счетно. Поэтому число уровней энергии частицы с одной степенью свободы можно пересчитать.

7. Если существуют пределы

$$\lim_{x\to-\infty} V(x) \quad = \quad V_-, \qquad \lim_{x\to\infty} V(x) \quad = \quad V_+,$$

то возможные уровни энергии лежат в интервале

$$V_- \quad \leq \quad E_0, E_1, ... \quad \leq \quad V_+.$$

8. Если энергия E не принадлежит дискретному спектру, то существует два линейно независимых решения уравнения Шредингера. Дополнительное квантовое число, с помощью которого выделяет чистое состояние можно сформулировать в терминах плотности тока. Удобно начать с трех степеней свободы. Оператор плотности тока частицы в точке $\vec{r}$ задается равенством

$$\vec{j}(\vec{r}) \quad = \quad \frac{1}{2m}\{\vec{p}\delta(\vec{r}-\hat{\vec{r}}) \quad + \quad \delta(\vec{r}-\hat{\vec{r}})\vec{p})\}.$$

Среднее значение значение плотности тока в состоянии Ψ равно

$$\langle\Psi|\vec{j}(\vec{r})|\Psi\rangle \quad = \quad \int d\vec{r'}\,\Psi^*(\vec{r'})(\vec{j}(\vec{r}))\Psi(\vec{r'}) \quad =$$

$$\frac{i\hbar}{2m}(\Psi(\vec{r})grad\Psi^*(\vec{r}) \quad - \quad \Psi^*(\vec{r})grad\Psi(\vec{r})).$$

В случае одной степени свободы среднее значение плотности тока сводится к вронскиниану

$$j \quad = \quad \frac{i\hbar}{2m}W(\Psi, \Psi^*).$$

Это – постоянная величина – квантовое число, с помощью которого можно выделить чистые состояния с определенной энергией.

ЭЛЕКТРОН В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Условие **7.** заведомо не выполняется в случае периодических потенциалов, обладающих свойством

$$V(x+an) \quad = \quad V(x), \quad n=0, \quad \pm1, \quad \pm2, ...$$

У частицы, движущейся в таких потенциалах, не существует дискретных уровней энергии. Однако, в этом случае существуют так называемые **энергетические зоны**. Попробуем разобраться в происхождении и свойствах этих зон.

Пусть $u_1(x)$ и $u_2(x)$ – линейно независимые решения уравнения Шредингера. В силу периодичности потенциала функции $u_1(x+a)$ и $u_2(x+a)$ – также линейно независимые решения, причем их можно представить как линейные суперпозиции

$$u_1(x+a) = C_{11}u_1(x) + C_{12}u_2(x),$$

$$u_2(x+a) = C_{21}u_1(x) + C_{22}u_2(x).$$

Если матрицу $\hat{C}$ можно привести к диагональной форме, то можно и построить функции $\psi(x)$ со свойством

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x).$$

Числа λ – это корни уравнения

$$det(\hat{C} - \lambda\hat{E}) = 0.$$

Если λ_1 и λ_2 – корни векового уравнения, то существуют такие функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$, что

$$\psi_1(x+a) = \lambda_1\psi_1(x),$$

$$\psi_2(x+a) = \lambda_2\psi_1(x).$$

Эти функции можно нормировать так, чтобы их вронскиниан был равен

$$W(\psi_1, \psi_2) = \lambda_1\lambda_2.$$

С другой стороны, смещая аргументы функций на na, получим, что этот вронскиниан должен быть равен $(\lambda_1\lambda_2)^n$. Это означает, что произведение корней должно быть равно единице:

$$\lambda_1\lambda_2 = 1.$$

Кроме того, поскольку

$$|\psi(x+na)| = |\lambda|^n|\psi(x)|,$$

то если $|\lambda| \neq 1$, функция $\psi(x)$ неограниченно убывает или возрастает при неограниченом возрастании модуля аргумента. Таким образом собственные числа матрицы $\hat{C}$ должны иметь вид

$$\lambda_1 = e^{iKa}, \qquad \lambda_2 = e^{-iKa},$$

причем значения числа K можно ограничить неравенствами

$$-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}.$$

Если представить $\psi(x)$ в форме

$$\psi(x) = e^{iKx}u_K(x),$$

то соотношение $\psi(x+an) = e^{inKa}\psi(x)$ примет вид

$$\psi(x+an) = e^{iK(x+an)}u_K(x+an) = e^{iKan}e^{iKx}u_K(x).$$

Это означает, что $u_K(x)$ – периодическая функция:

$$u_K(x+an) = u_K(x).$$

Результаты несколько длительных выкладок можно сформулировать как теорему (теорема Блоха): **уравнение Шредингера с периодическим потенциалом,**

$$V(x) = V(x+an)$$

допускает решение вида

$$\psi(x) = e^{iKx}u_K(x),$$

где $u_K(x)$ – периодическая функция,

$$u_K(x+an) = u_K(x).$$

Условие периодичности до некоторой степени заменяет условие квадратичной интегрируемости, приводя к появлению энергетических зон.

КУСОЧНО ПОСТОЯННЫЙ ПЕРИДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим потенциал, построенный из основного блока

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & -b < x < 0 \\ 0, & 0 < x < a \end{cases}$$

распространенного периодически в обе стороны действительной оси. Пусть энергия E лежит в интервале

$$0 < E \quad V_0.$$

Примем обозначения

$$\lambda = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)},$$

$$\kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

$$c = a + b.$$

Решение уравнения Шредингера в области $(-b < x < a + b)$ имеет вид

$$\psi(x) = \gamma e^{\lambda x} + \delta e^{-\lambda x}, \qquad -b < x < 0,$$

$$\psi(x) = \alpha e^{i\kappa x} + \beta e^{-i\kappa x}, \qquad 0 < x < a,$$
$$\psi(x) = \gamma^{'} e^{\lambda(x-c)} + \delta^{'} e^{-\lambda(x-c)}, \qquad a < x < a+b.$$

Если мы хотим удовлетворить условиям теоремы Блоха, следует принять

$$\gamma^{'} = \gamma e^{iKc}, \qquad \delta^{'} = \delta e^{iKc}.$$

Приравняв в точках 0 и a соответствующие функции и их производные, получим условие существования решения, выраженное в форме дисперсионного соотношения

$$ch(\lambda b)cos(\kappa a) + \frac{\lambda^2 - \kappa^2}{2\kappa\lambda} sh(\lambda b)sin(\kappa a) = cos(Kc).$$

Правая часть этого равенства зависит от энергии E, причем абсолютное значение соответствующего значения, вообще говоря, произвольно, а левая часть ограничена по модулю единицей. Решая неравенство относительно энергии, получают разрешенные области изменения энергии. Иначе говоря, мы имеем дело с дисперсионным соотношением. Чтобы упростить анализ дисперсионного соотношения, рассмотрим предельный случай неограниченно высоко и бесконечно узкого потенциального барьера:

$$b \to 0, \qquad V_0 \to \infty, \qquad V_0 b = const.$$

В результате предельного перехода получится параметр P:

$$\frac{mV_0 ab}{\hbar^2} = \frac{1}{2}\lambda^2 ab = P,$$

а дисперсионное соотношение примет вид

$$P\frac{sin(\kappa a)}{\kappa a} + cos(\kappa a) = cos(Ka).$$

Если определить угол ϕ:

$$\frac{P}{\kappa a} = tg\phi,$$

то получится уравнение

$$cos(\kappa a - \phi) = cos Ka cos\phi.$$

Если

$$\kappa a = \pi n,$$

или

$$\kappa a = \pi n + 2\phi,$$

то

$$cos(\kappa a - \phi) = (-1)^n cos\phi.$$

Если значения κa лежат в промежутках между указанными значениями, то дисперсионное соотношение не удовлетворяется. Таким образом отрезки

$$\pi n \quad \leq \quad \kappa a \quad \leq \pi n \quad + \quad 2\phi$$

определяют полосы запрещенных энергий

$$E \quad = \quad \frac{\hbar^2}{2ma^2}(\kappa a)^2,$$

т.е. энергий, при которых уравнение Шредингера не имеет решений выбранного типа. Нетрудно понять причину появления полосы запрещенных энергий. Условие

$$\kappa a \quad = \quad \pi n$$

представляет собой известное из оптики условие для отражения волны с волновым числом κ от решетки. Если это условие выполнено, то поток электронов вдоль решетки прерывается.

При достаточно больших n ширина запрещенной зоны – величина порядка

$$\Delta_n \quad \sim \quad \frac{P}{\pi n}.$$

Чем больше энергия электрона, тем меньше ширина запрещенной зоны, т.е. влияние решетки. Ширина запрещенной зоны возрастает при увеличении значения P. В пределе $P \to \infty$ ширина зоны становится сколь угодно большой. Это соответсвует существованию уровня энергии в потенциальной яме ширины a с бесконечно высокими стенками.

Внутри каждой полосы энергии $cosKa$ пробегает все значения между -1 и 1. Число K – **приведенное волновое число** – изменяется в первой, третьей, ... (т.е. в нечетных) полосах энергии в пределах от 0 до $\frac{\pi}{a}$, в нечетных – наоборот от $\frac{\pi}{2}$ до 0. Волновому числу $-K$ соответсвует такая же энергия, как и K. В точке $K = 0$ кривые энергии имеют, поочередно минимум и максимум.