

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

О. Н. Каныгина, Е. В. Сальникова, С. А. Пешков

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 Химия и 03.00.00 Физика и астрономия

Оренбург
2020

УДК 544.5(075.8)

ББК 24.5я73

К 19

Рецензент – доцент, кандидат физико-математических наук
А. Г. Четверикова.

Каныгина, О. Н.

К 19 Математическая и квантовая химия в низкоразмерных структурах [Электронный ресурс] : учебное пособие для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 Химия и 03.00.00 Физика и астрономия / О. Н. Каныгина, Е. В. Сальникова, С. А. Пешков; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования «Оренбург. гос. ун-т». - Оренбург : ОГУ. - 2020. - 104 с. - Загл. с тит. экрана.
ISBN 978-5-7410-2492-8

Учебное пособие «Математическая и квантовая химия в низкоразмерных структурах» представляет собой систематизированное и доступное изложение квантовой химии, содержащее основы квантовой механики, и примеры ее приложения в создании современных низкоразмерных структур. В учебном пособии затрагиваются вопросы особенности плотности распределения, энергетических состояний электронов и условий возникновения квантовых явлений в квантовых точках, нитях, пленках и ямах.

Учебное пособие предназначено для теоретической подготовки и организации самостоятельной работы студентов, обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящим в состав укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 Химия и 03.00.00 Физика и астрономия.

УДК 544.5(075.8)

ББК 24.5я73

© Каныгина О. Н.,
Сальникова Е. В.,
Пешков С. А., 2020

© ОГУ, 2020

ISBN 978-5-7410-2492-8

Содержание

Введение	4
1 Математические основы квантовой химии	10
1.1 Операторы. Свойства операторов	11
1.2 Свойства собственных значений и собственных функций операторов	16
1.3 Представление операторов в матричной форме	24
1.4 Примеры решения типичных задач.....	31
2 Уравнение Шрёдингера	36
2.1 Уравнение Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов ..	40
2.2 Примеры решения уравнения Шредингера	43
3 Квантовая химия – основа низкоразмерных структур	54
3.1. Принцип размерного квантования в электронных системах.....	54
3.2 Низкоразмерные структуры и устройства	59
4. Основные технологии получения низкоразмерных структур	73
4.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).....	75
4.2 Методы нанолитографии.....	76
4.3 Самоорганизация квантовых точек и нитей. Самосборка	78
4.4 Нанотехнологии	81
4.5 Синтез нанокристаллов	83
Список использованных источников	88
Приложение А (<i>справочное</i>).....	90
Приложение Б (<i>справочное</i>)	95
Приложение В (<i>рекомендуемое</i>)	96
Приложение Г (<i>рекомендуемое</i>)	99
Приложение Д (<i>обязательное</i>)	102

Введение

Математическая и квантовая химия – теоретический раздел химической науки, использующий математические методы и квантовую механику для разработки математических и квантово-химических моделей электронного и пространственного строения молекул и химических веществ. Она использует широкий спектр закономерностей, установленных в различных разделах химии и обобщающих экспериментальную информацию о свойствах химических соединений. Математическая и квантовая химия составляет основу современного учения о строении молекул и динамике их превращений, о строении и химических превращениях веществ. Этот раздел включает создание и разработку математических методов и моделей строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений и методов квантовой механики, различных топологических методов, в частности теории графов, методов линейной алгебры, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также методов нелинейной динамики. К математической и квантовой химии относят современную химическую термодинамику и химическую кинетику в той их части, которая связана с поиском и развитием новых моделей и методов описания свойств и превращений веществ.

В круг объектов исследований математической и квантовой химии входят, прежде всего, молекулярные системы (молекулы, их ионы, ассоциаты и кластеры, клатраты и тому подобное), а также фрагменты протяженных систем в основных и возбужденных состояниях, для которых необходимо установить их электронное строение, механизмы и динамику переноса энергии и заряда при различных химических процессах. Также сюда относятся и вещества в конденсированном состоянии, в том числе кристаллические и аморфные твердые тела. Наряду с рассмотрением свободных систем в задачи математической и квантовой химии входит теоретическое исследование поведения молекулярных систем в различных средах, в том числе в матрицах, в электромагнитных, акустических и других полях, а также в веществах, находящихся в экстремальных условиях.

Квантовая химия изучает природу химической связи в молекулах и твердых телах. К сожалению, в подавляющем большинстве химики в настоящее время не осознают парадоксальность химической связи. Прежде всего, не ясна природа связывания во многих случаях атомов в молекулы и твердые тела, так как физика и химия, фактически не выделяют каких-либо специфических взаимодействий, ответственных за химическую связь.

Если рассуждать поверхностно, атомы не могут образовывать более сложные структуры вроде молекул и твердых тел! И молекулы, и твердые тела состоят из электронов, заряженных отрицательно, и ядер, заряженных положительно, поэтому, на первый взгляд, любые вещества существовать в принципе не могут. Ядра и электроны притягиваются друг к другу, но все ядра заряжены положительно и должны отталкиваться друг от друга, стремясь разлететься как можно дальше. Так же должны вести себя и электроны. Силе притяжения между ядрами и электронами противостоят сразу две силы электростатического отталкивания ядер и электронов друг от друга. Таким образом, «здоровый смысл» отказывает в праве на существование молекулярным телам любой сложности. Это и есть самое грубое представление о связывании ядер и электронов в молекулярных системах. На самом деле природа химического связывания существенно сложнее: и ядра, и электроны являются квантовыми микрочастицами со сложными законами «поведения».

В наше время квантовая химия является теоретической основой всех разделов химии – органической и неорганической, физической химии, различных видов спектроскопии. Она успешно решает многие научные задачи – при помощи ее изучается строение вещества, исследуются механизмы протекания химических реакций, исследуются биологические и биологически активные вещества, свойства которых связаны с атомным и электронным строением.

Результатом применения методов квантовой химии является информация о плотностях электронных состояний, распределении электронной плотности, потенциальных поверхностях реакций и барьерах перегруппировок, расчетах различных спектроскопических величин, таких как колебательные, электронные и

рентгеновские спектры, оптические спектры, параметры спектров ядерного и электронного магнитных резонансов. Квантовая химия сейчас является, пожалуй, самым дешевым, доступным и универсальным методом исследования атомной и электронной структур вещества.

Между экспериментальными методами и теоретическим квантово-химическим методом есть существенная разница: если методами квантовой химии и молекулярной механики можно с одинаковым успехом исследовать как реальные, так и гипотетические структуры, то в эксперименте можно исследовать только то, что реально существует. Однако за теорию гибридизации и за теорию верхних заполненных и нижних вакантных орбиталей были награждены Нобелевскими премиями «квантовые» химики – Поллинг и Хоффманн.

В последнее пятьдесят лет теоретические модели и методы квантовой химии резко усложнились; современные квантово-химические программы на современной элементной базе позволяют рассчитывать уникальные объекты, такие как белки, формы элементарного углерода, включающие в себя сотни и тысячи атомов, молекулы и твердые тела, в которые входят атомы переходных элементов, лантаноиды и актиноиды. Дешевеют и экспериментальные исследования в квантовой химии. Современные синхротроны – источники электронов, протонов, рентгеновского и ультрафиолетового синхротронного излучения стоят по несколько миллиардов долларов за штуку, массовые компьютеры – несколько тысяч долларов, рабочие станции – десятки тысяч и, в крайнем случае, большие суперкомпьютеры – до миллиона долларов. В настоящее время подавляющее большинство расчетов направлено на получение дополнительной информации об уже известных и реально существующих объектах. Но даже с учетом этого обстоятельства информативность теоретических методов существенно выше.

Квантовая химия основана на законах квантовой механики, описывающей поведение микрочастиц, природа микромира существенно отличается от природы макромира.

Электромагнитная теория Максвелла показала единство природы света, радиоволн и рентгеновских лучей. Для объяснения «ультрафиолетовой» катастрофы Планк в 1900 году предложил гипотезу о том, что свет излучается (или поглощается) дискретными порциями – квантами. Энергия кванта (E) связана с его частотой:

$$E = \hbar\omega,$$

где $\hbar = 1,055 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка,

ω – циклическая частота, рад/с.

Эйнштейн, опираясь на представления Планка, высказал предположение о том, что свет не только излучается (или поглощается), но и распространяется аналогично – квантами (фотонами). Фотон (квант света) может вести себя и как частица, и как волна. Аналогичные результаты получены и для других микрочастиц; было получено неопровержимое доказательство корпускулярно-волновой теории де-Бройля. Это были опыты Томсона и Дэвидсона по дифракции электронов, за которые они получили Нобелевскую премию по физике.

В 1913 году Нильс Бор предложил первую неклассическую модель атома – «планетарную». В этой модели электроны считались корпускулами, обладающими удивительными свойствами:

1. Электроны могут находиться только на строго определенных стационарных орбитах, при этом атом не поглощает и не испускает свет.
2. Переход электронов может происходить только с одной стационарной орбиты на другую.

Так были получены квантовые числа, имеющие четкий физический смысл, при помощи которых удалось описать линейчатые спектры атомов, магнитные моменты атомов, оценить радиусы орбит и скорости вращения электронов на них. В создании магнитного момента атома существенную роль играет собственный момент электрона, спин, имеющий квантовую природу и НЕ связанный с перемещением частицы как целого.

Объяснить строение сложных атомов можно в рамках квантовой механики, путем решения уравнения Шредингера для систем ядер и электронов. Существует много эмпирических способов задания свойств химической связи; в общем виде молекулярная механика ищет минимум энергии, главного условия существования вещества.

В квантовой механике не существует понятия траектории частиц и других динамических характеристик. Это заключено в принципе неопределенности Гейзенберга: нельзя со сколь угодно точностью одновременно измерить координату (x) и проекцию на эту координату импульс (p_x) микрочастицы: $\Delta x \Delta p_x \geq h$.

Радикальное изменение физических представлений о движении потребовало и радикального изменения математического аппарата. Основы этого изменения сформулированы как постулаты квантовой механики:

Постулат №1. Состояние частицы (или системы частиц) задано, если известна волновая функция $\psi(q)$. Состояние всей системы может быть описано функцией координат $\psi(q)$, квадрат модуля которой определяет распределение вероятностей значений координат в элементе объема (dx), который охватывает точку (q) этого пространства с координатами $q(x; y; z; \dots; x_n; y_n; z_n)$: $|\psi(q)|^2 dx$. Функция $\psi(q)$ должна быть непрерывной, однозначной, интегрируемой с квадратом $\int |\psi(q)|^2 dx$ и нормированной (интеграл должен быть равен единице).

Постулат №2. Волновые функции подчиняются принципу суперпозиции: если в состоянии с волновой функцией $\psi_1(q)$ некоторое измерение приводит к результату X_1 , а в состоянии $\psi_2(q)$ – к результату X_2 , то всякая функция вида $\psi = c_1 \psi_1(q) + c_2 \psi_2(q)$ описывает такое состояние, в котором измерение дает либо результат X_1 , либо X_2 .

Постулат №3. Всякой физической величине L в квантовой механике сопоставлен линейный самосопряженный оператор. Единственными величинами для L являются собственные значения l операторного уравнения $L\psi = l\psi$.

Постулат №4. Волновая функция ψ состояния системы Y получается при решении дифференциального уравнения $\frac{i\hbar d}{dt} = H\psi$ (где H – оператор Гамильтона), а уравнение называется уравнением Шредингера.

Постулат №5. Если произвести многократные измерения какой-либо динамической переменной L -системы, находящейся в состоянии ψ , то на основании этих измерений можно определить ее среднюю величину. Эта средняя величина вычисляется по формуле: $l = \frac{\int \psi^* L \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$.

Основы математического аппарата для решения задач по квантовой механике и квантовой химии изложены в первой части учебного пособия.

1 Математические основы квантовой химии [5-8, 11, 14, 16]

Всякая физическая теория строится на ряде основных законов, некоторые из которых формулируются в виде постулатов (принципов). В классической механике такими постулатами являются законы Ньютона. Для решения уравнений в механике Ньютону понадобился новый математический аппарат – дифференциальное исчисление. Законы квантовой механики могут быть охарактеризованы с помощью других математических средств – операторов. Оператором A принято называть правило, согласно которому каждой функции f соответствует функция $\varphi = Af$. Простейшие примеры операторов: извлечение квадратного корня, дифференцирование и так далее.

Не на каждую функцию можно подействовать любым оператором, например, на недифференцируемую функцию нельзя подействовать оператором дифференцирования. Поэтому любой оператор бывает определен лишь на некотором классе функций и считается заданным, если указано не только правило, по которому он одну функцию преобразует в другую, но и множество функций, на которые он действует. Действие оператора сводится к преобразованию одной функции в другую, однако возможны и такие случаи, когда в результате действия оператора исходная функция не изменяется, либо умножается на константу. Простейший пример:

$$\frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax} \quad (1.1)$$

Каждому оператору A можно сопоставить линейное уравнение вида:

$$Af = af, \quad (1.2)$$

где a (const.) – собственное значение оператора,

af – собственная функция оператора.

Это уравнение называется уравнением на собственное значение. Значения постоянных, при которых уравнение 1.2 принимает нетривиальные решения называют собственными значениями. Все вместе они образуют спектр собственных значений, который может быть дискретным, непрерывным или смешанным. Каждому значению соответствует одна или несколько собственных функций f_m , причем если одному собственному значению соответствует только одна функция, то оно является невырожденным, а если несколько – то вырожденным.

1.1 Операторы. Свойства операторов

В квантовой механике большую роль играют операторы определенного класса, так называемые линейные самосопряженные (эрмитовы) операторы. Самосопряженным эрмитовым оператором называется оператор, для которого выполняется равенство:

$$\int f_1^*(x)(Af_2(x))dx = \int f_2(x)(A^* f_1^*(x))dx \quad (1.3)$$

При этом предполагается, что A определен на $f_1^*(x)$ и $f_2(x)$ и все интегралы, входящие в 1.3 существуют. Требование эрмитовости очень важно для квантовой механики. Собственные функции и собственные значения эрмитовых (самосопряженных) операторов обладают рядом свойств:

1. Собственные значения таких операторов вещественны.
2. Собственные функции f_1 и f_2 таких операторов, принадлежащих различным собственным значениям c_1 и c_2 соответственно ортогональны:

$$\int f_1^*(x)f_2(x)dx = 0 \quad (1.4)$$

3. Они должны быть нормированы на единицу введением специального нормировочного множителя, что в общем случае описывается условием ортонормированности:

$$\int f_m^*(x)f_n(x)dx = d_{mn}, \quad (1.5)$$

где $d_{mn} = 0$ при $m \neq n$;

$d_{mn} = 1$ при $m = n$.

4. Если два оператора A и B имеют общую систему собственных функций, то они коммутируют; справедливо и обратное утверждение.

5. Собственные функции эрмитова оператора образуют полный ортонормированный набор, то есть любую функцию, определенную в этой же области переменных можно представить в виде ряда по собственным функциям оператора A и это разложение будет точным:

$$F(x) = \sum c_n f_n(x), \quad (1.6)$$

где c_n – некоторые константы.

Свойство линейности означает, что

$$\hat{L}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{L}f_1 + c_2 \hat{L}f_2, \quad (1.7)$$

где c_1 и c_2 – постоянные,

f_1 и f_2 – любые функции, на которые определен оператор \hat{L} .

Например, оператор возведения в квадрат нелинеен: $(f_1 + f_2)^2 \neq f_1^2 + f_2^2$ и $(cf_1)^2 \neq c_1 f_1^2$. Оператор интегрирования линеен, так как:

$$\int (c_1 f_1 + c_2 f_2) dx = c_1 \int f_1 dx + c_2 \int f_2 dx .$$

Оператор считается заданным, если указано не только правило или формула, с помощью которой он преобразует одну функцию в другую, но и то множество функций, на которое действует оператор. Это множество функций называется областью определения оператора. В настоящем учебном пособии рассматриваются функции, на которых все используемые в квантовой механике операторы определены. Приведем еще несколько примеров операторов.

Пусть f функция одной переменной x и $\hat{A} = x$. Тогда:

$$\hat{A}f(x) = xf(x), \quad (1.8)$$

то есть действие оператора сводится к умножению функции на аргумент. Обозначение $\hat{A} = \int(x)dx$ показывает, что $\hat{A}f(x) = \int f(x) dx$.

Действие оператора может заключаться в нескольких математических преобразованиях. Например: $x \frac{d}{dx}$ означает, что $\hat{A}f = x \frac{df}{dx}$. в связи с этим вводится понятие произведение операторов.

Если имеются операторы \hat{A} и \hat{B} , то их произведение $\hat{A}\hat{B}$, означает, что оператор $\hat{A}\hat{B}$ действует на функцию f так, что сначала на функцию f действует оператор \hat{B} , образуя новую функцию φ ($\hat{B}f = \varphi$), на которую затем действует оператор \hat{A} ($\hat{A}\varphi = \hat{A}\hat{B}f$). Например: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\hat{B} = x$; $\hat{A}\hat{B} = \frac{d}{dx}(xf) = f + x \frac{df}{dx}$.

В общем случае действие оператора $\hat{A}\hat{B}$ не совпадает с действием оператора $\hat{B}\hat{A}$. Это видно уже на нашем примере. В самом деле, если $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\hat{B} = x$, то $\hat{B}\hat{A} = x \frac{d}{dx}$ и $\hat{B}\hat{A}f = x \frac{df}{dx} \neq f + \frac{df}{dx}$. Произведение двух одинаковых операторов $\hat{A}\hat{A}$ есть \hat{A}^2 , $\underbrace{\hat{A}\hat{A} \dots \hat{A}}_{n \text{ раз}} = \hat{A}^n$.

Сумма или разность операторов означает, что $(\hat{A} \pm \hat{B})f(x) = \hat{A}f(x) \pm \hat{B}f(x)$. (Оператор $\hat{C} = 0$ означает, что $\hat{C}f(x) = 0$, то есть переводит функцию в тождественный нуль.)

Если два оператора \hat{A} и \hat{B} имеют одну и ту же область определения и одинаковым образом действуют на функцию, то есть переводят ее в одну и ту же функцию, то это выражают равенством: $\hat{A} = \hat{B}$ или $\hat{A} - \hat{B} = 0$

Если $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ (или $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$), говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют; если $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ – что операторы \hat{A} и \hat{B} не коммутируют между собой. Так, например, операторы $\frac{d}{dx}$ и x не коммутируют.

Разность $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \equiv \{\hat{A}, \hat{B}\}$ называется коммутатором операторов \hat{A} и \hat{B} .

Операторы могут иметь векторный характер (так называемые векторные операторы). В квантовой механике часто встречается оператор набла, обозначаемый символом ∇ :

$$\nabla = \left(i \frac{d}{dx} + j \frac{d}{dy} + k \frac{d}{dz} \right), \quad (1.9)$$

где i, j, k – единичные векторы, направленные вдоль осей координат.

Действие ∇ на функцию $f(x, y, z)$ выражается формулой:

$$\nabla f = \left(i \frac{df}{dx} + j \frac{df}{dy} + k \frac{df}{dz} \right). \quad (1.10)$$

Произведение двух векторных операторов строится как скалярное произведение векторов.

Самосопряженным (или эрмитовым) называется оператор \hat{L} , для которого выполняется равенство:

$$\int f_1^*(x) \left(\hat{L} f_2(x) \right) dx = \int f_2(x) \left(\hat{L}^* f_1^*(x) \right) dx, \quad (1.11)$$

где от функций $f_1(x)$ и $f_2(x)$ требуется лишь, чтобы L был определен на них и интегралы, входящие в 1.11, существовали.

Интегрирование в 1.11 ведется по всей области изменения переменных x , знак « $*$ » – символизирует комплексную сопряженность, так как и функции, и операторы могут быть комплексными. Обозначение \widehat{L}^* – показывает, что в операторе есть мнимая единица i , перед ней меняется знак; вещественный оператор остается неизменным. В большинстве задач, рассматриваемых нами, используются функции многих переменных. Поэтому, если не изучается какой-нибудь конкретный пример, под x подразумевается совокупность переменных, от которых зависят рассматриваемые функции. Все интегралы, которые будут встречаться в общих формулах, определенные, и, если не делается соответствующих оговорок, они берутся по всем значениям переменных интегрирования.

Условие комплексности очень важно в определении 1.11. Так, например, оператор $\frac{d}{dx}$ не является самосопряженным. В самом деле, пусть $f_1(x)$ и $f_2(x)$ – две произвольные функции одной переменной x (напомним, что функции всегда предполагаются такими, что все действующие на них операторы имеют смысл). Потребуем, чтобы на концах интервала $[x_1, x_2]$ (этот интервал может быть и бесконечным) функции f_1 и f_2 обращались в нуль, то есть, чтобы $f_1(x_1) = f_2(x_1) = f_1(x_2) = f_2(x_2) = 0$.

Интеграл $I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx$ сравним с интегралом $I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 \frac{d}{dx} f_1^* dx$, который можно преобразовать с помощью формулы интегрирования по частям. Полагая, что $f_2 = \frac{d}{dx} f_1^* dx = d\vartheta$, получим $I_2 = f_1^* f_2 \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} f_1^* \frac{d}{dx} f_2 dx$. Первый член этого выражения равен нулю, а второй отличается знаком от I_1 то есть, равенство 1.11 не имеет места.

Пусть теперь $\widehat{L} = i \frac{d}{dx}$, тогда: $I_1 = \int_{x_1}^{x_2} f_1^* i \frac{d}{dx} f_2 dx$ и $I_2 = \int_{x_1}^{x_2} f_2 (i \frac{df_1}{dx})^* dx$. Так как $i^* = -i$, то $I_2 = - \int_{x_1}^{x_2} f_2 i \frac{df_1^*}{dx} dx$. Прделав те же преобразования, что и в предыдущем случае, получим равенство $I_1 = I_2$, соответствующее условию 1.11. Итак, оператор $i \frac{d}{dx}$ линеен и эрмитов.

1.2 Свойства собственных значений и собственных функций операторов

После действия оператора на функцию, отличную от тождественного нуля, вообще говоря, получается другая функция, однако возможны и такие случаи, когда в результате действия оператора функция не меняется или изменяется лишь на постоянный множитель. Например, подействуем оператором $\frac{d}{dx}$ на функцию e^{ax} , где a – постоянная. Получим: $\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax}$, то есть, ту же функцию e^{ax} , только умноженную на постоянную a . Условие, при котором оператор \hat{L} оставляет функцию f неизменной с точностью до постоянного множителя, можно записать в виде равенства:

$$\hat{L}f = Lf, \quad (1.12)$$

где L – постоянная, зависящая от вида оператора \hat{L} и от функции f .

Очевидно, что не всякая функция f будет удовлетворять условию 1.12 и не при всяких значениях L . Например, если $\hat{L} = \frac{d}{dx}$, то функция $\exp(2x)$ удовлетворяет условию 1.12 только при $L = 2$, а, скажем, функция $\exp(x^2)$ ему не удовлетворяет ни при каких значениях L .

Если задан оператор \hat{L} , то условие 1.12 можно рассматривать как уравнение для отыскания с точностью до постоянного множителя функции f , отличной от тождественного нуля.

В рассмотренных выше примерах на функцию f , удовлетворяющую уравнению 1.12, мы не накладывали никаких других ограничений. Однако во многих физических задачах приходится требовать, чтобы функция f подчинялась некоторым условиям, которые не вытекают лишь из того факта, что функция f удовлетворяет уравнению 1.12. Например, функция $f = \sin(kx)$ удовлетворяет уравнению 1.13 при любых значениях k :

$$\frac{d^2f}{dx^2} = -k^2f \quad (1.13)$$

Допустим теперь, что на функцию $f(x)$ наложены некоторые условия, например, требуется, чтобы на концах интервала $[0, x_0]$ (при $x = 0$ и $x = x_0$) она обращалась в нуль:

$$f(0) = 0 \quad \text{и} \quad f(x_0) = 0 \quad (1.14)$$

Подобрать функцию, которая одновременно удовлетворяла бы условию 1.13 и условию 1.14, при произвольном значении k нельзя. Однако можно найти такие значения k , при которых это возможно. С этой целью определим сначала $f(x)$, удовлетворяющую 1.13 при произвольных значениях k . Такой функцией является $f = c_1 \sin(kx) + c_2 \cos(kx)$, при произвольных c_1 и c_2 .

Попробуем теперь удовлетворить первому из условий 1.14. Для того чтобы $f(0)$, нужно, чтобы $f = c_1 \sin(k \cdot 0) + c_2 \cos(k \cdot 0)$, то есть $c_2 = 0$, следовательно, $f(x) = c_1 \sin(kx)$.

Второе условие 1.14 требует, чтобы $c_1 \sin(kx_0) = 0$. При $c_1 = 0$ получим тривиальное решение (тождественный нуль). Поэтому потребуем, чтобы $\sin(kx_0) = 0$, а это выполняется, если $kx_0 = n\pi$, где n – любое целое число. Следовательно, $k = \frac{n\pi}{x_0}$. При таких значениях k : $f_n = c \sin\left(\frac{n\pi}{x_0}\right)x$.

Итак, решение уравнения 1.13, удовлетворяющее условиям 1.14, которые называются граничными условиями, может быть найдено лишь тогда, когда k имеет вполне определенное значение, а именно одно из значений $\frac{n\pi}{x_0}$. В данном случае таких значений бесконечно много, они дискретны и их можно перенумеровать.

Граничные условия имеют различный вид. Например, они могут заключаться в требовании, чтобы функция f не обращалась в бесконечность ни в одной точке пространства или чтобы при определенных значениях аргументов f переходила в функцию заданного вида и так далее.

Если даже на решение уравнения 1.12 наложены граничные условия, то это не обязательно приводит к дискретности значений L , при которых уравнение имеет нетривиальные решения.

Равенство 1.12 мы будем рассматривать как уравнение для отыскания функции f . В общем случае оператор \hat{L} может действовать на функцию многих переменных, так что уравнение 1.12 оказывается весьма сложным. Если оператор \hat{L} действует на функцию многих переменных x, y и так далее, но так, что все переменные, кроме одной, например x , при действии оператора играют роль неизменных параметров, это значит, что оператор \hat{L} действует на координату x . Например, оператор $\frac{d}{dx}$ действует на координату x функции $\psi(x, y, z)$.

Рассмотрим уравнение 1.12. При заданных граничных (краевых) условиях оно имеет нетривиальные (ненулевые) решения, вообще говоря, не при всех значениях L . Значения L , при которых 1.12 имеет нетривиальные решения, называются собственными значениями оператора \hat{L} (иногда говорят – характеристическими числами).

Набор собственных значений называется спектром собственных значений. Спектр может быть дискретным, как в рассмотренных выше примерах, и непрерывным, если уравнение 1.12 имеет решения при всех значениях L в некотором промежутке (или без ограничений). Число дискретных собственных значений может быть смешанным (состоять и из дискретных и из непрерывных значений). Каждому собственному значению L_n соответствует вполне определенное значение f_n , которое называется собственной или характеристической функцией). В этом случае говорят, что собственная функция f_n принадлежит собственному значению L_n .

Теорема 1. Если оператор \hat{L} самосопряженный, то его собственные значения вещественны.

Доказательство. Учитывая свойство эрмитовости \hat{L} , докажем, что $L = L^*$. Для доказательства уравнение 1.5 умножим на f^* и проинтегрируем по всем значениям переменных, получим $\int f^* (\hat{L}f) dx = \int f^* \hat{L}f dx$. Так как $L = \text{const}$, то:

$$\int f^* \hat{L} f dx = L \int f^* f dx = L \int |f|^2 dx \quad (1.15)$$

где $f^* f = f f^* = |f|^2 dx$ – модуль функции f в квадрате.

Теперь уравнение, сопряженное с уравнением 1.12, умножим на f и проинтегрируем по всем x :

$$\int f \hat{L}^* f^* dx = L^* \int |f|^2 dx \quad (1.16)$$

В силу эрмитовости оператора \hat{L} левые части 1.15 и 1.16 равны, следовательно, равны и их правые части, что может быть только в том случае, если $L = L^*$.

Теорема 2. Собственные функции f_n и f_m самосопряженного оператора \hat{L} , принадлежащие разным собственным значениям L_n и L_m , ортогональны между собой, то есть, $\int f_m^*(x) f_n(x) dx = 0$.

Доказательство. Поскольку функции f_n и f_m удовлетворяют уравнению 1.12, а их сопряженные функции – сопряженному уравнению, можно записать два равенства: 1) $\hat{L}^* f_m^* = L_m^* f_m^*$ и 2) $\hat{L} f_n = L_n f_n$.

Умножим первое из них на f_n , второе – на f_m^* и, заменив L_m^* на L_m , получим: 1) $f_m^* \hat{L} f_n = L_n f_m^* f_n$; 2) $f_n \hat{L}^* f_m^* = L_m f_m^* f_n$. Вычтем второе равенство из первого и проинтегрируем обе части равенства по всем областям переменных x : $\int f_m^* \hat{L} f_n dx - \int f_n \hat{L}^* f_m^* dx = (L_n - L_m) \int f_m^* f_n dx$. В силу эрмитовости \hat{L} левая часть полученного уравнения равна нулю. Так как, по условию, $L_n \neq L_m$, то $\int f_m^* f_n dx = 0$, что и требовалось доказать.

Так как оператор \hat{L} линеен, то решение уравнения 1.12 достаточно найти с точностью до постоянного множителя. В самом деле, пусть f есть решение уравнения $\hat{L} f = L f$. Тогда функция $c f$, где $c = \text{const}$, тоже есть решение этого уравнения. По отношению к постановке задачи решения уравнения 1.12 функции

f и cf считаются одинаковыми (они принадлежат одному и тому же собственному значению). Действительно, $\widehat{L}(cf) = c\widehat{L}f = cLf = L(cf)$, то есть, $\widehat{L}(cf) = L(cf)$.

В случае дискретного спектра интеграл $\int f_n^* f_n dx = \int |f_n|^2 dx = A^2$ конечен. Если мы теперь вместо функции f_n возьмем функцию $\varphi_n = \frac{f_n}{A}$, то $\int |\varphi_n|^2 dx = 1$.

Замена функции f_n на функцию φ_n таким способом называется нормированием функции f_n . Коэффициент $\frac{1}{A}$ называется коэффициентом нормировки. Функция φ_n называется нормированной. Собственные функции дискретного спектра всегда можно считать нормированными. Условия ортогональности и нормированности можно объединить, записав равенство:

$$\int \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) dx = \delta_{mn}, \quad (1.17)$$

где $\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{при } m = n, \\ 0 & \text{при } m \neq n. \end{cases}$

Формулируя теорему об ортогональности собственных функций, говорят о разных собственных значениях (теорема 2). Однако возможны случаи, когда собственные значения совпадают, например, $L_{n+1} = L_{n+2} = \dots = L_{n+s}$, так, что разные собственные функции $f_{n+1} = f_{n+2} = \dots = f_{n+s}$ принадлежат одинаковым собственным значениям. В этом случае говорят, что имеет место вырождение. Если совпадает s собственных значений, говорят о наличии s -кратного вырождения. К вырожденным функциям $f_{n+1} = f_{n+2} = \dots = f_{n+s}$ неприменимо доказательство теоремы 2, которое основано на предположении о неравенстве нулю разности L_n и L_m . Поэтому вырожденные функции, вообще говоря, не ортогональны. Однако при этом нужно учитывать следующую теорему.

Теорема 3. Если несколько собственных функций принадлежат одинаковым собственным значениям, то любая линейная комбинация из этих функций является решением того же операторного уравнения и с тем же собственным значением.

Доказательство. Как известно, линейной комбинацией функций F_1, F_2, \dots, F_k называется функция $F = c_1F_1 + c_2F_2 + \dots + c_kF_k$, где c_1, c_2, \dots, c_k – некоторые постоянные. Для простоты доказательства рассмотрим случай двукратного вырождения, когда f_1 и f_2 принадлежат $L_1 = L_2 = L$, то есть $\widehat{L}f_1 = Lf_1$ и $\widehat{L}f_2 = Lf_2$.

Построим линейную комбинацию $f = c_1f_1 + c_2f_2$ и подействуем на нее оператором \widehat{L} : $\widehat{L}f = \widehat{L}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\widehat{L}f_1 + c_2\widehat{L}f_2 = c_1Lf_1 + c_2Lf_2 = L(c_1f_1 + c_2f_2) = Lf$. Сравнивая начало и конец этой цепочки равенств, видим, что f удовлетворяет уравнению $\widehat{L}f = Lf$, что и требовалось доказать.

Из вырожденных функций всегда можно построить s новых линейно независимых функций, являющихся линейными комбинациями вырожденных функций, и таких, что они оказываются взаимно ортогональными. Эти функции нормируемы, следовательно, в общем случае собственные функции операторного уравнения можно считать ортонормированными.

Теорема 4. Если два оператора \widehat{L} и \widehat{M} имеют общую полную систему собственных функций, они коммутируют.

Доказательство. Согласно условию теоремы: 1) $\widehat{L}\psi_n = L_n\psi_n$; 2) $\widehat{M}\psi_n = M_n\psi_n$. Подействуем на первое уравнение оператором \widehat{M} , на второе – оператором \widehat{L} , тогда: 1) $\widehat{M}\widehat{L}\psi_n = \widehat{M}L_n\psi_n = L_n\widehat{M}\psi_n = L_nM_n\psi_n$; 2) $\widehat{L}\widehat{M}\psi_n = \widehat{L}M_n\psi_n = M_n\widehat{L}\psi_n = M_nL_n\psi_n$. Вычтя второй результата из первого, получим: $(\widehat{M}\widehat{L} - \widehat{L}\widehat{M})\psi_n = 0$ для любой функции ψ_n . Поскольку любая функция φ может быть представлена в виде ряда $\varphi = \sum_n c_n\psi_n$ (теорема 6), используя свойство линейности оператора $\widehat{M}\widehat{L} - \widehat{L}\widehat{M}$ легко показать, что $(\widehat{M}\widehat{L} - \widehat{L}\widehat{M})\varphi = 0$. Но если результат действия на произвольную функцию есть нуль, значит оператор нулевой, то есть $\widehat{M}\widehat{L} - \widehat{L}\widehat{M} = 0$, что и требовалось доказать.

Теорема 5. Если два оператора \widehat{L} и \widehat{M} коммутируют, то они имеют общие собственные функции.

Доказательство (в отсутствие вырождения). Если операторы \widehat{L} и \widehat{M} коммутируют, то $\widehat{M}\widehat{L} - \widehat{L}\widehat{M} = 0$.

Пусть оператор \widehat{L} имеет собственные функции f_n , тогда $\widehat{L}f_n = L_n f_n$. Действуя на левую часть, этого операторного уравнения оператором \widehat{M} получим: $\widehat{M}\widehat{L}f_n = \widehat{M}L_n f_n$.

Собственное значение L_n есть постоянная величина, которую в силу линейности можно вынести из-под знака оператора, $\widehat{M}\widehat{L}$ можно заменить на $\widehat{L}\widehat{M}$, тогда: $\widehat{L}(\widehat{M}f_n) = L_n(\widehat{M}f_n)$, то есть функция $\varphi_n = \widehat{M}f_n$ является собственной функцией оператора \widehat{L} . Но мы предполагали, что собственная функция оператора \widehat{L} , принадлежащая собственному значению L_n , есть функция f_n с точностью до постоянного множителя. Поэтому $\varphi_n = \text{const}f_n$, что значит $\widehat{M}f_n = \text{const}f_n$. Последнее равенство представляет собой операторное уравнение с оператором \widehat{M} , причем f_n как раз и удовлетворяет ему. Таким образом, функция f_n действительно является собственной функцией обоих операторов, что и требовалось доказать.

В случае вырождения приводимое доказательство теряет силу. Однако можно показать, что среди линейных комбинаций из вырожденных функций существуют такие, которые являются собственными функциями обоих операторов.

Рассматривая случай дискретного спектра собственных значений, мы, естественно, нумеровали их и собственные функции одинаково; это означало, что собственному значению ставится в соответствие собственная функция. В случае непрерывного спектра собственные значения нельзя нумеровать, так что и собственные функции не нумеруются. Поэтому, когда L пробегает непрерывные значения, соответствующую ему функцию отмечают индексом этого значения f_L или считают, что функция f зависит от L как от параметра, записывая как: $f(x, L)$.

В случае непрерывного спектра собственные функции, соответствующие разным собственным значениям, ортогональны. Свойство ортогональности означает, что

$$\int f_{L'}(x)f_L(x)dx = 0 \quad (1.18)$$

при $L \neq L'$.

Нормировать функцию $f_L(x)$ подобно тому, как это делается при дискретном спектре нельзя, так как $\int |f_L|^2 dx$ по всем значениям переменных x расходится (интеграл равен бесконечности). Поэтому нормировку производят таким образом, чтобы интеграл по некоторой конечной области значений переменных равнялся единице.

Большую роль в квантовой механике играет так называемое свойство полноты системы собственных функций. Это свойство выражается следующей теоремой.

Теорема 6. Система собственных функций операторного уравнения полна. *Доказательство.* Это значит, что любую функцию $F(x)$, определенную в той же области переменных и подчиненную тем же граничным условиям, что и собственные функции дискретного спектра $f_n(x)$ оператора \hat{L} , можно представить в виде ряда из этих собственных функций:

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x) \quad (1.19)$$

Если спектр непрерывен, собственные функции имеют вид $f_L(x)$, тогда функция $F(x)$ представлена интегралом по L :

$$F(x) = \int c_L f_L(x) dL \quad (1.20)$$

В случае смешанного спектра:

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x) + \int c_L f_L(x) dL \quad (1.21)$$

О формуле 1.19 говорят, что функция $F(x)$ разлагается в ряд по собственным функциям оператора \hat{L} . Для того чтобы такое разложение имело смысл, нужно определить коэффициенты разложения c_n . Это можно сделать, воспользовавшись свойством ортонормированности собственных функций.

Умножим равенство 1.19 на $f_m^*(x)$ и проинтегрируем по всем значениям x . Используя 1.16, получим: $\int f_m^*(x)F(x)dx = \sum_n c_n \int f_m^*(x)f_n(x)dx = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$,

$$c_m = \int f_m^*(x)F(x)dx. \quad (1.22)$$

1.3 Представление операторов в матричной форме

Ранее указывалось, что система собственных функций операторного уравнения полна, то есть любую функцию, определенную в той же области переменных и удовлетворяющую тем же граничным условиям, можно разложить в ряд по этим функциям.

Рассмотрим линейный самосопряженный оператор \hat{L} с дискретными собственными значениями L_n и собственными функциями $\psi_n(x)$. Любая функция в этом случае может быть представлена в виде:

$$\varphi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \quad (1.23)$$

Поскольку функции $\psi_n(x)$ считаются известными, для того, чтобы задать $\varphi(x)$, достаточно указать все коэффициенты: c_1, c_2, \dots, c_n . Следовательно, можно сказать, что полный набор значений c_1, c_2, \dots, c_n – это и есть функция $\varphi(x)$ в L -представлении. Набор собственных функций оператора \hat{L} : $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x)$ – называется базисом представления.

Пусть некоторый оператор, действуя на функцию $\chi(x)$, переводит ее в функцию $\varphi(x)$, то есть имеет место равенство:

$$\varphi(x) = \hat{M}\chi(x). \quad (1.24)$$

Представим функции $\varphi(x)$ и $\chi(x)$ в виде выражения 1.23: $\varphi(x) = \sum_n b_n \psi_n(x)$, $\chi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$ и подставим их в 1.24. Тогда $\sum_n b_n \psi_n(x) = \widehat{M} \sum_n c_n \psi_n(x)$ или

$$\sum_n b_n \psi_n(x) = \sum_n c_n \widehat{M} \psi_n(x). \quad (1.25)$$

Умножив 1.25 на $\psi_k^*(x)$ и проинтегрировав по всем значениям x , получим следующее равенство:

$$b_k = \sum_n c_n \int \psi_k^*(x) \widehat{M} \psi_n(x) dx. \quad (1.26)$$

Введем обозначение

$$M_{kn} = \int \psi_k^*(x) \widehat{M} \psi_n(x) dx. \quad (1.27)$$

С учетом 1.21 равенство получает следующий вид:

$$b_k = \sum_n M_{kn} c_n. \quad (1.28)$$

Равенство 1.28, как и 1.24, описывает переход от функции $\chi(x)$ к функции $\varphi(x)$, (в данных в L -представлении). Этот переход осуществляется с помощью коэффициентов M_{kn} . Таким образом, набор всех величин M_{kn} есть оператор \widehat{M} в L -представлении.

Совокупность величин M_{kn} , образующих оператор \widehat{M} , записывают в виде таблицы, которая называется матрицей: $\widehat{M} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{1n} \\ M_{21} & M_{22} & M_{2n} \\ M_{n1} & M_{n2} & M_{nn} \end{pmatrix}$.

Матрица эта квадратная, потому что в ней равное число строк и столбцов (по количеству базисных функций – столько, сколько собственных функций у оператора \widehat{L}). Во многих случаях матрицы бывают бесконечными, так как имеют бесконечное число строк и столбцов. Элементы M_{kn} называются матричными

элементами. Первый индекс – k , нумерует строку, второй – n , столбец. Обычно номера выбирают в порядке возрастания собственных значений оператора \hat{L} : $L_1 \leq L_2 \leq \dots \leq L_n$.

В литературе используют и другие обозначения для матричных элементов, например, $(L_k | \hat{M} | L_n)$, или $(k | \hat{M} | n)$, или $(\psi_k | \hat{M} | \psi_n)$.

Оператор можно представить в матричной форме и в случае непрерывного спектра, заменяя суммы интегралами и вводя вместо индексов аргументы.

Диагональным элементом матрицы называется матричный элемент с одинаковыми индексами, то есть M_{mn} . Матрица, у которой не нулевыми оказываются только диагональные элементы, называется диагональной. Её вид

$$\text{следующий: } M = \begin{pmatrix} M_{11} & 0 & \dots & 0 & \dots \\ 0 & M_{22} & \dots & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & M_{nn} & \dots \end{pmatrix}.$$

Матрицы равны, если каждый элемент одной матрицы, принадлежащий данным строке и столбцу, равен элементу другой матрицы, принадлежащему тем же строке и столбцу.

Матрицей M^* , комплексно-сопряженной с матрицей M , называется такая матрица, элементы которой комплексно-сопряжены с элементами M , то есть

$$(M^*)_{kn} = (M_{kn})^* \text{ или } M^* = \begin{pmatrix} (M_{11})^* & (M_{12})^* & \dots \\ (M_{21})^* & (M_{22})^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11}^* & M_{12}^* & \dots \\ M_{21}^* & M_{22}^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Транспонированной матрицей \tilde{M} называется матрица, образованная из матрицы M путем взаимной замены строк и столбцов то есть $(\tilde{M})_{kn} = M_{nk}$.

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} \tilde{M}_{11} & \tilde{M}_{12} & \dots & \tilde{M}_{1n} & \dots \\ \tilde{M}_{21} & \tilde{M}_{22} & \dots & \tilde{M}_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tilde{M}_{n1} & \tilde{M}_{n2} & \dots & \tilde{M}_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{21} & \dots & M_{n1} & \dots \\ M_{12} & M_{22} & \dots & M_{n2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{1n} & M_{2n} & \dots & M_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Транспонированная комплексно-сопряженная матрица называется матрицей, сопряженной с данной, и обозначается M^+ . Её элементы M^+ получаются

из элементов M^* путем перестановки индексов, $(M^+)_{kn} = (M^*)_{nk}$. Таким образом:

$$M^+ = \begin{pmatrix} M^+_{11} & M^+_{12} & \dots & M^+_{1n} & \dots \\ M^+_{21} & M^+_{22} & \dots & M^+_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M^+_{n1} & M^+_{n2} & \dots & M^+_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M^*_{11} & M^*_{21} & \dots & M^*_{n1} & \dots \\ M^*_{12} & M^*_{22} & \dots & M^*_{n2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M^*_{1n} & M^*_{2n} & \dots & M^*_{nn} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Итак, если оператор эрмитов, то $M^+ = M$, то есть матрица совпадает со своей сопряженной матрицей. Говорят, что такая матрица является самосопряженной или эрмитовой.

Единичным оператором \hat{I} называется такой оператор, который любую функцию оставляет неизменной, то есть: $\hat{I}\psi(x) = \psi(x)$.

Заметим, что если это равенство рассматривать как операторное уравнение с собственным значением равным единице, то очевидно, что любая функция является собственной функцией единичного оператора.

Теорема 7. В своем собственном представлении оператор диагонален, причем по диагонали стоят его собственные значения. Покажем, что имеет место и обратная теорема: если оператор \hat{A} действует на одну из базисных функций, например на ψ_n , в результате получается некоторая другая функция χ : $\hat{A}\psi_n = \chi$

Доказательство. Разложим χ в ряд по этим же базисным функциям ψ_k : $\chi(x) = \sum_k c_k \psi_k(x)$. Взяв в качестве ψ_n разные функции из базиса, получим равенства:

$$\hat{A}\psi_1 = c_1^{(1)}\psi_1 + c_2^{(1)}\psi_2 + \dots; \quad \hat{A}\psi_2 = c_1^{(2)}\psi_1 + c_2^{(2)}\psi_2 + \dots \quad (1.29)$$

Коэффициенты в правых частях равенств 1.29, можно найти таким же образом, как коэффициенты в 1.22, умножив его на ψ_i^* и проинтегрировав по всем значениям x , получим: $\int \psi_i^* \hat{A}\psi_1 dx = c_1^{(1)}$. Аналогичным образом определим, что $c_i^{(2)} = \int \psi_i^* \hat{A}\psi_2 dx$. Иными словами, коэффициенты разложений являются матричными элементами оператора \hat{A} на базисе $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, в следствие чего,

$$\widehat{A}\psi_1 = A_{11}\psi_1 + A_{12}\psi_2 + \dots + A_{1n}\psi_n + \dots; \widehat{A}\psi_2 = A_{21}\psi_1 + A_{22}\psi_2 + \dots + A_{2n}\psi_n + \dots, \quad (1.30)$$

получаем: $\widehat{A}\psi_n = A_{n1}\psi_1 + A_{n2}\psi_2 + \dots + A_{nn}\psi_n + \dots$.

Если матрица A диагональна, то это значит, что $A_{ij} = 0$ при $i \neq j$, и тогда равенства 1.30 примут следующий вид, $\widehat{A}\psi_1 = A_{11}\psi_1$, $\widehat{A}\psi_2 = A_{22}\psi_2$, то есть ψ_n будут собственными функциями оператора \widehat{A} с собственными значениями A_{nn} .

Найдем матричные элементы произведения операторов. Пусть $\widehat{C} = \widehat{A}\widehat{B}$. Определим коэффициенты C_{kn} , выраженные через матричные элементы A_{ij} , B_{lm} операторов \widehat{A} и \widehat{B} : $C_{kn} = \int \psi_k^* \widehat{C}\psi_n dx = \int \psi_k^* \widehat{A}(\widehat{B}\psi_n) dx$. Поскольку $\widehat{B}\psi_n$ есть некоторая функция x : $\widehat{B}\psi_n(x) = \varphi(x)$, то ее можно разложить в ряд по функциям ψ_m : $\widehat{B}\psi_n = \varphi = \sum_m b_m \psi_m(x)$, где, согласно 1.18, $b_1 = \int \psi_1^* \varphi dx = \int \psi_1^* \widehat{B}\psi_n dx = B_{1n}$.

Таким образом, $\widehat{B}\psi_n = \sum_m B_{mn} \psi_m$. Тогда $C_{kn} = \int \psi_k^* \widehat{A} \sum_m B_{mn} \psi_m dx = \sum_m B_{mn} \int \psi_k^* \widehat{A} \psi_m dx = \sum_m A_{km} B_{mn}$. Итак:

$$C_{kn} = \sum_m A_{km} B_{mn}. \quad (1.31)$$

Из правила умножения матриц следует, что если $C = AB$, то

$$C^+ = (AB)^+ = B^+ A^+. \quad (1.32)$$

В самом деле, $C_{kn}^+ = (AB)_{kn}^+ = (AB)_{nk}^* = \sum_m A_{nm}^* B_{mk}^* = \sum_m \widetilde{B}_{km}^* \widetilde{A}_{mn}^*$, так как $B_{mk}^* = \widetilde{B}_{km}^*$ и $A_{nm}^* = \widetilde{A}_{mn}^* = \sum_m B_{km}^+ A_{mn}^+ = (B^+ A^+)_{kn}$, что и требовалось доказать.

Умножить матрицу A на число c значит умножить на c каждый из её элементов: $cA = Ac = \begin{pmatrix} ca_{11} & ca_{12} & \dots \\ ca_{21} & ca_{11} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$.

Функцию $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$, так же как и оператор, можно представить в матричной форме, это матрица с одним столбцом: $\varphi = \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 & \dots \\ c_2 & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix}$. Тогда

действие оператора \widehat{A} на функцию φ получит вид произведения двух операторов,

$$\text{где } \chi(x) = \sum_n b_n \psi_n(x), \quad b_n = \sum_k a_{nk} c_k: \quad A_\varphi = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 & \dots \\ c_2 & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} a_{11}c_1 + & a_{12}c_2 + & \dots a_{11} & 0 + & a_{12}0 + & \dots & \dots \\ a_{21}c_1 + & a_{22}c_2 + & \dots a_{21} & 0 + & a_{22}0 + & \dots & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_2 & 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix} = \chi.$$

Функцию φ^* , сопряженную с φ можно записать в виде матрицы:

$$\varphi^+ = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \cdot & \cdot & \dots \end{pmatrix}.$$

Матричная форма уравнения.

$$\widehat{L}\psi = L\psi. \quad (1.33)$$

Уравнение 1.33 можно записать в матричной форме, используя разложение

$$\psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x), \quad (1.34)$$

где ϕ_n – решения уравнений $\widehat{M}\phi_n = M_n\phi_n$, то есть ϕ_n – известны.

Подставим 1.34 в 1.33: $\widehat{L}\sum_n c_n \phi_n(x) = L\sum_n c_n \phi_n(x)$. Умножив это равенство на ϕ_m^* и проинтегрировав по x , получим: $\int \phi_m^*(x) \widehat{L}\sum_n c_n \phi_n(x) dx = \int \phi_m^*(x) L\sum_n c_n \phi_n(x) dx$; $\sum_n c_n \int \phi_m^*(x) \widehat{L}\phi_n(x) dx = \sum_n c_n L \int \phi_m^* \phi_n(x) dx$, получим:

$$\sum_n L_{mn} c_n = L c_m, \quad (1.35)$$

где $m = 1, 2, \dots$.

В уравнении 1.33 функция $\psi(x)$ была искомой, функции $\phi_n(x)$ заданы (известны). Поэтому, найдя c_n , мы нашли бы и $\psi(x)$. Система уравнений 1.35 как

раз и может служить для отыскания коэффициентов c_n , так как L_{mn} – это заданные матричные элементы оператора \hat{L} в M -представлении. Итак, система 1.35 есть бесконечная система линейных однородных уравнения для определения коэффициентов c_n , то есть волновой функции $\psi(x)$ в M -представлении, а также собственных значений L .

В развернутом виде уравнение 1.35 может быть записано следующим образом: $L_{11}c_1 + L_{12}c_2 + \dots + L_{1n}c_n + \dots = Lc_1$; $L_{21}c_1 + L_{22}c_2 + \dots + L_{2n}c_n + \dots = Lc_2$ или

$$(L_{11}-L)c_1 + L_{12}c_2 + \dots + L_{1n}c_n + \dots = 0; \quad L_{21}c_1 + (L_{22}-L)c_2 + \dots + L_{2n}c_n + \dots = 0. \quad (1.36)$$

В общем виде будет: $L_{n1}c_1 + L_{n2}c_2 + \dots + (L_{nn}-L)c_n + \dots = 0$. Из алгебры известно, что система 1.36 имеет нетривиальные (не тождественно нулевые) решения c_n , если детерминант, составленный из ее коэффициентов, равен нулю:

В общем случае детерминант 1.37 содержит бесконечное число строк и столбцов и его следует рассматривать как предел детерминанта, образованного для системы неизвестных c_n при N , стремящейся к бесконечности.

$$\begin{vmatrix} L_{11} - L & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots \\ L_{21} & L_{22} - L & \dots & L_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} - L & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (1.37)$$

Для того чтобы удовлетворить условию 1.37, нужно подобрать соответствующим образом число L , так как все L_{mn} заданы заранее. Поэтому это равенство следует рассматривать как уравнение для определения собственных значений L_n . При его решении получим, вообще говоря, дискретный спектр бесконечного числа собственных значений L_n . Каждому значению L_k будет соответствовать бесконечной набор коэффициентов $c_1^k, c_2^k, \dots, c_n^k, \dots$, определяющих k -ю собственную функцию: $\psi_k(x) = \sum_n c_n^k \phi_n(x)$.

1.4 Примеры решения типичных задач

Задача 1. Дан оператор $\hat{A} = \frac{d}{dx}$. Найти функцию, в которую переводит оператор \hat{A}^2 функцию $\sin x$.

Решение: Действие оператора \hat{A}^2 означает, что необходимо произвести дважды дифференцирование $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ так, что $\hat{A}^2 \sin x = \frac{d^2}{dx^2} (\sin x) = -\sin x$.

Задача 2. Найти результат действия оператора $\hat{A}\hat{B}$ на функцию $f(x) = e^x$, если $\hat{A} = \frac{d}{dx}$; $\hat{B} = x$.

Решение: При действии произведения операторов $\hat{A}\hat{B}$ сначала действует оператор \hat{B} , а затем на полученный результат действует оператор \hat{A} . В данном случае действие \hat{B} сводится к умножению $f(x)$ на x , получается выражение xe^x , действие оператора \hat{A} – дифференцирование полученного произведения. Полученный результат: $(1+x)e^x$.

Задача 3. Найти результат действия оператора $\hat{A}\hat{B}$ на функцию $f(x) = e^x$, если $\hat{B} = \frac{d}{dx}$; $\hat{A} = x$.

Решение: При произведении операторов $\hat{A}\hat{B}$ сначала действует оператор \hat{B} , а затем на полученный результат действует оператор \hat{A} . Сначала нужно дифференцировать e^x , а затем умножить полученный результат на x . Получится xe^x .

Задача 4. На функцию двух переменных $f(x,y)$, действуют операторы $\frac{\partial}{\partial x}$; $\frac{\partial}{\partial y}$; x ; y . Ответить на три следующих вопроса (а, б, в):

а) Коммутируют ли между собой операторы $\frac{\partial}{\partial x}$ и \hat{y} ?

Решение: Да. Чтобы проверить коммутруемость двух операторов нужно построить выражения $\hat{A}\hat{B}f$ и $\hat{B}\hat{A}f$ и сравнить их друг с другом. Подействуем коммутатором на $f(x,y)$: $\left(\frac{\partial}{\partial x} y\right) f = \frac{\partial}{\partial x} (yf) = \left(y \frac{\partial}{\partial x}\right) f = y \frac{\partial f}{\partial x}$; $\left(\frac{\partial}{\partial x} y\right) f - \left(y \frac{\partial}{\partial x}\right) f = 0$

б) Коммутируют ли между собой операторы $\frac{\partial}{\partial x}$ и $\frac{\partial}{\partial y}$, если область определения их состоит из непрерывных функций, имеющих непрерывные частные производные первого и второго порядков?

Решение: Да, поскольку $\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x}$.

в) Коммутируют ли между собой операторы $\hat{A} = x$, $\hat{B} = y$?

Решение: Да, так как $\hat{A}\hat{B}f = xyf = yxf = \hat{B}\hat{A}f$.

Задача 5. Линеен ли оператор $\hat{A} = x^2$?

Решение: Да. Свойство линейности означает, что $\hat{L}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{L}f_1 + c_2 \hat{L}f_2$, где c_1, c_2 – постоянные, f_1, f_2 – любые функции, на которых определен оператор \hat{L} .
 $\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = x^2(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 x^2 f_1 + c_2 x^2 f_2$.

Задача 6. Линеен ли оператор $\left(\frac{d}{dx}\right)^2$?

Решение: Да, поскольку $\left(\frac{d}{dx}\right)^2 = \frac{d^2}{dx^2}$, так что $\left(\frac{d}{dx}\right)^2 (c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \frac{d^2 f_1}{dx^2} + c_2 \frac{d^2 f_2}{dx^2}$.

Задача 7. Найти оператор ∇^2 .

Решение: Оператор Лапласа $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$, ∇ – векторный оператор, следовательно, ∇^2 – это скалярное произведение ∇ на ∇ , а составляющими оператора являются операторы $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$.

Задача 8. Если оператор \hat{A} линеен и эрмитов, будет ли таким же оператор $c\hat{A}$, где c – вещественная постоянная?

Решение: Да. Константа выносится из-под знака интеграла, вещественность обеспечивает неизменность знака, следовательно, при умножении на нее оператора, равенство $\int f_1^*(x) \left(\hat{L}^* f_2^*(x)\right) dx = \int f_2(x) \left(\hat{L}^* f_1^*(x)\right) dx$ не нарушится. Здесь от функций f_1 и f_2 требуется лишь, чтобы \hat{L} был определен на них и интегралы существовали.

Задача 9. Функция $f(x)$ является собственной функцией оператора \hat{L} . Какой вид будет иметь она в L -представлении?

Решение: Все $c_n = 0$, кроме $c_k = 1$.

Задача 10. Запишите матрицу, являющуюся произведением двух матриц

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

$$\text{Решение: } AB = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{pmatrix}.$$

Задача 11. На примере задачи 10 покажите, что в общем случае произведения матриц некоммутативны, то есть $AB \neq BA$ (достаточно вычислить один элемент, например C_{12}).

Решение: $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ имеет матричный элемент $c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$, оператор $\hat{D} = \hat{B}\hat{A}$ – матричный элемент $d_{12} = b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22}$, значит коэффициенты c_{12} и d_{12} составлены из разных матричных элементов.

Задача 12. При каком условии два оператора могут быть приведены к диагональному виду в одном и том же базисе?

Решение: если они коммутируют.

Задача 13. Какой вид имеет уравнение

$$\begin{vmatrix} L_{11} - L & L_{12} & \dots & L_{1n} & \dots \\ L_{21} & L_{22} - L & \dots & L_{2n} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nn} - L & \dots \end{vmatrix} = 0, \text{ если оператор дан в собственном}$$

представлении?

Решение: В своем собственном представлении матрица диагональна. Поэтому

уравнение имеет вид:
$$\begin{vmatrix} L_{11} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & L_{22} - L & 0 & \dots \end{vmatrix} = (L_{11} - L)(L_{22} - L)(\dots) = 0.$$

Следовательно, n – собственное значение $L_n = L_{nn}$.

Задача 14. Подействуем оператором $\nabla_{\theta,\varphi}^2$ на функцию $\cos \vartheta$. Покажите, что $\cos \vartheta$ является собственной функцией оператора $\nabla_{\theta,\varphi}^2$, и определите собственное значение.

Решение:

$$\nabla_{\theta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} \right\} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \{ \sin \theta (-\sin \theta) \} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (-\sin^2 \theta) = -2 \cos \theta.$$

Задача 15. Запишите гамильтониан для свободной (на которую не действуют внешние силы) частицы.

Решение: $\hat{H} = \hat{T}$. Гамильтониан в явном виде, где m – масса частицы:

$H \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{U}$ или $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x,y,z,t)$. Если \hat{U} не зависит от времени, \hat{H} является оператором полной энергии.

Задача 16. Запишите оператор Гамильтона для электрона, находящегося в кулоновском поле ядра $z_0 e$.

Решение: Поле заряда ядра электростатическое, его потенциал $\varphi = -\frac{ze}{r}$.

Магнитное поле отсутствует, поэтому $A = 0$. Учтите также вид оператора \hat{p} .

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right); \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r}.$$

Задача 17. Запишите уравнение для одной частицы, находящейся в поле потенциала, не зависящего от скорости.

Решение: Согласно первому закону, волновая функция состояния системы частиц определяется из уравнения Шредингера: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$. Оператор Гамильтона

в этом случае выражается формулой: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x,y,z,t)$. Если \hat{U} не зависит от времени, \hat{H} является оператором полной энергии. Поэтому уравнение Шредингера

примет вид: $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U(x,y,z,t) \psi$.

Задача 18. Нужно показать, что $\int \psi_p(x,y,z) \psi^* - p(x,y,z,t) dv = 0$

Решение: Функции \cos и \sin периодичны, потому оба интеграла обращаются в нуль $\int \exp\left(\frac{i}{h}pr\right) \exp\left(\frac{i}{h}pr\right) dv = \int \exp\left(\frac{2i}{h}pr\right) dv = \int \cos\left[\frac{2}{h}pr\right] dv + i \int \sin\left[\frac{2}{h}pr\right] dv$.

Задача 19. Для того чтобы убедиться в вещественности \bar{L} , вычислите \bar{L}^* , используя свойство эрмитовости оператора \hat{L} и помня, что $\psi^* = \psi$ и $\psi^* \psi = \psi \psi^* = |\psi|^2$.

Решение: $\bar{L}^* = \left[\frac{\int \psi^* \hat{L} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \right] = \frac{\int \psi \hat{L}^* \psi^* d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau} = \frac{\int \psi^* \hat{L} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ (согласно свойству эрмитовости оператора $\hat{L} = \bar{L}$).

Задача 20. Функции $\exp(im\varphi)$ и $\cos\vartheta$ – собственные функции оператора $\nabla_{\theta,\varphi}^2$. Служат ли они также собственными функциями оператора \hat{T} ?

Решение: Да, так как действие радиальной части оператора \hat{T} , то есть оператора $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ на эти функции дает нуль.

2 Уравнение Шрёдингера [1, 2, 4-8, 12]

Квантовая теория делится на релятивистскую, согласующуюся со специальной теорией относительности, и нерелятивистскую, используемую для описания частиц с малыми скоростями. С помощью нерелятивистской квантовой механики можно описывать движение электронов атомов до четвертого периода периодической системы, включая некоторые химические элементы четвертого периода. Далее, в виду удаленности электронов от ядра, необходимо учитывать релятивистские эффекты, поэтому курс квантовой химии начинается с квантовой механики Шрёдингера.

В 1924 году французский физик Луи-де-Бройль выдвинул гипотезу корпускулярно-волнового дуализма и именно с его подачи Эрвин Шрёдингер в 1926 году написал свое знаменитое волновое уравнение, описывающее поведение электрона в пространстве как волну, что положило начало квантовой механике.

Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, если коммутатор операторов двух физических величин не равен нулю, то их одновременно с большой точностью вычислить невозможно. Такие пары называют каноническими. К ним как раз и относится коммутатор проекции импульса и координаты ($[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$), поэтому волновая функция носит вероятностный характер, когда невозможно с высокой точностью одновременно определить состояние микрочастицы заданием в любой момент времени ее координат и скорости. Сама волновая функция ψ физического смысла не имеет, физический смысл имеет квадрат ее модуля $|\psi|^2$ – плотность вероятности, которую находят, умножая волновую функцию ψ на комплексно сопряженную ей функцию ψ^* , в соответствии с теорией комплексных чисел: $\psi\psi^* = |\psi|^2$ (где $|\psi|^2$ определяет интенсивность волн де-Бройля).

Волновая функция имеет следующие признаки:

– *конечность* – величины должны быть точно измеримы (не принимать бесконечных значений), а квадрат модуля волновой функции на бесконечности

должен стремиться к нулю; коммутатор операторов двух физических величин должен быть равен нулю;

– *однозначность* – значения должны быть независимыми друг от друга, а вероятность обнаружения частицы в каждой задаче должна быть однозначна. Величина первой переменной, получаемой из второй, не должна давать новых данных для определения ψ ; необходимо задать столько физических величин, сколько независимых переменных содержит волновая функция;

– *непрерывность* – волновая функция в любой момент времени должна быть непрерывной функцией пространственных координат.

Э. Шредингер для описания состояния системы в квантовой физике использовал волновую функцию ψ , зависящую от пространственных координат и времени. Началом послужило волновое линейное уравнение, записанное в операторном виде.

$$H\psi = E\psi . \quad (2.1)$$

Из линейности уравнения 2.1 следует, что «если частица может находиться в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией ψ_1 , а также в другом квантовом состоянии, описываемом волновой функцией ψ_2 , то эта частица может также находиться в состоянии, описываемом волновой функцией»: $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_n\psi_n$ (где $C_1, C_2 - \text{const}$).

Это *принцип суперпозиции* (основа явления интерференции). Здесь $|C_n|^2$ определяет вероятность того, что при действии, проведенном над системой с волновой функцией ψ , мы сможем обнаружить ее в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией ψ_n . Поэтому правило нормировки для таких волновых функций выглядит так: $\sum_{n=1}^N |C_n|^2 = 1$.

Помимо стационарной записи, уравнение Шредингера имеет и временную запись. В классической физике плоскую волну, соответствующую свободной частице, или волну де-Бройля можно записать как

$$\psi(t, \vec{r}) = C e^{(-i\omega t + \vec{k}\vec{r})} = C e^{\left(-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\vec{r})\right)}, \quad (2.2)$$

где C – амплитуда,

\vec{k} – модуль волнового вектора (связан с длиной волны соотношением $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$).

В выражении 2.2 показывается связь частоты и длины волны де-Бройля с энергией и импульсом частицы. Эти величины можно с достаточной точностью измерить одновременно, так как их коммутатор равен нулю, $[\hat{T}, \hat{p}] = 0$. Но в волновом уравнении их не должно быть, так как они показывают конкретное состояние частицы. Для этого найдем волновую функцию для свободной частицы, исключаящую одновременно параметры E и \vec{p} .

Для производной по времени: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = E\psi(t, \vec{r})$.

Для пространственной координаты x : $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(t, \vec{r}) = p_x \psi(t, \vec{r})$

Повторив дифференцирование по координатам, получим:

$$\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(t, \vec{r}) = p_x^2 \psi(t, \vec{r}) \quad (2.3)$$

Складываем выражение 2.3 с другими аналогичными уравнениями по вторым производным для x , y , z и получаем:

$$-\hbar^2 \Delta \psi(t, \vec{r}) = \vec{p}^2 \psi(t, \vec{r}), \quad (2.4)$$

здесь знаком Δ обозначен оператор Лапласа ($\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$).

Используя выражение 2.3, свяжем дифференцирование по времени с дифференцированием по пространственным координатам. В итоге мы исключим зависимость от энергии и импульса частицы. $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r})$.

Для стабильной системы с постоянным значением потенциальной энергии полная энергия равна $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U_0$ или

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(t, \vec{r}) + U_0 \psi(t, \vec{r}). \quad (2.5)$$

Если вблизи точки \vec{r} для некоторой частицы, двигающейся в потенциальном поле, потенциальная энергия будет постоянной величиной, то уравнение 2.5 примет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(t, \vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(t, \vec{r}). \quad (2.6)$$

Это и есть общее временное уравнение Шредингера. Из этого уравнения можно легко перейти к классической механике. В квантовой механике потенциальная энергия есть произведение $U(\vec{r})$ на волновую функцию.

Уравнения 2.4 и 2.6 не могут быть выведены, их можно лишь угадать. Для большинства расчетов в физике и структурной химии используют стационарные состояния системы, в которых гамильтониан не зависит от времени. Поэтому в большинстве случаев для расчета используют уравнение 2.4. В стационарном уравнении Шредингера гамильтониан представлен как линейный самосопряженный оператор, для каждой собственной функции есть собственное значение E . Если нескольким собственным функциям соответствует одно собственное значение, то такое состояние называется вырожденным. Собственные функции эрмитовых операторов ортонормированы (ортогональны и нормированы).

2.1 Уравнение Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов

В квантовой химии есть понятие атомной волновой функции или водородоподобной атомной орбитали. «Атомная орбиталь – это одноэлектронная волновая функция, полученная решением уравнения Шредингера» для данного атома. К такому виду относят орбитали, имеющие единственный электрон или один электрон, находящийся на внешней атомной орбитали. Например, ионизированная форма Li^{2+} , He^+ и так далее, щелочных металлов, у которых на внешней орбитали имеется один электрон. Этот электрон с зарядом e^- движется в некотором эффективном потенциальном поле, создаваемом ядром с зарядом Z^+ и внутренними электронами атома. В результате экранирования внутренними электронами положительного заряда ядра эффективное потенциальное поле, действующее на внешний электрон, создается зарядом $Z_{\text{эфф}}$, который по величине меньше истинного заряда ядра. Оператор потенциальной энергии в таком случае равен: $\hat{U}(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Гамильтониан для атома водорода имеет вид: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$.

Решение уравнения Шредингера, позволяющее определить вид волновой функции, удобно проводить в сферической системе координат или в полярных координатах. В этом случае декартовы координаты x , y и z заменяются на расстояние между электронами и ядрами r и два угла φ и θ (полярный и азимутальный). Формулы пересчета из одной системы координат в другую приведены в приложении Б, таблица Б.1. Графически, связь между сферической и декартовой системами координат можно показать на рисунке 2.1.

Оператор Лапласа в сферической системе координат имеет вид: $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}$. Если перевести уравнение Шредингера в сферическую систему координат, оно примет вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E + \frac{Ze^2}{r}) \psi = 0 .$$

В результате решения уравнения Шредингера полярный и азимутальный угол – θ , φ и члены, зависящие от расстояния r , разделяются, и волновые функции стационарных состояний можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от r , а другая – от угловых переменных $\psi = R(r)Y(\theta, \varphi)$ или $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. R , r – радиальная часть волновой функции $\Theta(\theta)$, $\Phi(\varphi)$ – шаровые функции или сферические гармоники. Подставляя $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\varphi)$ в предыдущее выражение и умножив на $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$ получим:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}.$$

Здесь правая часть зависит от угловых переменных θ и φ , которые можно разделить на два уравнения, а левая только от радиальной переменной r .

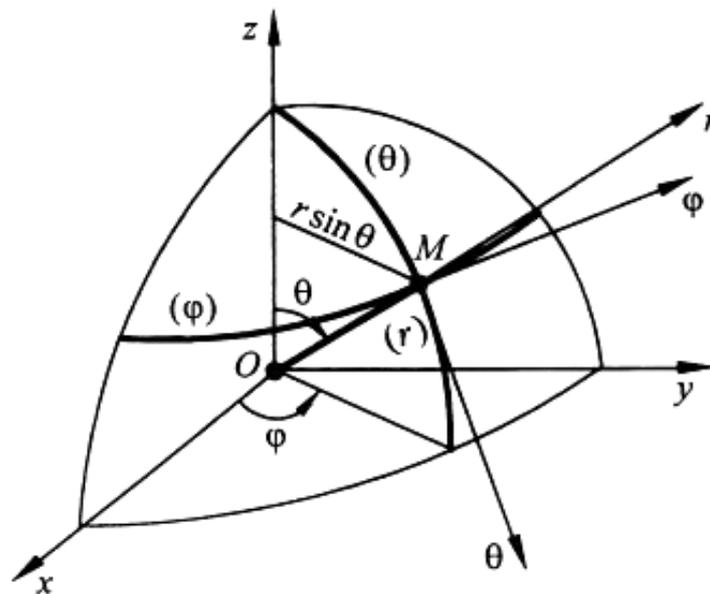


Рисунок 2.1 – Связь между сферической и декартовой системами координат

Для решения радиальной части требуется введения параметра $n = 1, 2, 3$, а полиномы Лаггера будут иметь вид:

$$R_{10} = 2e^{-r}; R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{r}{2} \right); R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2 \right) \text{ и так далее.}$$

Для решения угловой части, содержащей полярный угол θ , необходимо выполнение условия: $l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $l \leq m \leq l$. Полиномы Лежандра в этом

случае имеют следующий аналитический вид:

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{5\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right)$$

и так далее.

Радиальная часть уравнения зависит от присоединенных полиномов Лагерра, а угловая – от присоединенных полиномов Лежандра и еще от некоего Φ -уравнения, решением которого будет некоторая функция: $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi}$. Ход зависимости R от r и Y от θ, ϕ , влияющий на форму электронного облака, показан на рисунке 2.2.

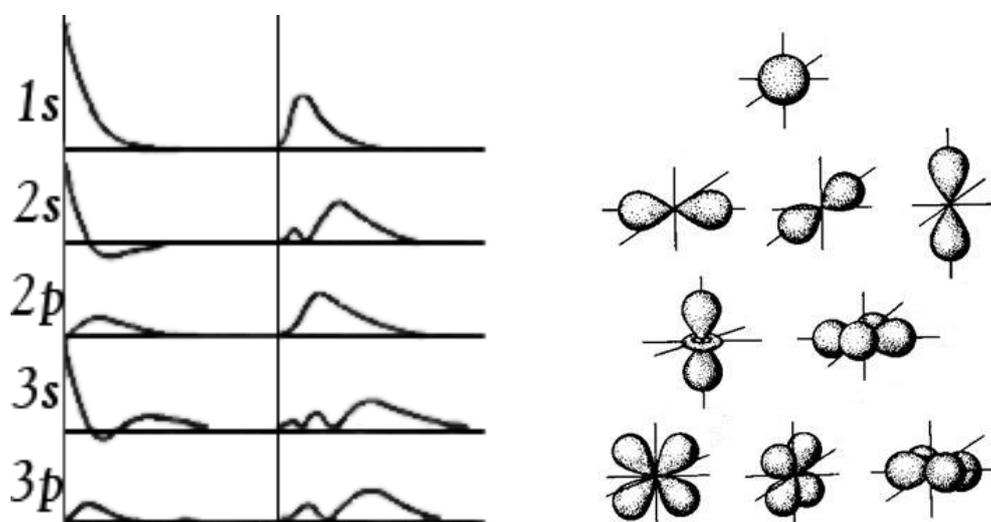


Рисунок 2.2 – Радиальное распределение вероятности нахождения электрона в кулоновском поле протона

В приложении Б, таблица Б.2 приведены симметрические функции для s-, p- и d-орбиталей электронов.

Произведения $\Phi(\phi)$ и $\Theta(\theta)$ являются угловыми частями волновой функции: $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$, где Y_{lm} – шаровые функции (сферические гармоники).

Решив таким способом уравнение Шредингера, можно прийти к квантовым числам (радиальное или главное квантовое число (n), орбитальное квантовое число (l) и магнитное квантовое число (m), определенные значения которых характеризуют энергетическое состояние системы.

2.2 Примеры решения уравнения Шредингера

Уравнение Шредингера удобно тем, что для любого постулата квантовой механики оно имеет свое решение. В каждом конкретном случае можно получить волновую функцию, которая будет описывать выбранное состояние объекта и его энергию. Для большинства систем точно решить уравнение Шредингера не представляется возможным, поскольку реальные системы сложны, и в них частицы находятся в непрерывном взаимодействии. Исключений немного: линейные молекулы с постоянным межъядерным расстоянием, гармонический осциллятор и другие одноэлектронные системы. В некоторых случаях и не требуется аналитического решения уравнения Шредингера, а достаточно рассмотреть модельную задачу, которая будет учитывать какое-то свойство объекта. Поэтому в квантовой химии в большинстве случаев прибегают к приближенным решениям.

Одномерное движение свободной частицы.

Если потенциальная энергия частицы в любой точке пространства одинакова, то она называется свободной. В этом случае стационарное уравнение Шредингера примет вид: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - U)\psi$. Если считать потенциал поля U равным нулю (он зависит от точки отсчета), то тогда одномерное уравнение Шредингера примет вид: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$. Согласно принципу суперпозиции, решение этого уравнения будет выглядеть так: $\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$, (c_1, c_2 – коэффициенты), где

$$e^{ikx} = \cos(kx) + i \sin(kx); \quad e^{-ikx} = \cos(kx) - i \sin(kx) \quad (2.7)$$

На основе формулы Эйлера для комплексных чисел, если $c_1 = c_2$, тогда $\psi(x) = c \cos kx = c \cos \left[\sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar} \right]$. Волновая функция непрерывна на всем

протяжении пространственных координат, поэтому энергетический спектр частицы непрерывен и при этом, чем больше энергия, тем выше частота, но меньше длина волны. В классической механике $(2mE)^{\frac{1}{2}}$ соответствует импульсу частицы p_x . Тогда решение 2.7 будет выглядеть так:

$$\psi(x) = c_1 e^{\left[\frac{i}{\hbar} p_x x\right]} + c_2 e^{\left[-\frac{i}{\hbar} p_x x\right]}. \quad (2.8)$$

В следствие симметрии пространства, среднее значение импульса частицы будет равно нулю.

Трёхмерное движение свободной частицы

В трёхмерном описании свободной частицы уравнение Шредингера будет иметь вид: $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$. Решение данного уравнения аналогично рассмотренному выше: $\psi(x,y,z) = c_1 e^{\left[\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r})\right]} + c_2 e^{\left[-\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r})\right]}$. Энергия частицы будет иметь также непрерывный спектр значений $E = \frac{p^2}{2m}$.

Движение частицы в одномерной потенциальной яме

Потенциальная яма, «ящик» – это пространственная модель, где движение свободной частицы ограничено с двух сторон бесконечно высокими вертикальными стенками (рисунок 2.3).

L – ширина ящика, ψ – волновая функция, U – потенциал поля. Чтобы волновые функции, представляющие частицу в ящике, были физически приемлемыми, их значения у стенок должны быть нулевыми, и тогда они не будут испытывать разрыва на стенках.

Это условие выполнимо, когда волновая функция принимает положительные и отрицательные значения, при этом она проходит через ноль. Нулевые точки отделены друг от друга половиной длины волны, поэтому для частицы в ящике выбираются такие волны, у которых нулевые точки находятся на стенках.

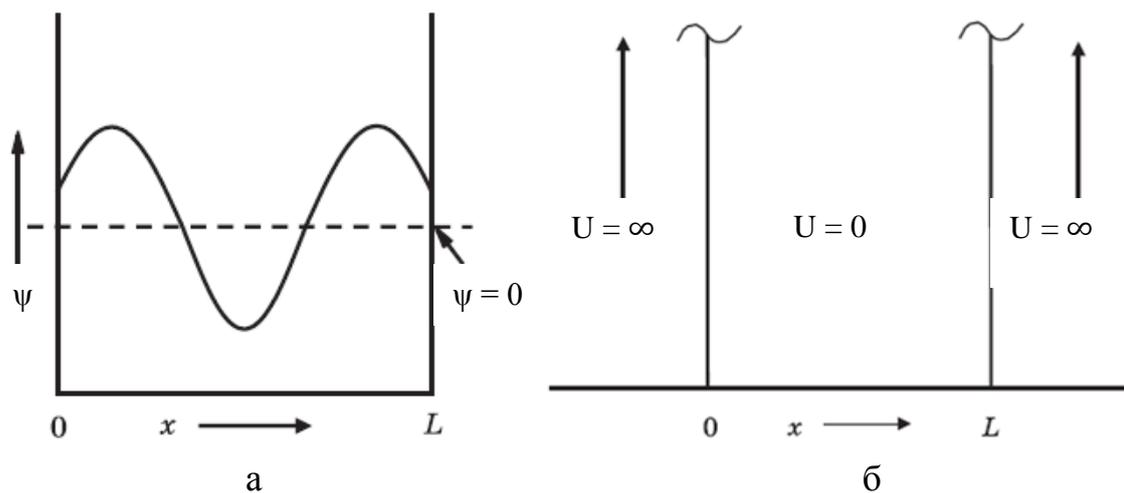


Рисунок 2.3 – а – волновая функция внутри ящика с бесконечно высокими стенками, б – идеальный одномерный ящик

На рисунке 2.4 приведены три волны, подходящие на роль волновых функций для частицы в ящике. Величина n – это число полувольт конкретной волновой функции.

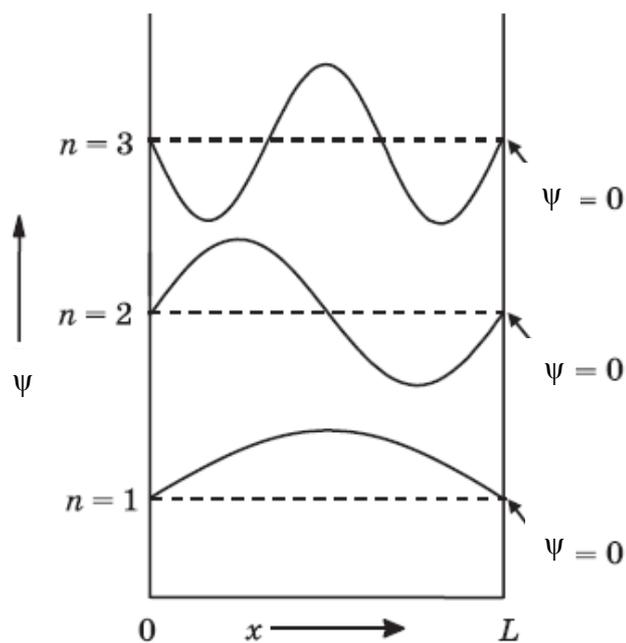


Рисунок 2.4 – Пример волновых функций внутри потенциальной ямы

От простого объяснения перейдем к математическому аппарату. Потенциальная энергия свободной частицы в зависимости от координаты x

принимает вид: $U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \in (0, 1) \\ \infty & \text{при } x \notin (0, 1) \end{cases}$. При потенциале больше нуля частица за барьер проникнуть не может, следовательно, за границей L при U стремящейся к бесконечности, а $\psi(x)$ равно нулю. В случае $x \in (0, 1)$, $U(x)$ равно нулю. В результате этого за пределами ямы уравнение Шредингера должно выглядеть следующим образом: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \infty\psi = E\psi$, его решение подобно уравнений 2.7, 2.8 и равно: $\psi(x) = c_1 \cos(kx) + c_2 \sin(kx)$, отсюда:

$$\psi(x) = A \sin(kx + \alpha). \quad (2.9)$$

Необходимо учитывать, что $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ (k – волновое число). В выражении 2.9 A и α – постоянные интегрирования, чтобы их найти, необходимо найти значения $U(x)$ при x равном нулю и x равном единице (граничные условия). Вне ямы частицы быть не может, так как $\psi(x)$ равно нулю, тогда она остается запертой в интервале $(0, 1)$. На границах этого интервала функция тоже равна нулю. Соответственно: $A \sin \alpha = 0$; $A \sin(kL + \alpha) = 0$.

Если амплитуда равна нулю, то и вероятность найти частицу в интервале от нуля до L равна нулю, то есть ее просто не существует, но этого не может быть, поэтому предположим, что α равна нулю. При этом правое равенство выполняется, а левое примет вид: $\sin kL = 0$ (здесь $k = \frac{\pi n}{L}$). Отсюда следует, что n – целое число, а волновая функция, описывающая стационарное состояние свободной частицы в потенциальной яме, примет вид

$$\psi(x) = A \sin \frac{\pi n x}{L}. \quad (2.10)$$

Квантовое число n принимает только целые значения, иначе волновые функции имели бы различные квантовые числа, и невозможно было бы посчитать число возможных стационарных состояний частицы. Волновая функция в таком виде отображает суперпозицию двух бегущих навстречу волн с одинаковой

амплитудой (рисунок 2.9 а): $\psi(x) = \frac{A}{2i}(e^{ikx} + e^{-ikx})$. Таким образом, уравнение 2.10 показывает стоячую волну, образующуюся в результате интерференции двух бегущих навстречу друг другу волн (рисунок 2.4). То есть состояния частицы внутри потенциальной ямы квантованы. Энергия частицы в таком случае будет: $-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left\{ A \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] \right\} = \frac{\hbar^2}{2m} A \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right] = E_n A \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right]$, отсюда: $E_n = \frac{(\hbar n \pi)^2}{2mL^2}$. Последнее выражение описывает дискретный энергетический спектр, а значения энергии частицы пропорциональны n^2 . Точки, в которых функция меняет знак на рисунке 2.4, называются узловыми. Функция плотности вероятности в таких точках равна нулю, а их общее число равно $(n - 1)$. От величины n зависит, какую энергию будет иметь атом водорода или водородоподобный атом $E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$.

Это выражение было сформулировано Бором в 1912 г. на основании классической теории и квантовых постулатов. Бор предположил, что стационарными движениями электрона вокруг ядра являются те, для которых момент импульса составляет целое число квантов. Таким образом, радиус первой орбиты, ближайшей к ядру, рассчитанный Бором, составляет $\frac{\hbar^2}{me^2} = 5,281 \cdot 10^{-2}$ нм. Это единица длины связи в атомной системе единиц, куда также относятся масса электрона, заряд протона, постоянная Планка и так далее. Формула Бора хорошо согласуется с формулой, открытой Бальмером ранее, для частот излучений в спектре атома водорода: $\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, (где $n_1 = 1, 2, 3$; а $n_2 = n_1 + 1$).

При излучении/поглощении фотонов атомами водорода формируется серия линий, находящихся в разных частях спектра (рисунок 2.5): серия Лаймана ($n=1$) – ультрафиолетовая часть, серия Бальмера ($n=2$) – видимая часть, серия Пашена ($n=3$) – инфракрасная часть, серия Брэкета ($n=4$), серия Пфунда ($n=5$). Указанные на рисунке длины волн, соответствуют переходам электронов с одной стационарной орбиты на другую. Переход электрона с более высокой орбиты на низкую сопровождается выделением энергии в виде кванта света, имеющего длину волны, соответствующую энергии перехода. Реальная спектральная

картина атомов показана на рисунке 2.6. Чем больше электронов в атоме, тем больше спектральных линий возможно на спектре.

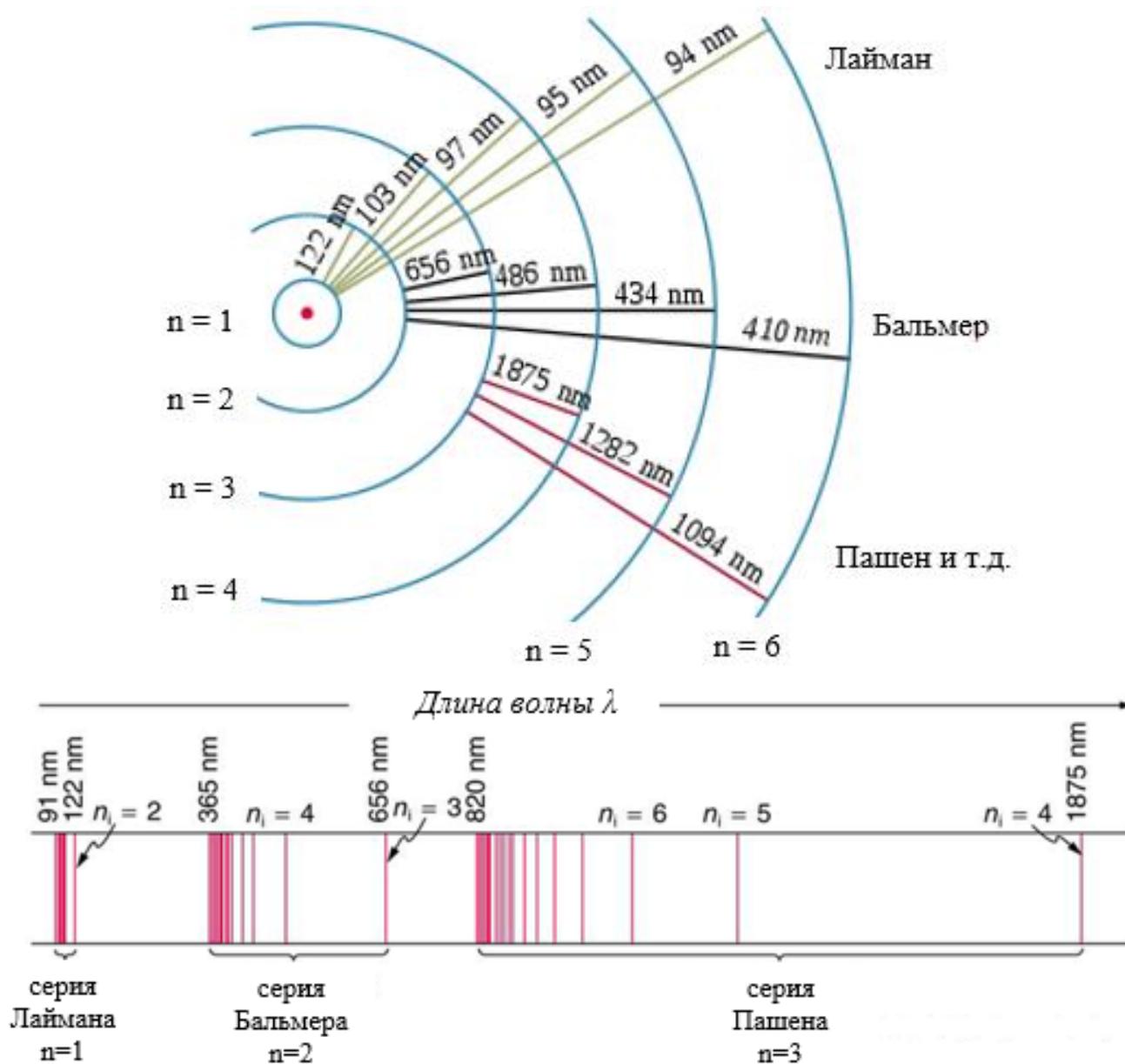
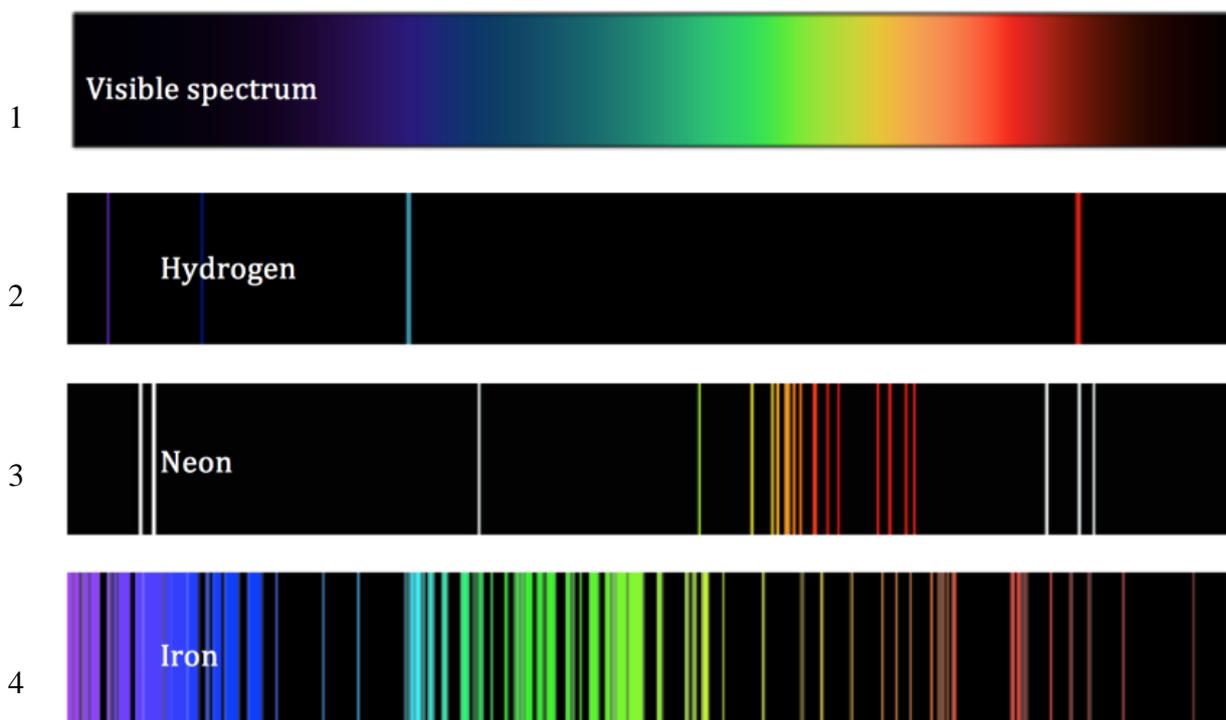


Рисунок 2.5 – Спектральные серии водорода

Стационарные состояния атома называют термами и отображают на графике в форме кривых сечения поверхности потенциальной энергии (рисунок 2.8). Очень хорошо связь между различными состояниями атома показывает диаграмма Яблонского (рисунок 2.7). На диаграмме: S_1 , S_2 –

синглетные электронные возбужденные состояния, T_1 – триплетное электронное возбужденное состояние, E – энергия.



1 – естественная дифракционная картина; (2 – 4) – спектры излучения для атома: 2 – водорода; 3 – неона; 4 – железа

Рисунок 2.6 – Спектральные линии излучения атомов химических элементов

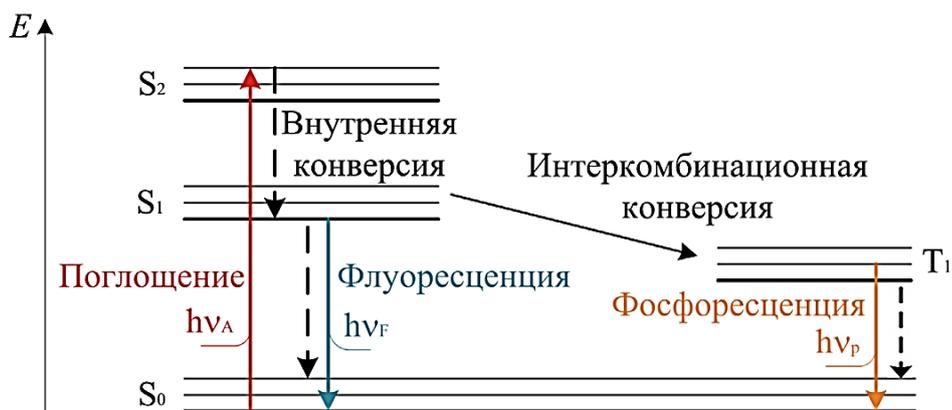


Рисунок 2.7 – Диаграмма Яблонского

Энергия атомов водорода и водородоподобных атомов определяется на основе двух параметров: постоянной Ридберга и главного квантового числа. Как уже упоминалось ранее, если несколько собственных функций в решении уравнения Шредингера имеют одно и то же значение энергии, то такие состояния называются вырожденными, одну и ту же энергию могут иметь несколько состояний. В сферической системе координат все пространственные направления эквивалентны, поэтому все состояния с разными значениями магнитного квантового числа m_l имеют одинаковую энергию. Так как число состояний равно $(2l+1)$, а для каждого значения n орбитальное квантовое число $l = n-1$, то каждому значению n соответствует n^2 волновых функций $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

Принимая во внимание то, что на каждой орбитали могут существовать два электрона с разными значениями магнитного спинового квантового числа, каждый терм вырожден $(2n^2)$ раз. На рисунке 2.8 приведен пример отображения термов на основе расчета сечения ППЭ реакций изомеризации $\text{Se}(\text{O}_2) \rightarrow \text{OSeO}$, рассчитанные методом CASSCF в симметрии C_{2v} .

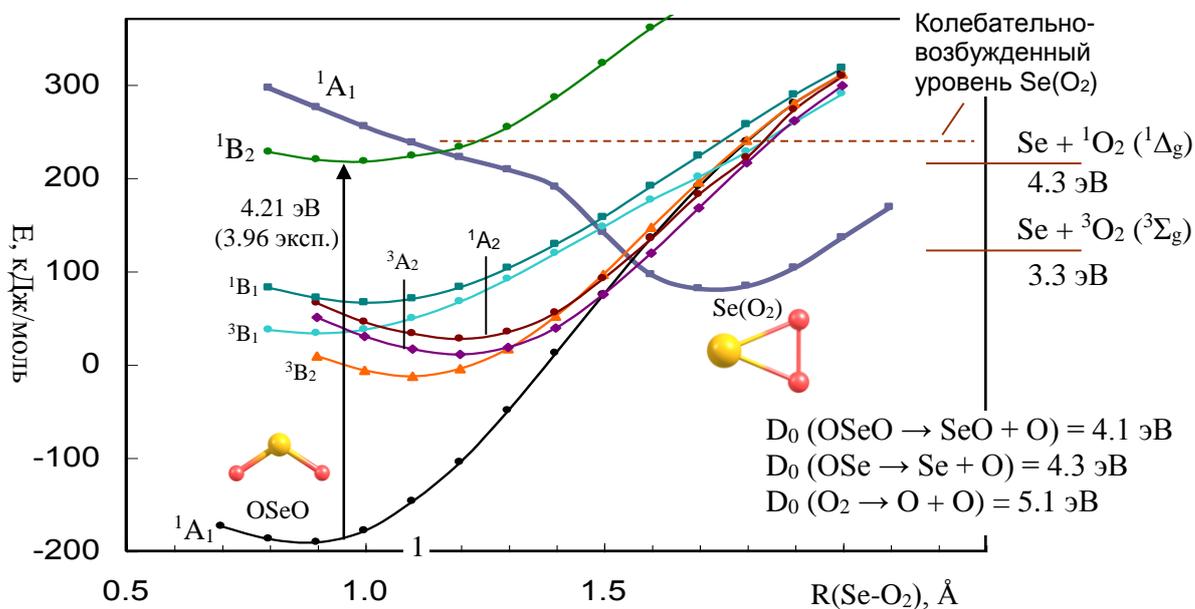


Рисунок 2.8 – Пример расчета сечения ППЭ реакций изомеризации

Рассмотрим еще один пример решения уравнения Шредингера – для прохождения частицы сквозь одномерный потенциальный барьер. Допустим, что

высота прямоугольной потенциальной ямы $U_0 U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \\ U_0 & \text{при } 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{при } x > 1 \end{cases}$. В таком

случае уравнение Шредингера будет иметь три решения, которые должны сойтись

в точках $x = 0$ и $x = 1$: $\psi_1(0) = \psi_2(0)$; $\left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=0}$ и

$\psi_2(1) = \psi_3(1)$; $\left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{x=1} = \left(\frac{d\psi_3}{dx}\right)_{x=1}$.

Решение трех уравнений запишется в виде: 1) $\psi_1(x) = Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x}$,
2) $\psi_2(x) = \alpha e^{ik_0x} + \beta e^{-ik_0x}$, 3) $\psi_3(x) = ae^{ik_0x} + be^{-ik_0x}$. При этом помним, что $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$,

а значит $k^2 = \frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}$. Используя граничные условия, получим четыре уравнения с

шестью неизвестными: 1) $A + B = \alpha + \beta$; 2) $ik_0(A - B) = ik(\alpha - \beta)$;

3) $\alpha e^{ikl} + \beta e^{-ikl} = ae^{ik_0l} + be^{-ik_0l}$; 4) $ik(\alpha e^{ikl} + \beta e^{-ikl}) = ik_0(ae^{ik_0l} + be^{-ik_0l})$.

Для того чтобы решить эти уравнения, необходимы еще два уравнения. Их можно найти из условия поведения ψ . Допустим, частица приближается к барьеру слева, значит, вероятность обнаружить ее справа равна нулю ($b = 0$). Отсюда

(Ae^{ik_0x}) – падающая волна, а (Be^{-ik_0x}) – отраженная волна. В первом уравнении A равно 1, оно определяет амплитуду падающей волны. В результате система из

четырех уравнений примет вид: 1) $1 + B = \alpha + \beta$; 2) $1 - B = \frac{k}{k_0}(\alpha - \beta)$;

3) $\alpha e^{ikl} + \beta e^{-ikl} = ae^{ik_0l}$; 4) $\frac{k}{k_0}(\alpha e^{ikl} - \beta e^{-ikl}) = ae^{ik_0l}$.

Ни один из коэффициентов B , α , β , а не равен нулю. Это значит, что существует нулевая вероятность обнаружить частицу при любых x , даже внутри барьера и справа от него. Значит, обнаружить частицу при $x > 0$ можно, даже если $E < U_0$. Отсюда следует вывод, что частицу можно обнаружить за потенциальным барьером. Такое квантовое явление называется туннельным эффектом (рисунок 2.9: а – схема интерференции падающей и отраженной волн; б – часть электронного пучка отражается, справа электроны, прошедшие за барьер) и доказывается только квантовой механикой. Такой парадокс имеет разнообразные

экспериментальные подтверждения, например, радиоактивный α -распад ядра. Способность частицы преодолеть барьер определяет коэффициент прозрачности:

$$1) D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)L}\right); \quad 2) D = D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U_0 - E)} dx\right).$$

Первое выражение для барьера прямоугольной формы, второе – для барьера произвольной формы.

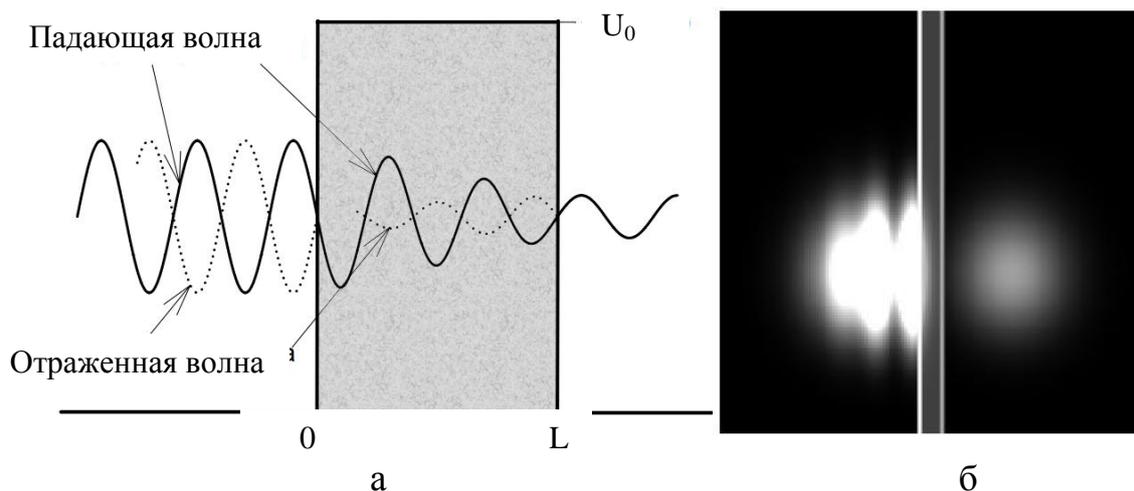


Рисунок 2.9 – Демонстрация туннельного эффекта: а – схематическое отображение; б – наглядное отображение

Чтобы частица преодолела барьер, она должна быть очень мала. Чем больше масса и выше/шире барьер, тем меньше коэффициент прозрачности. Для обнаружения туннельного эффекта необходимо выполнение условия

$L\sqrt{2m(U_0 - E)} \approx \hbar$, то есть, если убрать постоянную Дирака, то коэффициент прозрачности (D) равен нулю, что характерно для классической механики, где такие явления невозможны.

Изучение движения частиц в линейном гармоническом осцилляторе, является последним примером решения уравнения Шредингера.

«В классической механике линейным гармоническим осциллятором называется точка с массой m , совершающая под действием силы $F = -kx$

гармонические колебания по прямой»: $x = a \cos(\omega_0 t)$, где $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ – квадрат частоты колебания.

В квантовой химии широко используются представления о колебаниях атомов в виде гармонического осциллятора. Например, при расчете барьеров активации необходимо учитывать энергию нулевых колебаний (рисунок 2.10), так как при протекании химической реакции происходит разрыв одних связей и образование других, что сопровождается потерей энергии колебания атомов реакционного центра. Энергия нулевых колебаний (E_0) – наименьшая энергия квантового осциллятора равная $\frac{\hbar\omega_0}{2} \neq 0$.

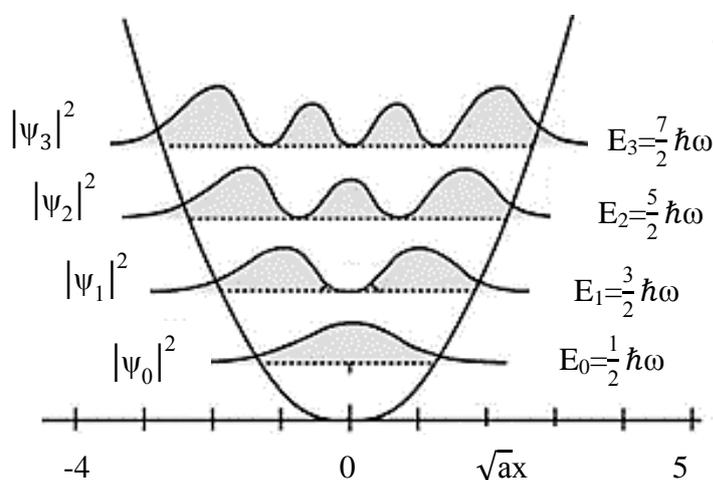


Рисунок 2.10 – Линейный гармонический осциллятор

3 Квантовая химия – основа низкоразмерных структур [9, 10, 13, 18-20]

Низкоразмерными, в отличие от объемных (3D), называют такие кристаллы, в которых движение носителей заряда ограничено в одном (1D), двух (2D) или трех измерениях (0D). Уменьшение размеров частиц до нанометрового диапазона приводит к проявлению квантово-механических эффектов, возникающих при пространственных ограничениях движения носителей заряда; энергия которых становится дискретной. Число уровней энергии зависит от размера «потенциальной ямы», высоты потенциального барьера и массы носителя заряда. Увеличение размера «ямы» ведет к росту числа уровней энергии, которые при этом становятся все ближе друг к другу, пока не сольются, и энергетический спектр не станет «сплошным». Ограничить движение носителей заряда можно по одной координате (квантовые пленки – 2D), по двум координатам (квантовые проволоки (нити) – 1D) или по всем трем направлениям (квантовые точки – 0D).

3.1. Принцип размерного квантования в электронных системах

В квантовой механике картина движения электронов описывается с учетом ограничения на точность в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга. За распределения частиц в пространстве «отвечает» волновая функция ψ . Квадрат $|\psi|^2$ определяет вероятность обнаружения частицы в интервале равном $|\psi|^2 \Delta x$. Если электрон заперт в атоме, молекуле или любой потенциальной яме, то волновая функция ψ представляет собой стоячую волну. В прямоугольной потенциальной яме по своей форме волна будет такой же, как и в случае натянутой струны. Стоячие волны, описывающие электронные состояния в яме (синусоиды) обращаются в нуль в точках $x = 0$ и $x = L$.

Весь комплекс явлений, понимаемых под словами «электронные свойства низкоразмерных систем» имеет в основе фундаментальный физический факт: изменение энергетического спектра электронов и дырок в структурах с очень малыми размерами. Кроме увеличения минимальной энергии частицы, квантово-размерный эффект приводит, также, к квантованию энергий ее возбужденных состояний. Для свободной частицы, с эффективной массой m^* , движение которой, в кристалле, в направлении оси z , ограничено непроницаемыми барьерами (барьерами с бесконечной потенциальной энергией), энергия основного состояния, по сравнению с состоянием без ограничения, возрастает на величину $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2}$. Это увеличение энергии называется энергией размерного квантования частицы. Она является следствием принципа неопределенности. Если частица ограничена в пространстве вдоль оси z в пределах расстояния L , неопределенность z -компоненты, ее импульса – возрастает на величину порядка $\frac{\hbar}{L}$, а кинетическая энергия частицы увеличивается на величину E_1 . Поэтому рассмотренный эффект называют квантово-размерным эффектом. Согласно законам квантовой механики, энергия электронов в такой яме квантуется, то есть может принимать только некоторые дискретные значения E_n , где n – натуральное число, которое принимает целочисленные значения от единицы до бесконечности. Дискретные значения энергии называют уровнями размерного квантования $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m^* L^2}$. Если расстояние между энергетическими уровнями становится сопоставимым с тепловой энергией $k_B T$, то возрастает заселенность высоких уровней. Для квантовой точки условие, при котором, заселением более высоко лежащим уровнем можно пренебречь, записывается как $k_B T \leq \frac{1}{3}(E_2 - E_1)$, где E_2, E_1 – энергии 1-го и 2-го уровней размерного квантования. Это означает, что преимущества размерного квантования могут быть полностью реализованы. Это условие для верхнего предела квантования.

В качестве верхнего предела должно быть значение энергии верхнего края проводимости, но поскольку функция Ферми-Дирака для энергий $E > E_F$

(E_F – энергия Ферми для электронов) экспоненциально быстро убывает с увеличением энергии, то замена верхнего предела на бесконечность не меняет значение интеграла. Подставляя в интеграл значения функций, получаем:

$$n = N_c e^{-\frac{E - E_F}{kT}}; N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Концентрация электронов в зоне проводимости находится путем суммирования по всем состояниям: $n = \int_{E_c}^{\infty} g(E) f(E, T) dE$. Свойства равновесных электронов в полупроводниках зависят от функции распределения Ферми f , которая определяет вероятность того, что электрон будет находиться в квантовом состоянии (рисунок 3.1) с энергией E :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}},$$

где E_F – уровень Ферми (электрохимический потенциал, максимальная энергия электрона в основном состоянии при $T = 0$ К),

T – абсолютная температура,

k – постоянная Больцмана.

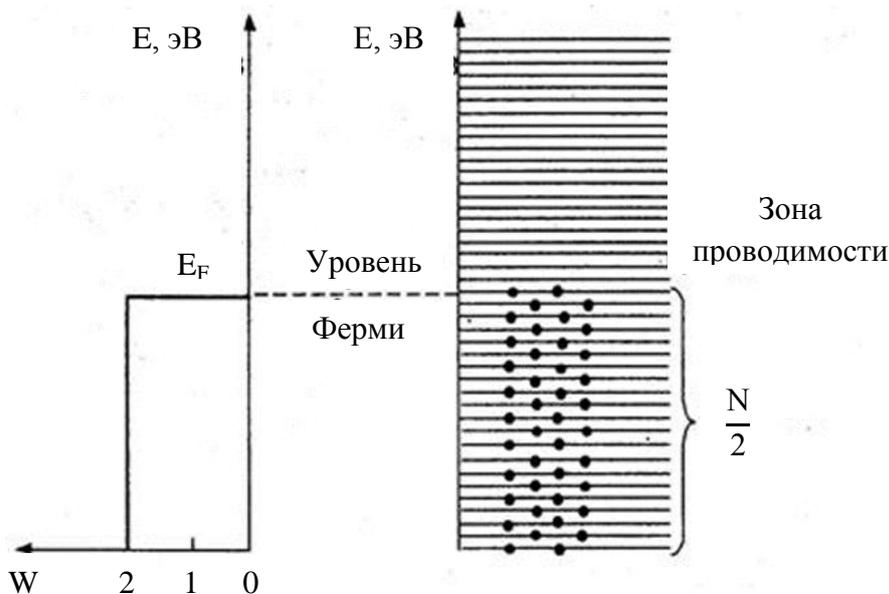


Рисунок 3.1 – Распределение электронов по зонам, уровень Ферми

Вычисление статистических величин существенно упрощается, когда уровень Ферми (E_F) лежит в запрещенной зоне энергий и значительно удален от дна зоны проводимости $E_c(E_c - E_F) > kT$. Тогда в распределении Ферми-Дирака единицей в знаменателе можно пренебречь и оно переходит в распределение Максвелла-Больцмана классической статистики. Это случай невырожденного полупроводника $f(E,T) = e^{-\frac{E-E_F}{kT}}$.

Формулы для расчета энергий Ферми в низкоразмерных структурах трех типов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Формулы для оценки энергии Ферми в квантовых структурах

Название	Электронная система	Энергия Ферми (E_F)
Квантовая проволока	Одномерная (1D)	$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{4} n^{\frac{2}{1}}$
Квантовая яма	Двумерная (2D)	$\frac{\hbar^2}{2m} 2\pi n^{\frac{2}{2}}$
Квантовая точка	Трёхмерная (0D)	$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$

Нижний предел размерного квантования определяется критическим размером D_{min} , при котором в квантово-размерной структуре существует хотя бы один электронный уровень. D_{min} зависит от разрыва зоны проводимости ΔE_0 в соответствующем гетеропереходе, используемом для получения квантово-размерных структур. В квантовой яме хотя бы один электронный уровень существует в случае, если ΔE_0 превышает величину

$$\Delta E^* = \frac{\hbar}{2m^*} \left(\frac{\pi}{D_{min}} \right)^2 - \Delta E_1^{UW},$$

где \hbar – постоянная Планка;

m^* – эффективная масса электрона;

ΔE_1^{UW} – первый уровень в прямоугольной квантовой яме с бесконечными стенками.

Функцию плотности состояний в низкоразмерных системах в общем случае рассчитать практически невозможно, так как изоэнергетические поверхности могут иметь довольно сложную форму. В простейшем случае изотропного параболического закона дисперсии, справедливого для краев энергетических зон, можно найти число квантовых состояний, приходящихся на объем сферического слоя, заключенного между двумя близкими изоэнергетическими поверхностями, соответствующим энергиям E и $E + dE$. Объем сферического слоя в k -пространстве составляет: $dU = 4\pi k^2 dk$, здесь dk – толщина слоя. На этот объем будут приходиться dN состояний: $dN = g(k)dU = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2}$. Учитывая связь E и k по параболическому закону: $E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. Тогда получим: $dN = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE$, m^* – эффективная масса электрона. Отсюда плотность состояний по энергии равна: $g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$. Таким образом, в трехмерных кристаллах с параболическим энергетическим спектром при увеличении энергии плотность разрешенных энергетических уровней (плотность состояний) увеличивается пропорционально $E^{\frac{1}{2}}$. Квантово-размерные эффекты проявляют себя, когда характерная квантовая длина носителя заряда, определяемая длиной волны де-Бройля или размером волновой функции электронов или дырок, приводит к появлению энергетических минизон.

Важной характеристикой любой электронной системы наряду с ее энергетическим спектром является плотность состояний $g(E)$ – количество состояний, приходящихся на единичный интервал энергии E . Для трехмерных кристаллов плотность состояний определяется с использованием циклических граничных условий Борна-Кармана, из которых следует, что компоненты волнового вектора электрона принимают ряд дискретных значений: $k_x = \frac{2\pi}{L} n_1$; $k_y = \frac{2\pi}{L} n_2$; $k_z = \frac{2\pi}{L} n_3$. Здесь $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, для кристалла в форме куба со стороной L . Объем k -пространства, приходящийся на одно квантовое состояние,

равен $(2\pi)^3 N$, где $V = L^3$ – объем кристалла. Число электронных состояний, приходящихся на элемент объема $dk = dk_x dk_y dk_z$ рассчитанное на единицу объема равно: $dN = 2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} = \frac{2dk}{(2\pi)^3}$. Здесь множитель «два» учитывает две ориентации спина. Число состояний, приходящихся на единичный объем в обратном пространстве, то есть плотность состояний, не зависит от волнового вектора $g(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{2}{(2\pi)^3}$. В обратном пространстве разрешенные состояния распределены с одинаковой плотностью.

Наноструктуры являются элементами, из которых создают все устройства наноэлектроники, нанофотоники, наномеханики. Низкоразмерная система электронов толщиной порядка длины волны от 10 до 30 нм является искусственным макроскопическим квантовым объектом, идеальным для фундаментальных исследований.

3.2 Низкоразмерные структуры и устройства

Квантовые точки (quantumdots) – структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний (нульмерные структуры). Как физический объект они известны довольно давно, сегодня это одна из интенсивно развиваемых форм гетероструктур. Квантовые точки – основа технологии нового поколения полупроводниковых приборов, лазеров, диодов, ячеек солнечных батарей, представленных в форме коллоидных нанокристаллов, они являются изолированными и мобильными объектами, находящимися в растворителе. Их можно использовать для построения различных ассоциатов, гибридов, упорядоченных слоев, конструировать на их основе элементы электронных и оптоэлектронных устройств, пробники и сенсоры для анализов в микрообъемах вещества, флуоресцентные, хемилюминесцентные и фотоэлектрохимические наноразмерные датчики. Также находят они применение

в молекулярной медицине, биологических исследованиях и даже являются основой наноустройств будущего. Многообещающими строительными блоками для новых материалов являются коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы, носители заряда в которых ограничены в пространстве в трех направлениях (рисунок 3.2).

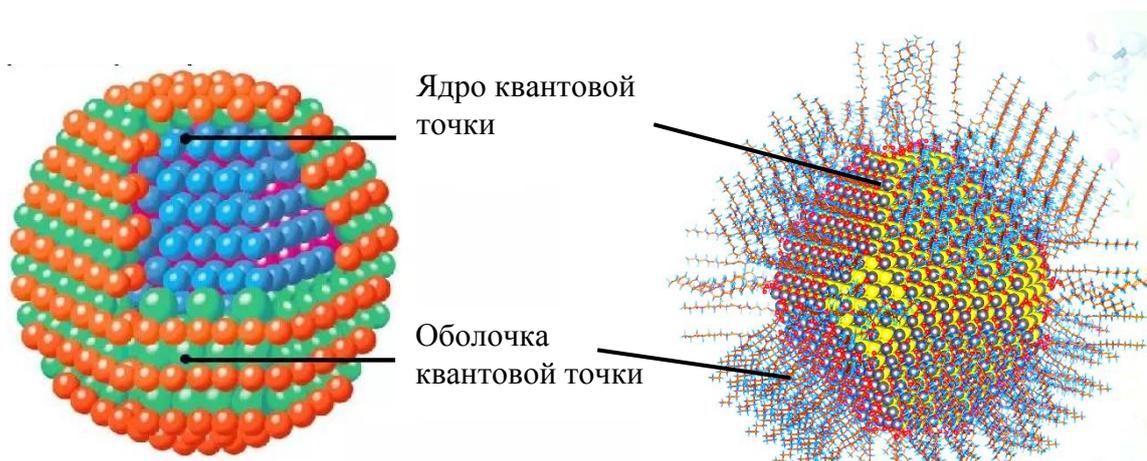


Рисунок 3.2 – Модели квантовых точек, полученных коллоидным способом, с защитными оболочками

Полное число состояний N , имеющих одинаковую энергию, рассчитанное на единицу объема $N = at$, а – фактор вырождения уровня.

Вырождение уровней в первую очередь определяется симметрией задачи. Например, для квантовой точки с одинаковыми размерами во всех трех измерениях уровни будут трехкратно вырождены, если два квантовых числа равны между собой и не равны третьему. И шестикратно вырождены, если все квантовые числа не равны между собой. Реальные квантовые точки содержат большое число атомов до 10^6 единиц.

При трехмерном ограничении движения частиц возникает задача нахождения разрешенных состояний в квантовой точке или нульмерной системе. Используя приближение эффективной массы и параболический закон дисперсии, для края изотропной энергетической зоны спектр разрешенных состояний квантовой точки с одинаковым размером d вдоль всех трех координатных осей

будет иметь вид: $E(m,n,l) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\left(\frac{\pi}{d} \right)^2 (m^2 + n^2 + l^2) \right]$. Здесь m, n, l – положительные числа нумерующие подзоны (1, 2, 3 и так далее). Энергетический спектр квантовой точки представляет собой набор дискретных разрешенных состояний, соответствующих фиксированным m, n, l . Распределение числа разрешенных состояний N в зоне проводимости для квантовой точки с одинаковыми размерами во всех трех измерениях показано на рисунке 3.3, цифры обозначают квантовые числа; в скобках указаны факторы вырождения уровней.

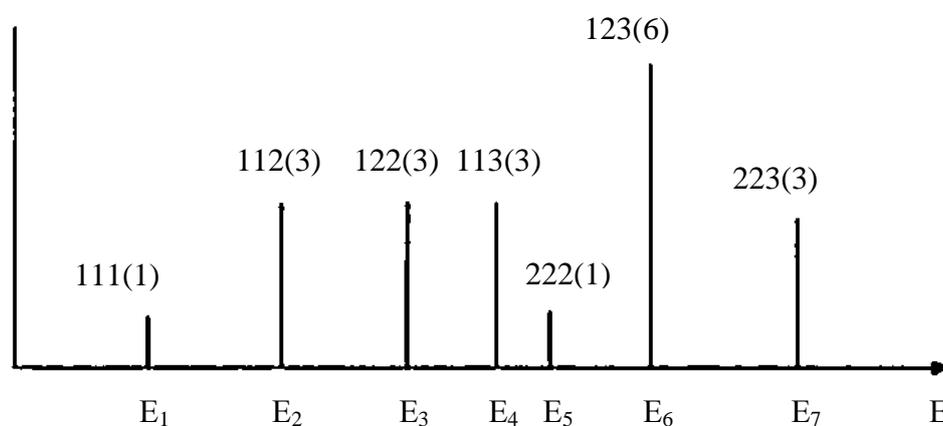


Рисунок 3.3 – Зависимость плотности состояний в квантовой точке от энергии

Общими свойствами нульмерных ограниченных систем являются: уширение запрещенной зоны, повышение силы осцилляторов, особенности поглощения падающего света, уширение линий спектра. По мере уменьшения размерности системы от 3D к 0D плотность энергии электронных состояний возрастает, и возрастают силы осцилляторов, соответствующие оптическим переходам. Концентрация энергетических состояний используется для повышения коэффициента усиления лазерных устройств. При уменьшении размерности системы сильнее проявляются электрооптические эффекты, которые используются для создания оптоэлектронных модуляторов на квантовых ямах. Оптические спектры квантовых точек не зависят от температуры. Ширина спектральных линий не зависит от температуры, так как

эти линии дискретные. При высокой однородности размеров квантовых точек ширина линий составляет 0,01 эВ. Квантовые точки способны поглощать свет с любого направления.

Уширение запрещенной зоны – важнейшая особенность квантовых точек по сравнению с массивным образцом. В режиме «сильной локализации» когда размер квантовой точки меньше радиуса экситона, энергия квантовой локализации превышает энергию кулоновского взаимодействия. Энергетический спектр квантовой точки соответствует трехмерному потенциальному ящику (рисунок 3.4).

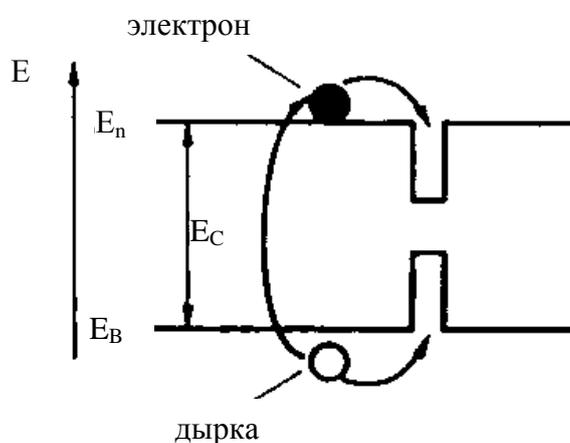


Рисунок 3.4 – Зонная структура полупроводника с квантовой точкой

Квантовые нити (англ. *quantum wire*) – объекты нитеобразной формы с поперечными размерами (от 1 до 10 нм), удовлетворяющими условию размерного квантования. Потенциальная энергия электрона в таком объекте ниже, чем за его пределами, и движение электрона ограничено в двух измерениях. В квантовых нитях движение носителей зарядов ограничено в двух направлениях и проводимость нитей имеет ступенчатый характер, в зависимости от концентрации носителей. При этом, за счет малых поперечных размеров нити движение в плоскости yz квантуется и его энергия может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i (где $i = 1, 2$ и так далее). Дискретному уровню E_i соответствует целый набор возможных состояний, отличающихся

импульсом p_x . При этом обычно говорят не об уровне, а о подзоне размерного квантования с номером i . В пределах одной подзоны плотность состояний уменьшается с увеличением энергии. Полная плотность состояний представляет собой суперпозицию одинаковых убывающих функций (соответствующих отдельным подзонам), смещенных по оси энергии E .

Квантовые нити являются базой для создания элементов новой электроники, работающей на специфических образованиях – связанных кулоновскими силами парах электрон-дырка – экситонах. Новый раздел электроники и называется экситоникой. Уже появились оптические модуляторы, фазовращатели, переключатели и битастабильные элементы. Примеры форм квантовых нитей приведены на рисунке 3.5.

Большинство способов изготовления квантовых нитей основываются на том, что в системе с двумерным электронным газом (на основе гетероструктур) ограничивается движение электронов еще в одном из направлений или «вырезанием» узкой полоски с помощью литографической техники, или образованием гетерограницы на поверхности полупроводниковой структуры.

Самые изучаемые типы квантовых нитей показаны на рисунке 3.6. На рисунке 3.6 б изображены: 1 – полупроводник с широкой запрещенной зоной (AlGaAs); 2 – полупроводник с узкой запрещенной зоной (GaAs); 3 – металлический затвор. Вдоль гетерограницы (между первой и второй зонами) идет узкий электронный канал (красная штрих-линия). Синие штрих-зоны – области, обедненные электронами.

В квантовых нитях носители зарядов свободно могут двигаться лишь в одном направлении (например, вдоль оси x). В поперечном сечении уз энергия квантуется и принимает дискретные значения E_{mn} . Полный спектр является дискретно-непрерывным, только с одной непрерывной степенью свободы:

$$E = E_{mn} + \frac{p_x^2}{2m^*}.$$

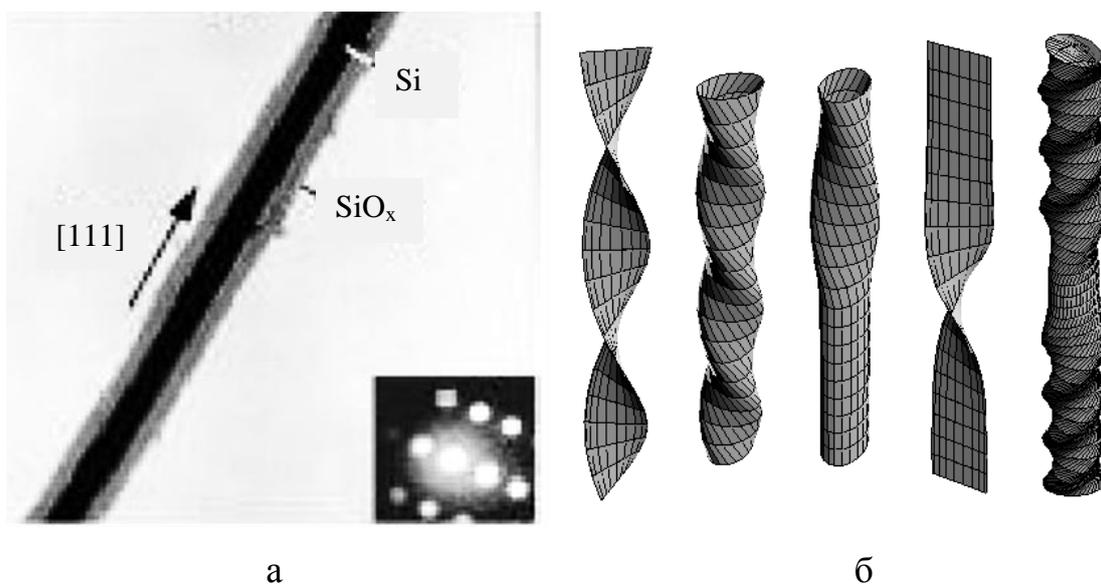


Рисунок 3.5 – Строение квантовых нитей: а – фотография реальной квантовой нити (увеличение 200 000 крат); б – модели квантовых нитей

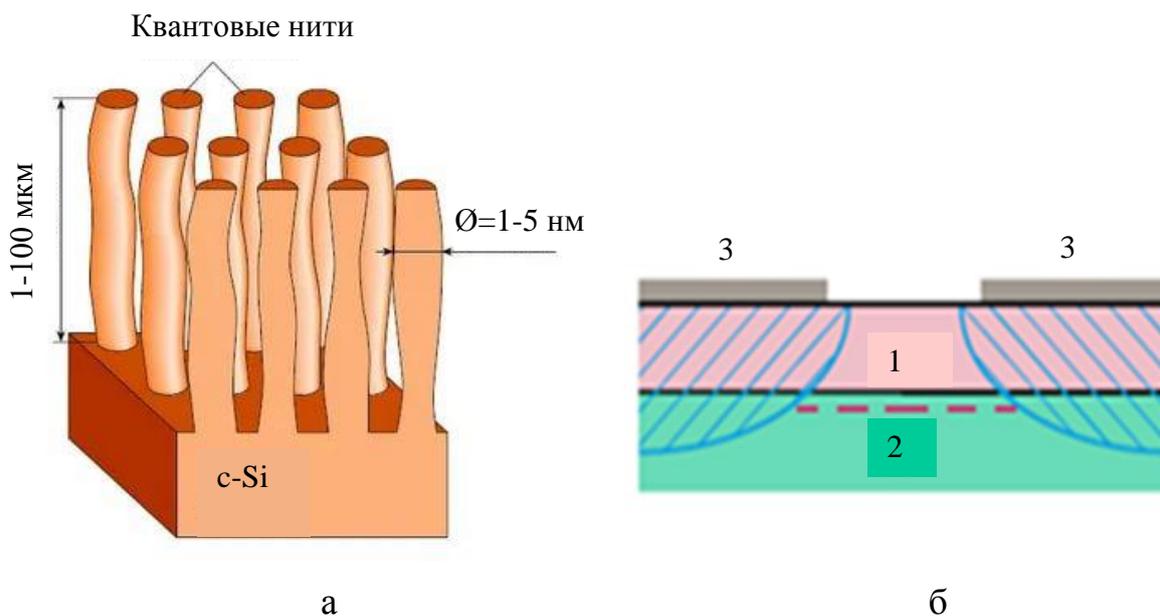


Рисунок 3.6 – Квантовые нити: а – пористый кремний; б – полупроводниковая гетероструктура с квантовыми нитями

Энергетический спектр электронов для квантовой нити обычно рассматривают как распределение квантовых состояний в обратном k -

пространстве: $k_x = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E - E_{mn})}$, где $dk_x = \frac{\sqrt{2m^*}}{2\hbar\sqrt{E-E_{mn}}} dE$. Плотность состояний в

квантовой проволоке зависит от энергии. Энергетический спектр квантовой нити разбивается на отдельные перекрывающиеся одномерные подзоны (параболы). Движение электронов вдоль оси x оказывается свободным (но с эффективной массой), а вдоль двух других осей движение ограничено. В этом случае, энергетический спектр квантовой нити можно описать формулой:

$$E(n,m,k_x) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\left(\frac{\pi}{d} \right)^2 (m^2 + n^2) \right],$$

где ось x направлена вдоль квантовой нити,

d – толщина квантовой нити вдоль осей y и z ,

k_x – одномерный волновой вектор,

m, n – целые положительные числа, характеризующие квантовые подзоны.

При выводе этой формулы учтено спиновое вырождение состояний и то, что одному интервалу dE соответствуют два интервала $\pm dk_x$ каждой подзоны, для которой: $E - E_{mn} > 0$ (рисунок 3.7). Энергия зоны E отсчитывается от дна зоны проводимости массивного образца и для дна подзоны с заданными n и m она будет равна: $E_{mn} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\pi}{d} (m^2 + n^2) \right]$.

Плотность состояний g_{kn} зависит от энергии:

$$g_{kn}(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi\hbar d^2} \sum_m \sum_n \frac{\Theta(E-E_{mn})}{\sqrt{E-E_{mn}}}$$

В пределах отдельной подзоны плотность состояний уменьшается с увеличением энергии (рисунок 3.7). Полная плотность состояний представляет собой суперпозицию одинаковых убывающих функций, соответствующих отдельным подзонам, смещенным по оси энергии.

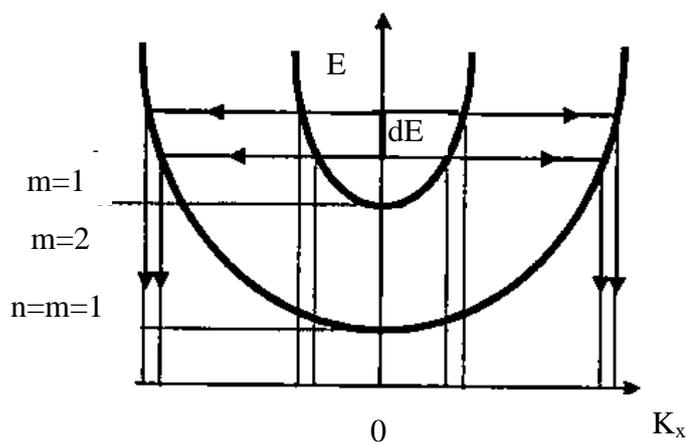


Рисунок 3.7 – Распределение энергии электронов в квантовой нити в k -пространстве

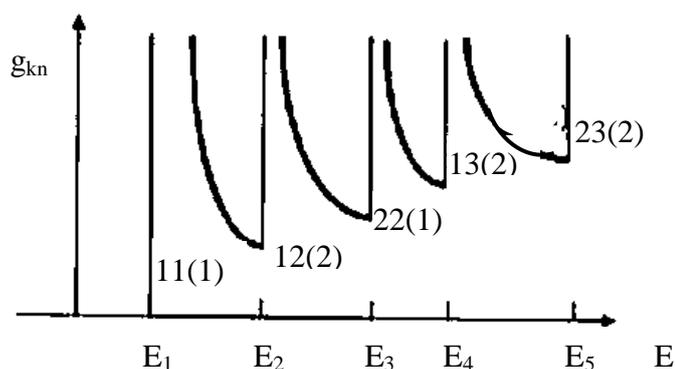


Рисунок 3.8 – Плотность состояний (g_{kn}) внутри подзоны

На рисунке 3.8 цифры у кривых показывают квантовые числа n и m . В скобках указаны факторы вырождения уровней подзон. При $E = E_{mn}$ плотность состояний равна бесконечности. Подзоны с квантовыми числами $n \neq m$ оказываются дважды вырожденными (только для $L_x = L_z = d$).

Квантовые пленки (двумерные низкоразмерные системы). В двумерной системе состояния электрона проводимости определяются тремя числами n, k_x, k_y . Энергетический спектр разбивается на отдельные двумерные подзоны E_n , соответствующие фиксированным значениям n .

Полная энергия носителей для изотропного параболического закона дисперсии в квантово-размерной пленке имеет смешанный дискретно-непрерывный спектр: $E = E_n + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2)$.

Для определения зависимости плотности состояний от энергии для двумерной системы (рисунок 3.9) необходимо, при заданном n найти площадь (S) кольца, ограниченного двумя изоэнергетическими поверхностями, соответствующие энергиям E и $E + dE$: $S = 2\pi k_p dk_p$, где $k_p = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ – величина двумерного волнового вектора, соответствующая данным n и E ; dk_p – ширина кольца. Так как одному состоянию в плоскости (k_x, k_y) соответствует площадь: $dS = \frac{(2\pi)^2}{L^2}$, где L^2 – площадь двумерной пленки толщиной a . Число электронных состояний в кольце, рассчитанное на единицу объема кристалла, будет равно с учетом спина электрона: $dN = \frac{2S}{VdS} = \frac{2S}{aL^2dS} = \frac{k_p dk_p}{\pi a} = \frac{dk^2}{2\pi a}$.

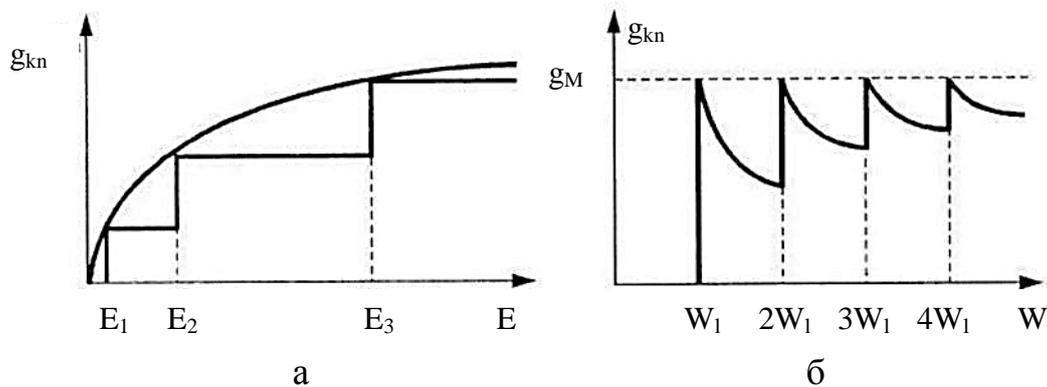


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности состояний g_{kn} двумерной пленки от: а – энергии; б – толщины

Электроны в пленке находятся в потенциальной яме глубиной, равной работе выхода. Глубину потенциальной ямы можно считать бесконечно большой, поскольку она на несколько порядков превышает тепловую энергию носителей. Типичные работы выхода (W) имеют величину от 4 до 5 эВ, а характерная

тепловая энергия носителей kT при комнатной температуре равна 0,026 эВ. В квантово-размерных системах за счет меньшей плотности состояний условие полного вырождения не требует экстремально высоких концентраций или низких температур и достаточно часто реализуется в экспериментах. Например, в n-GaAs при $N_{2D} = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ вырождение наблюдается уже при комнатной температуре.

Тонкая пленка в которой движение электрона ограничено в одном направлении, является простейшей квантовой ямой.

Квантовая яма (quantum wells) – это потенциальная яма, ограничивающая подвижность частиц с трех до двух измерений, заставляя их двигаться в плоском слое. Квантовая яма – образец, один размер которого лежит в нанодиапазоне, а два других – в микродиапазоне и выше. Примеры: графен, монослой, нанослой на подложке (рисунок 3.10), нанопленка. На изображении показаны изменения плотности электронных состояний.

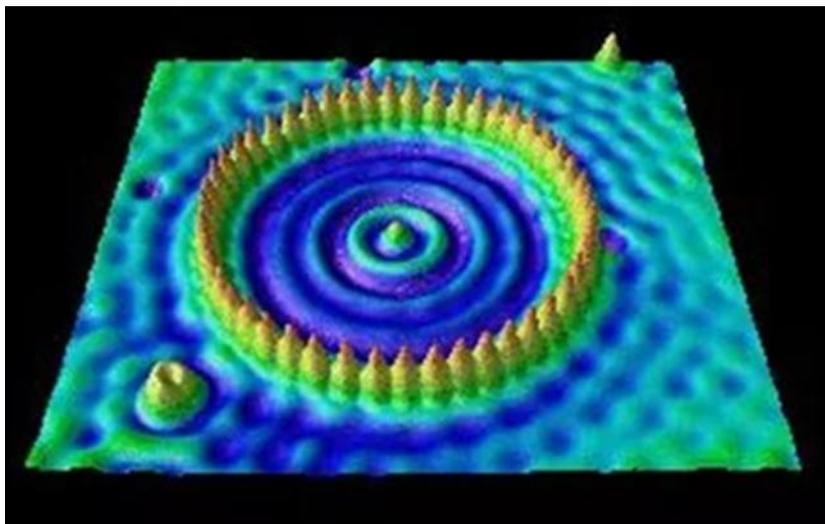


Рисунок 3.10 – Атомы Fe на кристалле Cu (111) при 4 К формируют «квантовый коралловый риф» диаметром 14,3 нм

Квантовая яма – это тонкий плоский слой полупроводникового материала толщиной от 1 до 10 нм, внутри которого потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами. Минимальная энергия частицы, находящейся в яме, не

может быть равной нулю. Всегда существует энергия так называемых нулевых колебаний. В квантовой яме спектр энергии квантуется только в одном направлении.

Квантовые ямы создают, помещая тонкий слой полупроводника с узкой запрещенной зоной между двумя слоями материала с более широкой запрещенной зоной. В результате электрон оказывается запертым в одном направлении, что и приводит к квантованию энергии поперечного движения. В то же время в двух других направлениях движение электронов будет свободным, поэтому можно сказать, что электронный газ в квантовой яме становится двумерным.

Наилучшие результаты в приготовлении квантовых структур достигнуты с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии в глубоком вакууме. Этот метод позволяет выращивать совершенные монокристаллические слои толщиной всего несколько периодов решетки (около 0,2 нм).

На рисунке 3.11 изображены три функции (E – энергия электрона на разных уровнях, L – размер ямы), соответствующие энергиям E_1 ($n = 1$); E_2 ($n = 2$); E_3 ($n = 3$), для которых наблюдаются неравномерные плотности вероятности распределения электронов (минимумы и максимумы плотности вероятности). Длины волн ψ -функций, описывающих электронные состояния с различными n , удовлетворяют условиям $\frac{\lambda_n}{2} = \frac{a}{n}$, то есть в яме укладывается целое число полуволен.

Величина первого уровня в реальной квантовой яме зависит от ее ширины и глубины. Если ширина ямы равна 5 нм, то $E_1 = 0,02$ эВ. Однако электронная масса в яме может существенно отличаться от массы свободного электрона $m = 10^{-31}$ кг. В квантовой яме его масса в десять раз меньше массы свободного электрона, поэтому $E_1 = 0,2$ эВ. Эта величина определяет характерный масштаб электронных энергий в квантовых ямах.

Если яма имеет конечную глубину (десятые доли эВ), то в ней находятся только два дискретных уровня, а волновые функции на границе ямы не обращаются в нуль. И электрон можно обнаружить за пределами ямы, где полная энергия меньше потенциальной. В квантовой физике и химии это возможно.

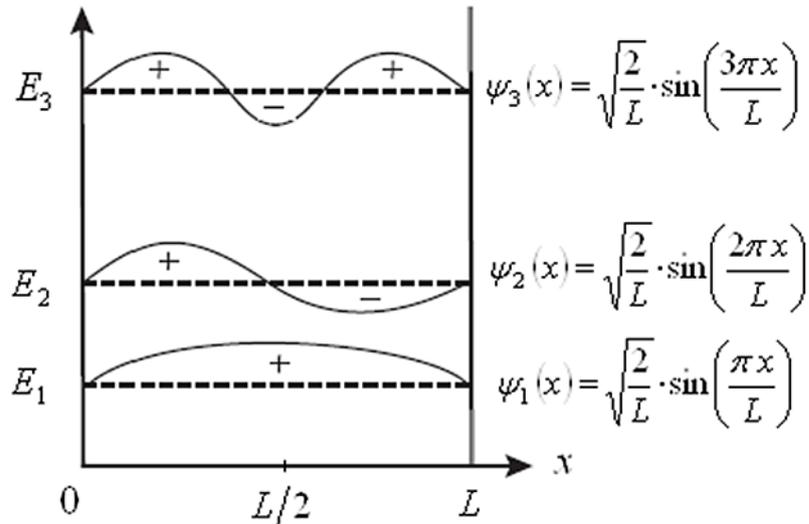


Рисунок 3.11 – Волновые функции и энергии электрона, находящегося в бесконечно глубокой потенциальной яме

Квантовая яма, сформированная в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной, заключенном между двумя полупроводниками, обладающими более широкой запрещенной зоной (рисунок 3.12).

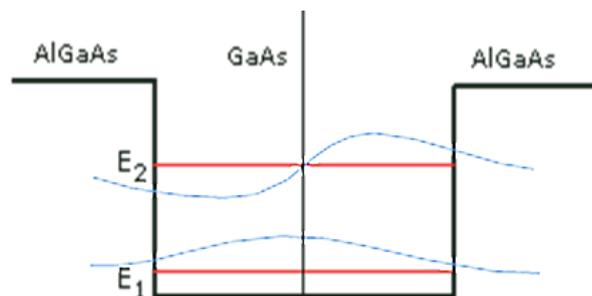


Рисунок 3.12 – Квантовая яма в слое полупроводника с узкой запрещенной зоной

Квантовое ограничение ведет к увеличению минимальной энергии запятого электрона, сопровождающегося дополнительным квантованием энергетических уровней, подобных его возбужденному состоянию и приводит

к отличию электронных свойств наноразмерных структур от известных объемных свойств материала, из которого они созданы (рисунок 3.13).

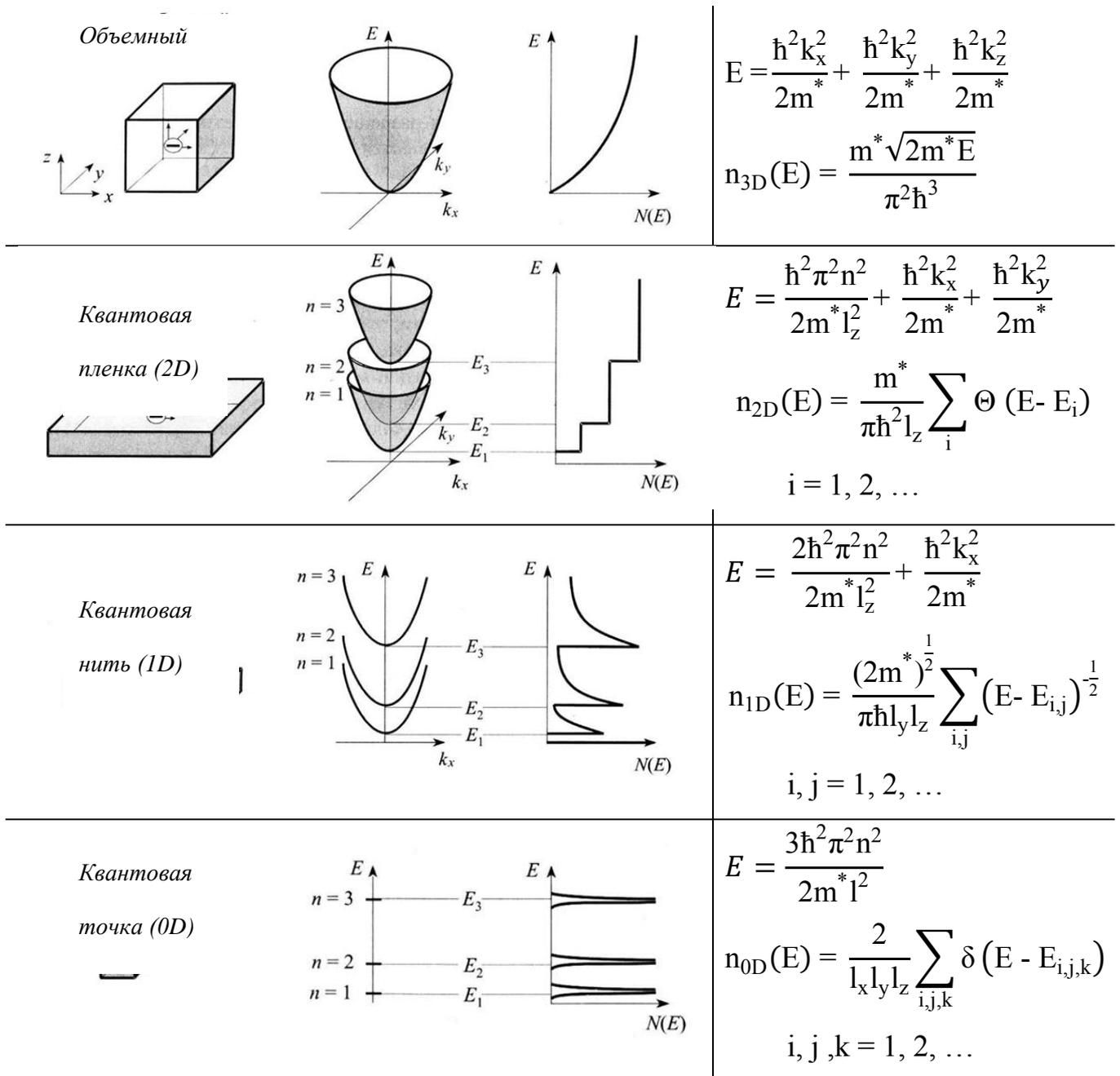


Рисунок 3.13 – Энергетические диаграммы и плотности состояний элементарных низкоразмерных структур (в сравнении с трехмерной структурой)

Квантовые пленки, квантовые проволоки и квантовые точки являются элементарными низкоразмерными наноструктурами, которые следует

рассматривать как идеализированные объекты, представляющие собой фундаментальные следствия проявления эффекта квантового ограничения. Они еще недостаточно хорошо изучены; до массового использования их в нашей науке и технике все еще далеко. Но уже понятно, что наноструктуры, представляющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке и иметь контакт с другими структурами и функциональными элементами. Для создания приборов необходимы комбинации низкоразмерных структур. При этом, несмотря на расширение спектра новых квантовых эффектов, изученных учеными, во всех низкоразмерных устройствах закономерности квантовых ограничений остаются доминирующими.

4. Основные технологии получения низкоразмерных структур [10, 13, 18-20]

Нанотехнология – это совокупность технологий и методик, позволяющих манипулировать отдельными атомами и молекулами с размерами от 1 до 100 нм. Фундаментальной основой для нанотехнологии являются физика, химия и молекулярная биология в совокупности с их математическим аппаратом. Впервые это научное направление обозначил Нобелевский лауреат по физике Ричард Фейнман в 1969 году. Однако начало практической нанотехнологии связано с изобретением в 1982 году сканирующего микроскопа (СТМ).

Сейчас нанотехнологией называют междисциплинарную область науки, в которой изучаются закономерности физико – химических процессов в нанометровых пространствах с целью управления отдельными атомами и молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Важнейшая задача нанотехнологии – конструирование, создание, синтез материалов и объектов с заранее заданными свойствами. Следующий этап нанотехнологии – целенаправленное создание не материалов, а готовой продукции с принципиально новыми качественными характеристиками и назначением.

В рамках нанотехнологии возникло новое направление химии – супрамолекулярная химия – междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий. Объекты супрамолекулярной химии – супрамолекулярные ансамбли, строящиеся из комплементарных, то есть, имеющих геометрическое и химическое соответствие

фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших представительных структур в живой клетке. Основной задачей супрамолекулярной химии является направленное конструирование таких систем, молекулярных строительных блоков с заданными свойствами. Основные направления нанотехнологии:

– молекулярный дизайн, препарирование молекул и синтез новых молекул в сильно неоднородных электромагнитных полях;

– наноматериаловедение, создание бездефектных высокопрочных материалов, материалов с высокой проводимостью;

– наноприборостроение, создание сканирующих туннельных микроскопов, атомно-силовых микроскопов, магнитных силовых микроскопов, многоострийных систем для молекулярного дизайна, миниатюрных сверхчувствительных датчиков, нанороботов;

– наноэлектроника, конструирование нанометровой элементной базы для ЭВМ следующего поколения, нанопроводов, полевых транзисторов, дисплеев, акустических систем.

В настоящее время для получения наноструктур используют элементы хорошо развитой традиционной технологии и нанотехнологии. Нанотехнология представляет собой междисциплинарную область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющую дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путем контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами. Одной из самых разработанных нанотехнологий сегодня считают молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ).

4.1 Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Молекулярно-лучевая эпитаксия, Приложение Г, рисунок Г.2, представляет собой усовершенствованный процесс термического напыления в условиях сверхвысокого вакуума. Давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживается ниже $1 \cdot 10^{-8}$ Па (~10 мм рт. ст.). Наличие высокого вакуума в камере роста полупроводниковой пленки при МЛЭ позволяет использовать различные методы контроля для определения ее параметров во время роста. Потоки атомов или молекул образуются за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, которые располагаются в источнике – эффузионной ячейке.

Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический либо конический тигель диаметром от 1 до 2 см и длиной от 5 до 10 см. На выходе ячейка имеет отверстие – диафрагму, диаметром от 5 до 8 мм. Для изготовления тигля используют пиролитический графит высокой чистоты либо нитрид бора (BN). Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц, поступающих на подложку, и тщательно контролируется. Управление составом основного материала и легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок, перекрывающих тот или иной поток. Если в ходе выращивания структуры требуется резко менять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько источников этой примеси при разной температуре эффузионной ячейки. Однородность состава пленки по площади и ее кристаллическая структура определяются однородностью молекулярных пучков. В некоторых случаях для повышения однородности подложка с растущей пленкой постоянно вращается. В целом установка МЛЭ является сложным устройством, с множеством контролируемых параметров, поэтому установки МЛЭ управляются обычно мощными компьютерами.

Основные характеристики МЛЭ:

– малая скорость роста, порядка 1 мкм/ч;

- относительно низкая температура роста (температура подложки);
- возможность введения различных парообразных компонентов для изменения состава слоя и управления концентрацией примесей путем введения дополнительных источников, создающих требуемые пучки молекул или атомов;
- возможность анализа и контроля пленки в ходе роста. Изображение нанопленки, полученной методом МЛЭ, показано на рисунке 4.1.

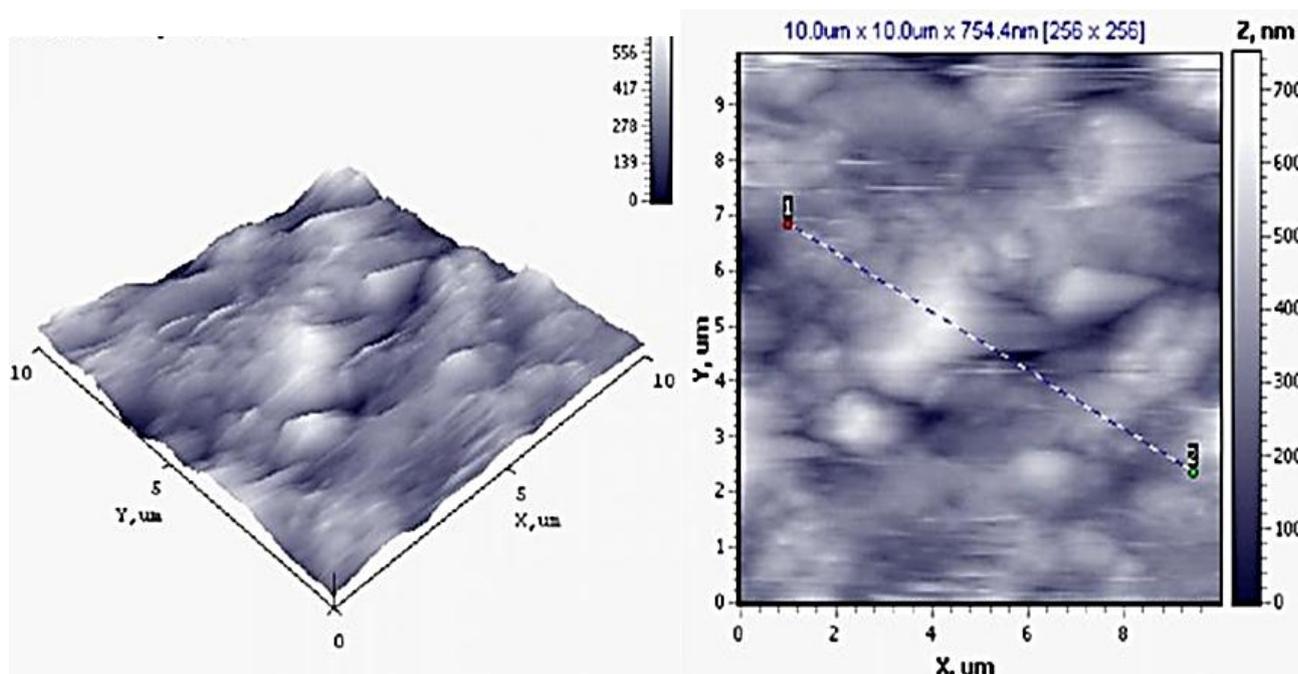


Рисунок 4.1 – Изображение нанопленки, полученное с помощью СТМ-микроскопа

4.2 Методы нанолитографии

Наиболее интересным методом получения одно- и нульмерных структур является субмикронная или нанолитография. Она позволяет вырезать области, ограниченные по одному или двум направлениям, используя в качестве исходного объекта структуры с двумерным электронным газом. В настоящее время термин

«литография» в широком смысле трактуется как техника переноса изображения. *Нанолитография* – это способ переноса изображений в пространстве нанометровых структур, по меньшей мере, с одним поперечным размером от 1 нм до 1000 нм. Его основа заключается в том, что зонд атомно-силового микроскопа (АСМ) позволяет использовать непроводящие подложки для получения низкоразмерных устройств. Изображение получают путем модификации поверхности – формированием углублений на поверхности образца колеблющимся зондом. При этом используется прерывисто-контактный метод сканирования. Процесс литографии состоит из двух основных стадий: 1 – формирование необходимого рисунка элементов в слое чувствительного вещества; 2 – травление нижележащего слоя через сформированную маску (рисунок 4.2). Такой метод нанолитографии позволяет визуализировать рисунок без серьезного воздействия на поверхность подложки.

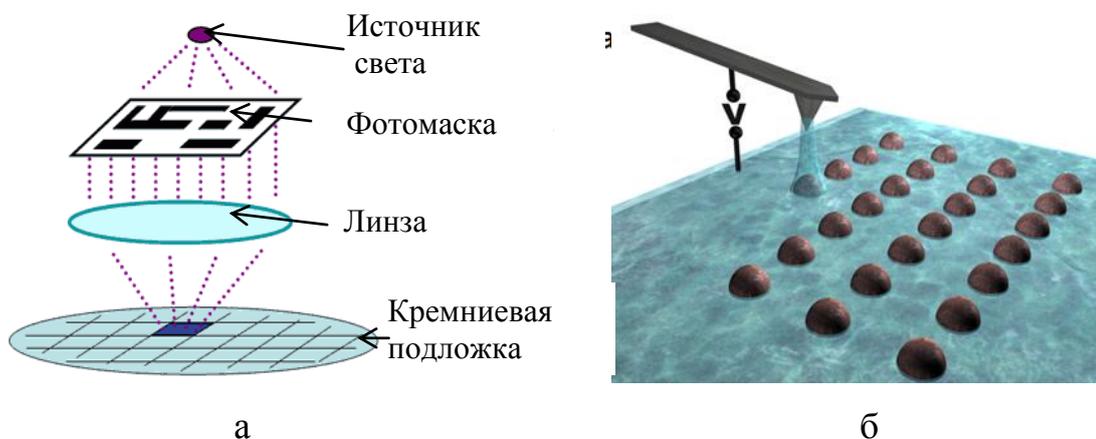


Рисунок 4.2 – а – схема процесса нанолитографии, б – процесс травления подложки

В зависимости от волны используемого излучения различают следующие виды литографии: ультрафиолетовую ($250 \leq \lambda \leq 440$ нм), рентгенолитографию ($0,5 \leq \lambda \leq 2$ нм), электролитографию ($\lambda = 0,05$ нм) и ионолитографию ($0,05 \leq \lambda \leq 0,1$ нм). Достоинством ультрафиолетовой литографии является большая скорость, так как время освещения меньше, чем для видимого света. Для

уменьшения размеров деталей используют рентгеновскую литографию, при этом удастся получить минимальный размер деталей до 30 нм. Увеличить разрешение (до уровня от 10 до 25 нм) можно с помощью электронно-лучевой литографии. Электроны имеют малую длину волны и могут быть сфокусированы очень точно при помощи электрического поля, управляемого компьютером. Еще большей разрешающей способностью (из-за большей массы частицы, длина волны де-Бройля меньше) обладает ионно-лучевая литография (до 5 нм).

4.3 Самоорганизация квантовых точек и нитей. Самосборка

Использование эффектов спонтанного образования наноструктур, самосборка, считается более перспективным по сравнению с нанолитографией. Эти эффекты относятся к широкому классу фундаментальных явлений самоорганизации в конденсированных средах. *Химическая самосборка* – это спонтанная ориентация ряда молекул в энергетически выгодную супермолекулярную структуру. На такой основе возможно изготовление элементов молекулярной электроники. В настоящее время известны следующие типы наноструктур, выращиваемых с использованием эффектов самосборки (самоорганизации):

- структуры на микроскопически упорядоченных фасетированных поверхностях;
- упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах;
- периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);
- структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников.

Достоинством способов самосборки является то, что наноструктуры появляются как бы сами собой, без применения специальных приемов технологии микроэлектроники и, в частности, без применения литографии.

Один из способов получения квантовых точек эпитаксия – ориентированный рост кристаллов на поверхности подложки. На рисунке 4.3 показана квантовая точка, полученная методом эпитаксии (пирамида из атомов германия, полученная методом самосборки на кристалле кремния).

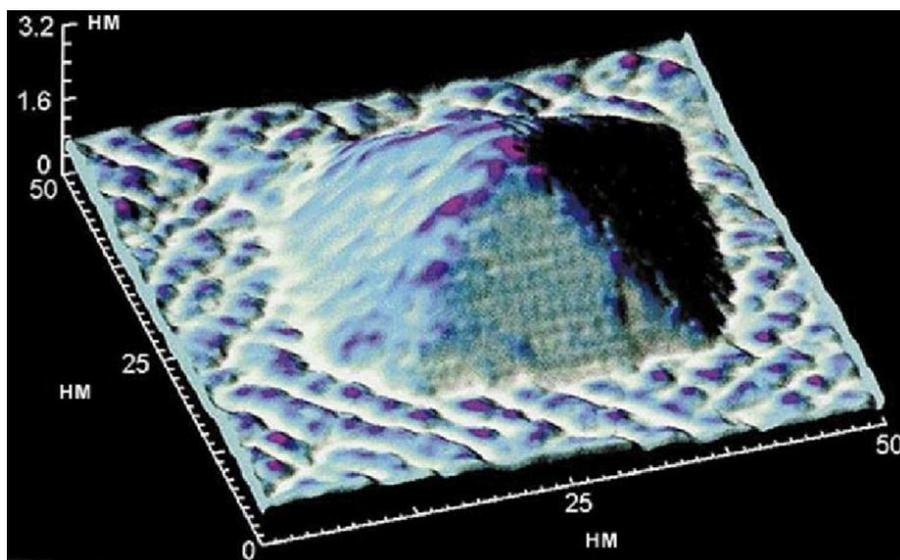
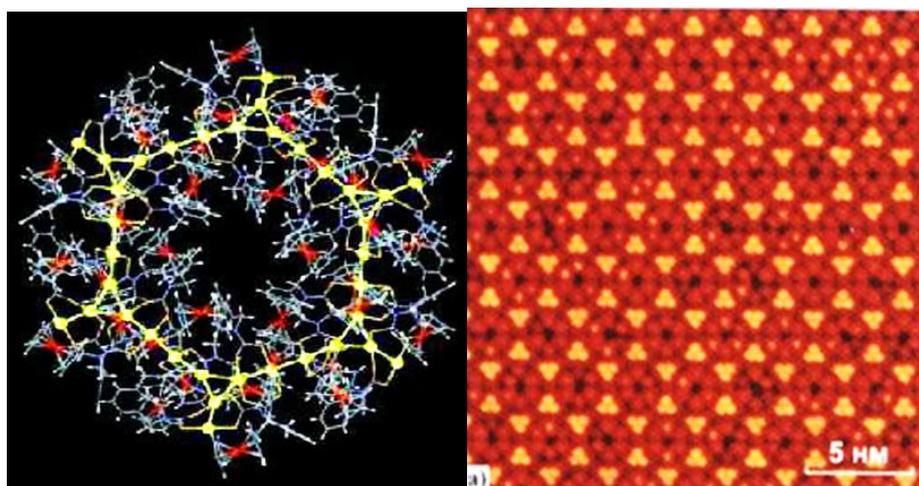


Рисунок 4.3 – Объемное изображение квантовой точки

Многослойные массивы трехмерных когерентно-напряженных островков образуют новый класс спонтанно упорядоченных наноструктур, в которых упорядочение происходит как в направлениях плоскости подложки, так и в вертикальном направлении. Примеры низкоразмерных структур, полученных методом самосборки, показаны на рисунке 4.4. Большой интерес вызывают структуры со слоями или квантовыми точками, находящимися так близко друг к другу, что носители заряда могут туннелировать между ними. Как правило, это серия прямоугольных квантовых ям для структур с двумерным электронным газом или массивы квантовых точек, самоорганизующихся при росте структуры (рисунок 4.4 б).



а

б

Рисунок 4.4 – Структуры, полученные самосборкой: а – биологический объект (ДНК); б – шестигранные ячейки на поверхности монокристалла кремния

Достигнуты значительные успехи в использовании биологических молекул для изготовления наноразмерных объектов Приложение В, рисунок В.3. Как правило, выбирают малые органические молекулы с функциональной группой на одном конце, с помощью которой они прикрепляются к подложке в один ряд (так называемые самособранные монослои (SAM – Self-Assembled Monolayers)). Они могут быть использованы вместо фоторезиста для защиты поверхности от травящих растворов. В SAM удается получить отверстия нанометрового масштаба и изготовить рисунок, который невозможно создать при помощи обычной литографии. Известны эксперименты по изготовлению упорядоченных нанокластеров CdS с использованием пептидов. Эксперименты в направлении химического синтеза также находятся в самой начальной стадии развития.

Особый интерес к самосборке обусловлен тем, что она дает возможность параллельной сборки чрезвычайно большого количества совершенно одинаковых элементов и способна «исправлять ошибки»: в процессе сборки система сама освобождает растущую структуру от молекул «ошибочного типа» или молекул, расположенных в «ошибочном положении».

4.4 Нанотехнологии

Описанные выше методы получения наноструктур в той или иной мере используют элементы хорошо развитой традиционной технологии, однако развитие техники привело к появлению оборудования, которое позволяет непосредственно изготавливать наноструктуры. Эти возможности появились после изобретения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ).

Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод исследования структуры поверхности твердых тел, позволяющий четко визуализировать на ней взаимное расположение отдельных атомов. Принцип работы микроскопа основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле. На практике явление туннелирования в СТМ реализуется, когда один из проводников представляет собой иглу (зонд), а другой – поверхность исследуемого объекта. Зонд перемещается над поверхностью на расстоянии десятых долей нанометров, при этом изменение туннельного тока регистрируется в качестве СТМ-изображения поверхности. С помощью иглы СТМ возможно перемещать отдельные атомы и располагать их в нужной последовательности. Если атом, который необходимо переместить, соединен с поверхностью образца ковалентной связью, то электрического поля, создаваемого иглой СТМ, может оказаться достаточно для разрыва этой связи. В результате такого акта атомной эмиссии атом будет прицеплен к кончику иглы. Затем иглу СТМ перемещают в другую точку поверхности, меняют знак напряжения смещения между иглой и поверхностью образца и помещают атом обратно на поверхность. Так, например, группой исследователей из ИВМ на поверхности кристалла никеля была изготовлена из отдельных атомов ксенона надпись «ИВМ». Однако любая созданная таким образом наноструктура может легко разрушаться из-за миграции атомов по поверхности. Именно по этой причине упомянутая выше надпись была

изготовлена только при гелиевой температуре. Способ использования СТМ в нанотехнологии состоит в том, что между зондом и подложкой прикладывают достаточно большое напряжение, под действием которого материал с кончика зонда начинает напыляться на подложку. При перемещении зонда атомы попадают на поверхность и образуют нить нанометрового масштаба. Предложен также способ разложения металлоорганических соединений при прохождении тока между иглой СТМ и подложкой. В результате металл осаждается на подложку, и при движении иглы тоже образуют тонкую металлическую нить субмикронного размера, становится возможным получение из нанопроволоки рисунков сложной формы, элементов наноструктур. Управление процессом с помощью компьютера позволяет одновременно с изготовлением вести наблюдение за поверхностью, на которой производится сборка наноструктур (рисунок 4.5).

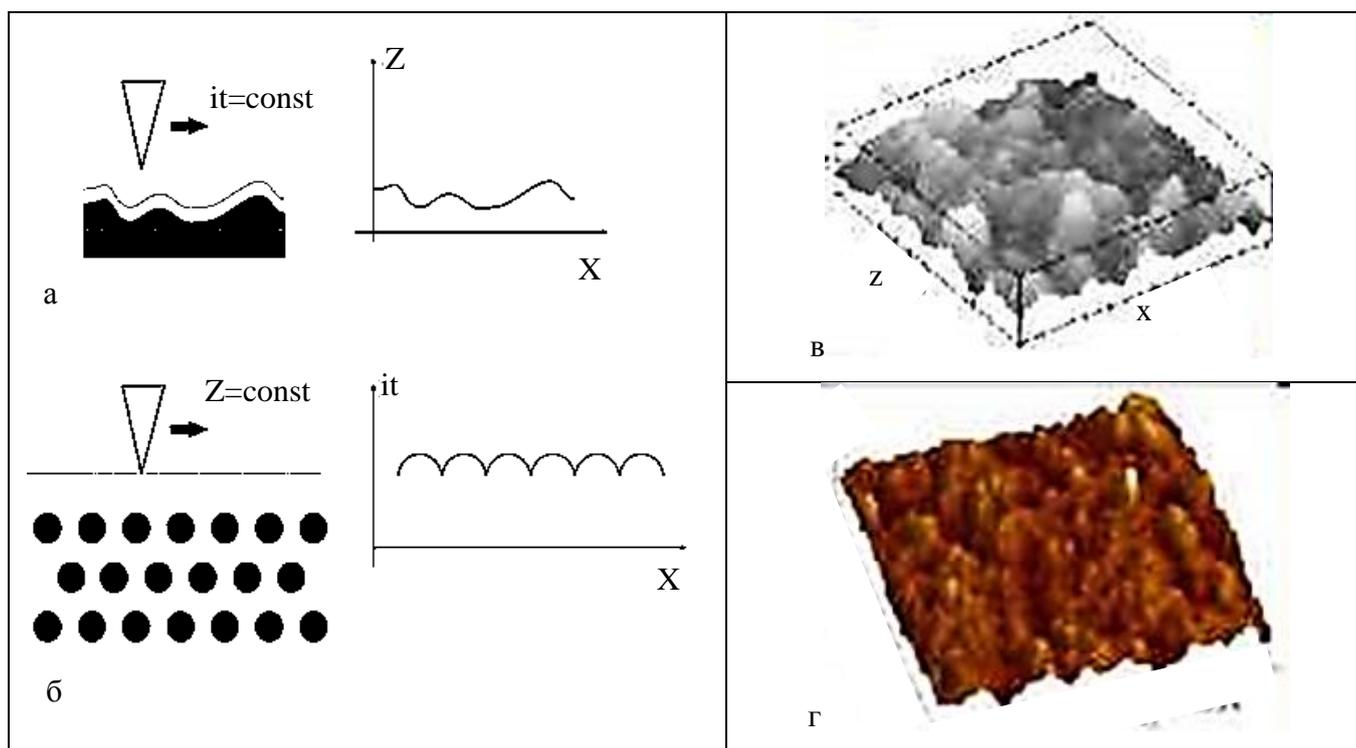


Рисунок 4.5 – Формирование СТМ изображений поверхности: а – по методу постоянного туннельного тока; б – постоянного среднего расстояния; в, г – изображения, полученные с помощью Микроскопа СЗМ ИНТЕГРА Аура

Для одновременного изготовления большого количества наноструктур на одной подложке разрабатывают наноманипуляторы, содержащие большое число микро-СТМ, Приложение Г, рисунок Г.3. Многослойные массивы трехмерных когерентно-напряженных островков образуют новый класс спонтанно упорядоченных наноструктур, где упорядочение происходит как в направлениях плоскости подложки, так и в вертикальном направлении (рисунок 4.6).

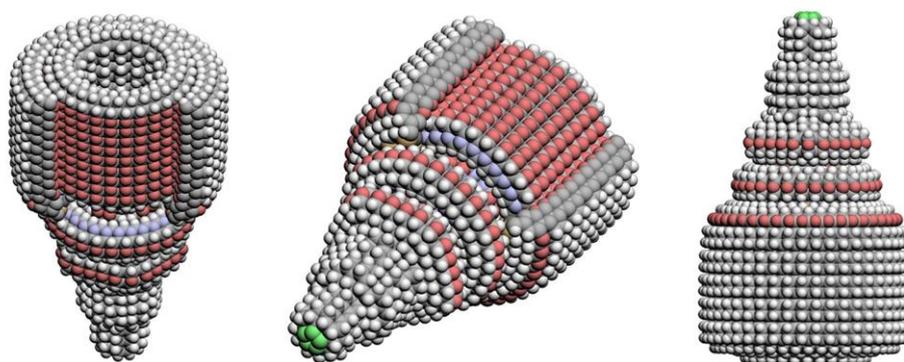


Рисунок 4.6 – Гипотетические структуры механосинтеза

4.5 Синтез нанокристаллов

Синтез нанокристаллов осуществляется быстрой инъекцией соединений-предшественников в реакционную среду при высокой температуре (от 300 °С до 350 °С) и последующим медленным ростом нанокристаллов при относительно низкой температуре (от 250 °С до 300 °С). В «фокусирующем» режиме синтеза скорость роста маленьких частиц больше скорости роста больших, в результате чего разброс по размерам нанокристаллов уменьшается. Изображения нанокристаллов, полученные методом коллоидной химии, приведены на рисунках 4.7, 4.8.

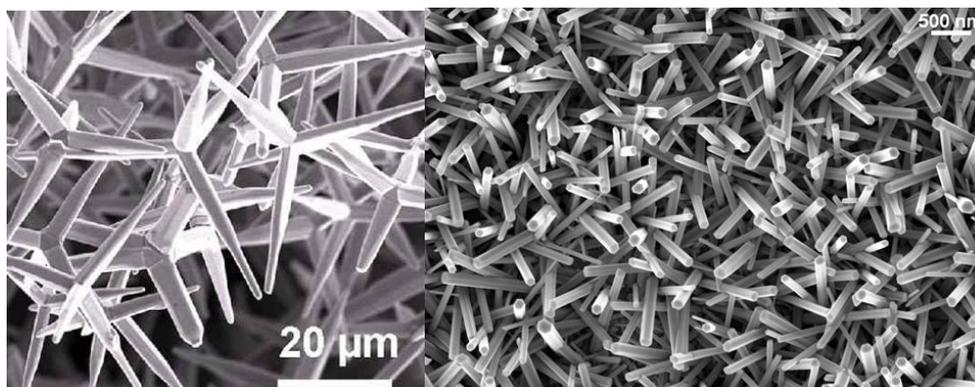


Рисунок 4.7 – Нанокристаллы (монокристаллы) ZnO, выращенные из коллоидных растворов

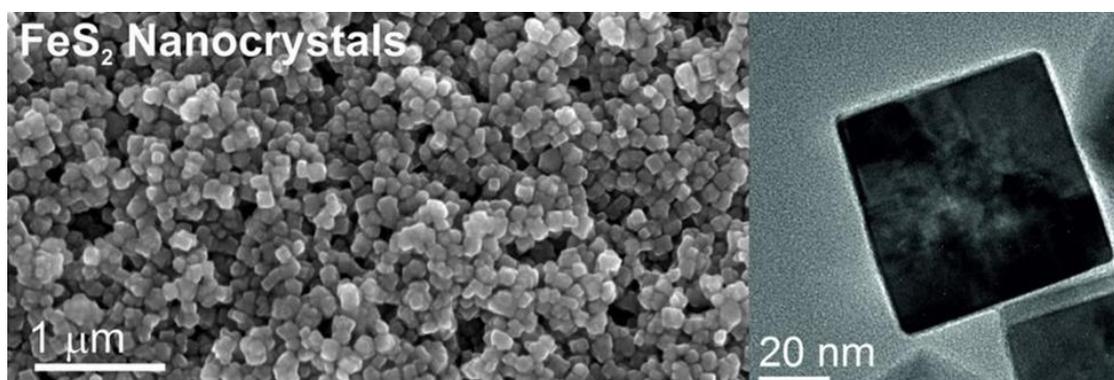


Рисунок 4.8 – Нанокристаллы (монокристаллы) FeS₂, выращенные из коллоидных растворов

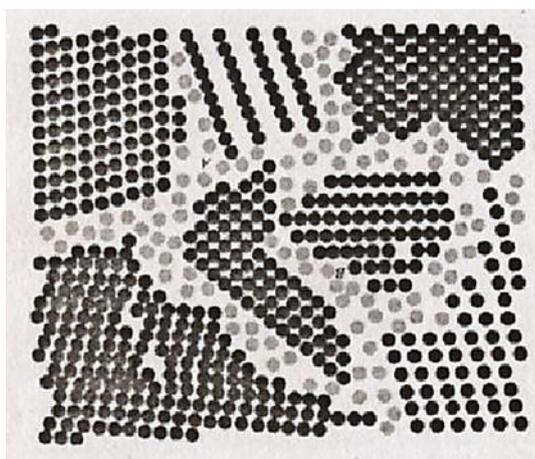


Рисунок 4.9 – Схематическое изображение структуры нанокристаллического материала (серые точки – межзеренные границы)

Нанокристаллы состоят из кристаллических зерен размером от 1 до 15 нм. На долю межзеренных границ приходится до 50 % объема, что приводит к существенному изменению свойств по сравнению с обычной поликристаллической структурой (рисунок 4.9). Такая структура неустойчива.

Применение тех или иных технологий определяется типом создаваемой низкоразмерной структуры. Для получения квантовых точек используют две технологии: коллоидный синтез, проводимый путем смешивания предшественников «в колбе», и эпитаксия, то есть ориентированный рост кристаллов на поверхности подложки.

Большинство способов изготовления квантовых нитей основываются на том, что в системе с двумерным электронным газом (на основе гетероструктур) ограничивается движение электронов еще в одном из направлений или «вырезанием» узкой полоски с помощью литографической техники, или образованием гетерограницы на поверхности полупроводниковой структуры.

Основным методом получения квантовых ям является молекулярно-лучевая эпитаксия. В этом мезоскопическом объекте, характеризующемся потенциальной ямой для подвижных носителей заряда (электронов и дырок), квантово-размерные эффекты проявляют себя, когда длина ямы становится сравнима с длиной волны де-Бройля у частиц (обычно электронов или дырок), и приводят к появлению энергетических минизон.

Разнообразие наноматериалов огромно, потому что сочетание нескольких материалов с известными свойствами в одной структуре может привести к появлению новых свойств. Свойства наноматериалов определяются во многом их структурой и возникающими в этих структурах квантовыми ограничениями.

В настоящее время получено огромное количество низкоразмерных структур и наноматериалов, что потребовало их классификации (рисунок 4.10).

На пути практического применения нанокристаллов из полупроводников существует ряд ограничений: зависимость квантового выхода люминесценции от свойств окружающей среды; нестабильность «ядер» нанокристаллов (квантовых точек) в водных растворах из-за поверхностных дефектов. Для преодоления этих

проблем квантовые точки заключают в оболочку, состоящую из нескольких слоев широкозонного материала. Это позволяет изолировать $e-h$ пару в ядре, увеличить время ее жизни, уменьшать безызлучательную рекомбинацию, а значит – увеличить квантовый выход флуоресценции и фотостабильность.

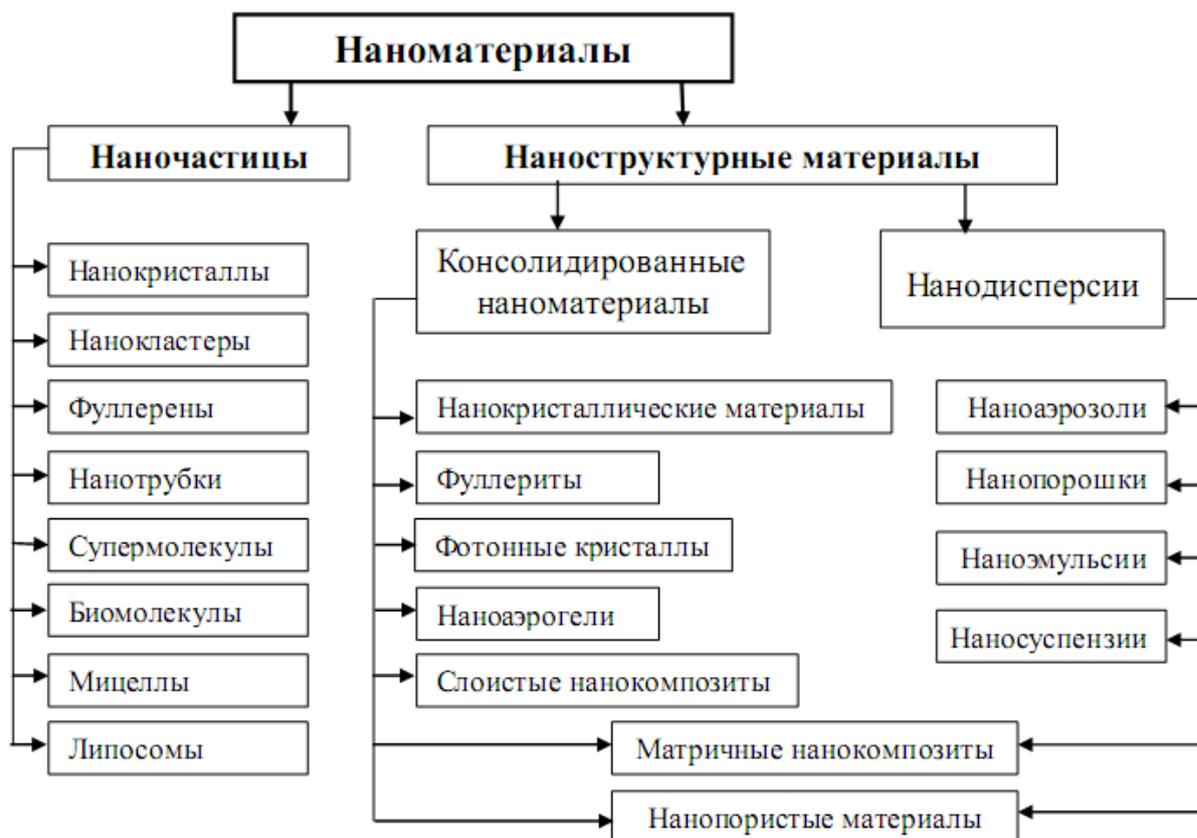


Рисунок 4.10 – Классификация наноматериалов по структурным признакам

К настоящему времени наиболее широко используемые флуоресцентные нанокристаллы имеют структуру ядро/оболочка. Развитие технологии синтеза CdSe/ZnS нанокристаллов позволяет достичь квантового выхода 90 %, что близко к лучшим органическим флуоресцентным красителям. Уникальные свойства квантовых точек позволяют использовать их почти во всех системах мечения и визуализации биологических объектов, Приложение В, рисунки В.2–В.4. Для визуализации биологических объектов или процессов квантовые точки можно вводить в объект непосредственно или с «пришитыми» распознающими молекулами. Они проникают сквозь биологические мембраны, а поскольку размер

определяет цвет флуоресценции, разные области объекта также окрашиваются по-разному.

Исследования квантовых нитей только разворачиваются, и возможности практического приборного применения подобных структур исследованы еще недостаточно. Четко просматривается пока одна такая область, связанная с полупроводниковыми лазерами. Будущие исследования квантовых нитей, безусловно, откроют и другие перспективы их приборного применения.

Квантовые пленки и ямы, Приложение В, рисунок В.1, используют в качестве гетерофазных полупроводников, состоящих из элементов, имеющих различные химические составы, но близкие значения кристаллических решеток. Два слоя точно следуют друг за другом и кристаллическая решетка выращенной структуры (квантовой ямы) не будет содержать дефектов. Наиболее удачной парой для выращивания квантовых ям являются полупроводник GaAs (арсенид галлия) и твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия. Величина x – это доля атомов галлия, замещенных атомами алюминия, обычно она изменяется в пределах от 0,15 до 0,35 единиц.

Список использованных источников

1. Бушмаринов, И. С. Энергия атомов в теории «атомы в молекулах» и её использование для решения химических задач / И. С. Бушмаринов, К. А. Лысенко, М. Ю. Антипин // Успехи химии, 2009. – № 78 (4). – С. 307-327.
2. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.пособие для вузов / А. И. Ермаков. – М.: Юрайт, 2010. – 556 с.
3. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В. С. Иванова. – М.: «Сайнс-Пресс», 2005. – 208 с.
4. Кобзев, Г. И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: учеб.пособие [Электронный ресурс] / Г. И. Кобзев. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/232/19232/files/metod421.pdf>.
5. Ландау, Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – т. 3. – 180 с.
6. Мелёшина, А. М. Курс квантовой механики для химиков: учеб. пособие / А. М. Мелёшина. – 2-е изд., М.: Высш.школа, 1980. – 215 с.
7. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – 2-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
8. Нагакура, С. Введение в квантовую химию: пер. с япон. / С. Нагакура, Т. Накадзима, Т. Ёнедзава, Х. Като, Х. Накасудзи, Т. Накагава, К. Кутицу, Р. Абе. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
9. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
10. Неверов, В. Н. Физика низкоразмерных систем: учеб.пособие / В. Н. Неверов, А. Н. Титов.–Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 260 с.
11. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001. – 519 с.
12. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учеб.для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 7-е изд., стер. – М.:Высш. шк., 2009. – 528 с.

13. Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем: сб. науч. тр. / М-во образования Рос. Федерации [и др.]; [Под ред. А. А. Малыгина]. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2002. – 122 с.

14. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для вузов [Электронный ресурс] / В. Г. Цирельсон. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 521 с.

15. Шик, А. Я. Физика низкоразмерных систем / А. Я. Шик, Л. Г. Бакуева, С. Ф. Мусихин, С. А. Рыков. – СПб.: Наука, 2001. – 160 с.

13. Ширяев А. К. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие / А. К. Ширяев. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 119 с.

17. Flores, M. First-principles calculation and scanning tunneling microscopy study of highly oriented pyrolytic graphite (0001) / M. Flores, C. A. Achete, E. Cisternas, F. Stavale, P. Vargas // *Phys. Rev. B.*, 2009. – V. 79. – P. 205-431.

18. Ivanov, S. V. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots / S. V. Ivanov, A. G. Gladyshev, A. V. Kamanin, A. G. Kolmakov // *Phys.stat.sol.(c)*, 2005. – V. 2. – №6. – P. 1912-1916.

19. Koba, S. Nanocrystalline Sm-Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm / S. Koba, K. Žužeka, E. Sarantopoulou // *Applied Surface Science*, 2005. – V. 248. – P.349-354.

20. Toth, A. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C: H films prepared by RF plasma beam CVD / A. Toth, M. Mohai, T. Ujvari, I. Bertoti // *Thin Solid Films*, 2005. – V. 482. – P. 188-191.

Приложение А

(справочное)

Операторы квантовой механики

Оператор кинетической энергии \hat{T} .

Кинетической энергии $T = \frac{p^2}{2m}$ соответствует оператор:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

В декартовых координатах

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta,$$

где Δ – оператор Лапласа.

Получим:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Оператор момента импульса \hat{M} .

В классической механике момент импульса определяется векторным произведением $\vec{M} = [\vec{r}^*, \vec{p}^*]$ (где $\vec{p} = m\vec{v}$). В проекциях на оси координат момент импульса $M_x = y p_z - z p_y$; $M_y = z p_x - x p_z$; $M_z = x p_y - y p_x$. Операторы, соответствующие данным величинам, имеют следующий вид:

$$M_x \rightarrow \hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$M_y \rightarrow \widehat{M}_y = -i\hbar(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z})$$

$$M_z \rightarrow \widehat{M}_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$$

Оператор квадрата момента импульса \widehat{M}^2 .

В классической механике квадрат момента импульса $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$.

Поэтому соответствующий ему оператор имеет вид:

$$M^2 \rightarrow \widehat{M}^2 = -\hbar^2 \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\}$$

Оператор Гамильтона (гамильтониан) \widehat{H} точки.

В классической механике важными кинематическими характеристиками точки являются координаты x, y, z , скорость $v (v_x, v_y, v_z)$, энергия

$E = \frac{mv^2}{2} + U(x, y, z, t)$, где U – потенциальная энергия и m – масса частицы.

Функцией Гамильтона (H) называется выражение для энергии, в котором скорости заменяются на импульсы с помощью равенств $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x, y, z, t)$$

Если функция Гамильтона не зависит явно от времени, то она представляет собой выражение полной энергии частицы. В классической механике потенциальная функция одной точки часто является функцией координат и времени $U(x, y, z, t)$. Согласно общему правилу, оператор, соответствующий потенциальной функции, является функцией от операторов координат, тогда как время играет роль просто параметра: $U(x, y, z, t) \rightarrow \widehat{U} = U(\widehat{x}, \widehat{y}, \widehat{z}, t) = U(x, y, z, t)$.

В квантовой механике функции H соответствует оператор Гамильтона \widehat{H} :

$$H \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{U} \quad \text{или} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z, t).$$

Если \hat{U} не зависит от времени, \hat{H} является оператором полной энергии.

Гамильтониан системы частиц.

В классической механике функция Гамильтона для системы частиц складывается из выражения для кинетической энергии, потенциальной энергии во внешнем поле и потенциальной энергии взаимодействия частиц между собой. Внешнее поле действует на каждую частицу независимо, поэтому соответствующая ему потенциальная функция аддитивна. В большинстве случаев можно считать, что взаимодействие между частицами зависит только от расстояния между ними. Если потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами b и a характеризуется функцией $U_{ab}(r_{ab})$, где $r_{ab} = \sqrt{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}$ – расстояние между этими частицами, то полная энергия взаимодействия всех частиц может быть записана как

$$\frac{1}{2} \sum_a \sum_b U_{ab}(r_{ab}) (a \neq b)$$

Здесь суммирование ведется по номерам всех частиц, а множитель $\frac{1}{2}$ введен потому, что при таком суммировании появляются члены U_{ab} и U_{ba} , которые описывают одно и то же взаимодействие частиц. Вышеприведенное выражение можно записать в иной форме: $\sum_{a > b} \sum U_{ab}(r_{ab})$, где условие $a > b$ исключает появление в сумме одинаковых членов.

Оператор спина.

Согласно гипотезе Юленбека и Гаудсмита, электрон, как любой фермион, имеет собственный механический момент, но такой, что его проекция s_z на любое направление равна половине постоянной Планка (с положительным или отрицательным знаком): $s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$.

Представление об электро́не как о шарике совершенно неверно. Оно противоречит многим физическим соображениям (в частности, теории относительности). Поэтому следует считать, что спин не имеет аналогии в классической физике, а является новой характеристикой микрочастицы, независимой от координат или импульсов. Поскольку в опытах спин проявляется так, как если бы электрон действительно имел собственный магнитный момент, соответствующий механическому моменту, то спин все же часто называют собственным моментом электрона. Согласно гипотезе Юленбека и Гаудсмита, спину s_z соответствует магнитный момент $m_z = (-\frac{e}{mc})s_z$. Поэтому кроме оператора s для полного описания свойства спина вводят еще оператор собственного магнитного момента электрона $\hat{m}_s = \frac{-e}{mc}\hat{s}$. Имея такой магнитный момент, электрон во внешнем магнитном поле напряженности H приобретает энергию: $U_s = -(m_s H)$. Поэтому гамильтониан электрона в электромагнитном поле с учетом спина:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} A \right)^2 - e\phi + U + \frac{e}{mc} (\hat{s}, H)$$

Здесь принято во внимание взаимодействие спина лишь с внешним полем, тогда как в действительности возможно еще так называемое спин-орбитальное взаимодействие, учитывающее связь между движением электрона и его спином.

Аналогично, гамильтониан характеризует и систему частиц, где кроме спин-орбитального взаимодействия возможно спин-спиновое взаимодействие, выражающее связь между спинами частиц.

Основные операторы квантовой механики (координатное представление).

Приведем основные операторы квантовой механики (знать наизусть!). Выражение для оператора спина дадим позже, (установив его явный вид).

$$\hat{x} = x ; \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} ;$$

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right);$$

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad \widehat{M}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta}^2 \varphi;$$

$$\widehat{T} = \frac{\widehat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \widehat{T}_r + \frac{\widehat{M}^2}{2m^2};$$

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z, t)$$

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(x, y, z, t) \right)^2 - e\varphi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t) + \frac{e}{mc} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{H});$$

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 + \sum_a U_a(x_a, y_a, z_a, t) + \sum_{a>b} \sum U_{ab}(|r_a - r_b|).$$

Приложение Б

(справочное)

Переход из декартовой системы координат в сферическую

Таблица Б.1 – Формулы пересчета из декартовой в сферическую систему координат

$x = r \sin\theta \cos\varphi$	$0 \leq r < \infty$	$r = (x^2 + y^2 + z^2)$
$y = r \sin\theta \sin\varphi$	$0 \leq \theta \leq \pi$	$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right)$
$z = r \cos\theta$	$0 \leq \varphi \leq 2\pi$	$\varphi = \arctg\left(\frac{y}{x}\right)$
$dv = dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$		

Таблица Б.2 – Симметрические функции для s-, p- и d-орбиталей электронов

Орбиты	Симметрия
s	1
p_x	$\sin\theta \cos\varphi$
p_y	$\sin\theta \sin\varphi$
p_z	$\cos\theta$
d_{xy}	$\sin^2\theta \sin 2\varphi$
d_{xz}	$\sin 2\theta \cos\varphi$
d_{yz}	$\sin 2\theta \sin\varphi$
$dx^2 - y^2$	$\sin^2\theta \cos 2\varphi$
dz^2	$3\cos^2\theta - 1$

Приложение В (рекомендуемое)

Примеры практических приложений квантовых структур

Квантовый размерный эффект (в прямозонном полупроводнике) в квантовой яме (рисунок В.1). Полная энергия электрона: $E_e(\vec{p}) = E_e(\hbar\vec{k})$;
 $E_e(\vec{p}) = E_e(p_x, p_y) + \Delta E_e = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_e^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* d^2} n^2$. Полная энергия дырки:
 $E_h(\vec{p}) = E_v(p_x, p_y) + \Delta E_h = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_h^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* d^2} n^2$. Квантово-размерное увеличение ширины запрещенной зоны (при $n = 1$ и приведенной массе: $\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$) будет:
 $E_g = E_{g0} + \Delta E_g = E_{g0} + \frac{\pi \hbar^2}{2d^2 m_r^*}$. Квантово-размерная добавка к ширине запрещенной зоны возрастает обратно пропорционально квадрату ширины квантовой ямы d .

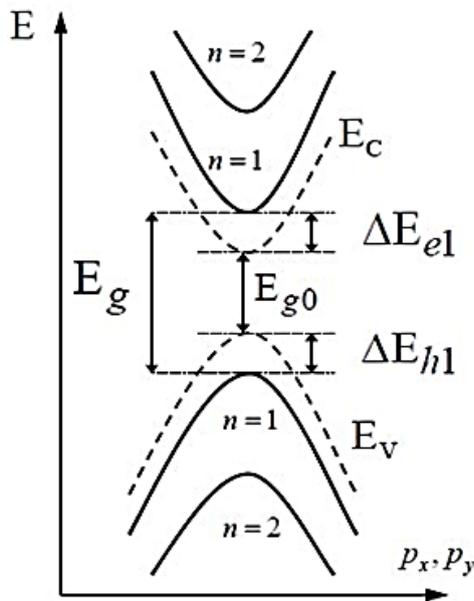


Рисунок В.1 – Квантовый размерный эффект (в прямозонном полупроводнике) в квантовой яме

Квантовые точки (кубиты).

Квантовые точки – один из главных объектов для представления кубитов в квантовых вычислениях. Кубит – (q-бит, кьюбит; от quantum bit) – квантовый разряд или наименьший элемент для хранения информации в квантовом компьютере. На рисунке В.2 показано схематическое изображение спиновых кубитов в наноленте из графена.

Синим цветом (а) изображены «барьерные электроды», разделяющие наноленту на квантовые точки; красным цветом (б) – электроды, посредством которых осуществляется контроль взаимодействия между кубитами.

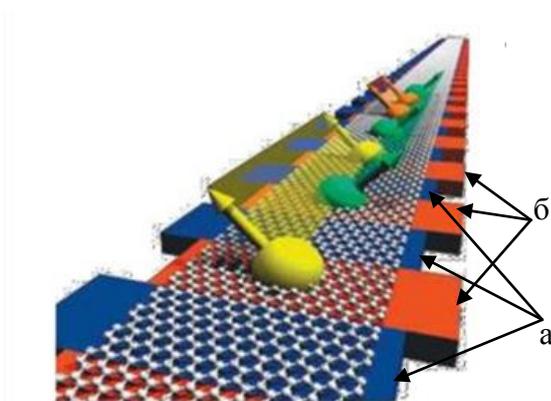


Рисунок В.2 – Спиновые кубиты в наноленте из графена

Квантовые точки в биологии и медицине. На схеме строения квантовой точки (рисунок В.3), используемой в биомедицинских исследованиях, в центре комплекса находится полупроводниковая (CdS, CdSe, CdTe, CdHgTe/ZnS, CdTe/CdSe, InP, InAs, PbSe) квантовая точка (1), способная флуоресцировать. Токсичность полупроводниковых материалов снижает окружающая её оболочка (2) – обычно ZnS, покрытая функциональными полимерами (3), это своеобразный якорь, на который крепятся антитела, пептиды и другие органические соединения (4).

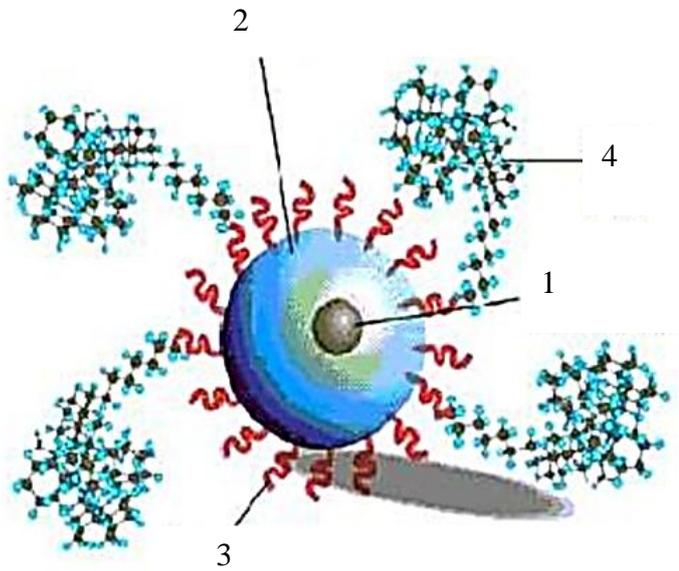


Рисунок В.3 – Схема строения современной квантовой точки для биомедицинских исследований

Применение квантовых точек в лазерах.

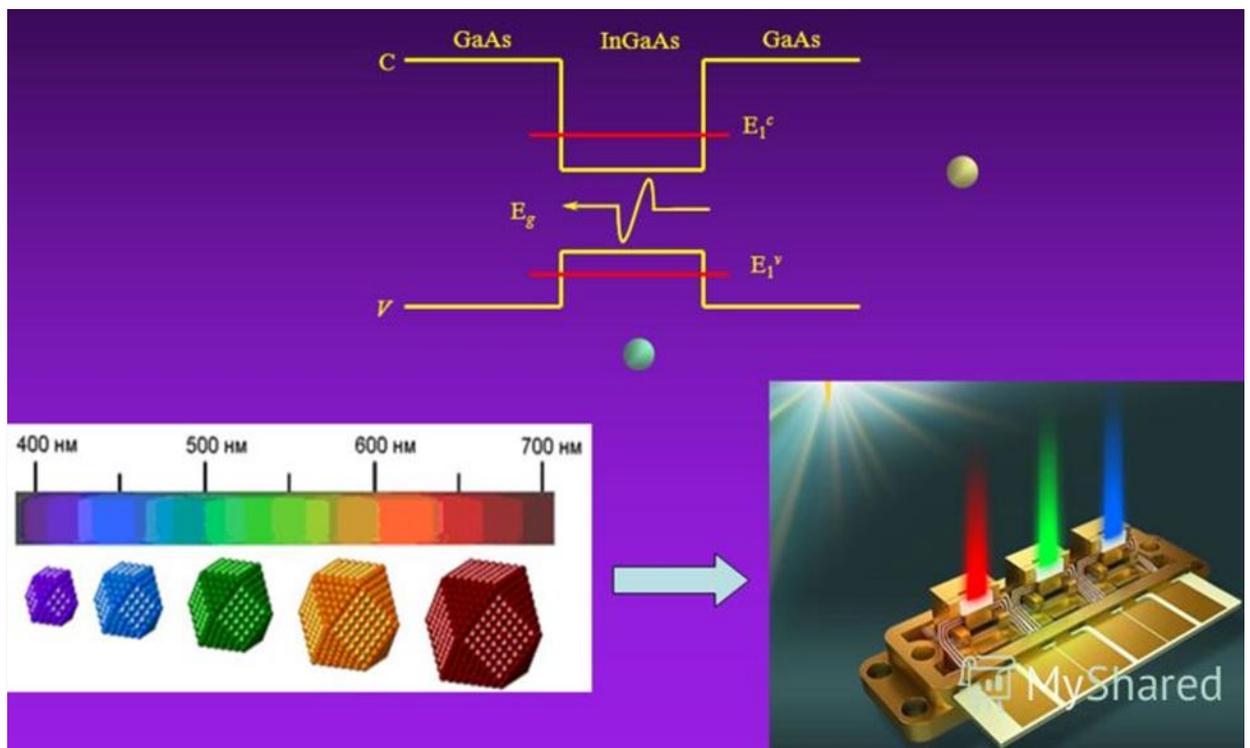


Рисунок В.4 – Квантовые точки в лазерах

Приложение Г

(рекомендуемое)

Дополнительная информация о современных нанотехнологиях

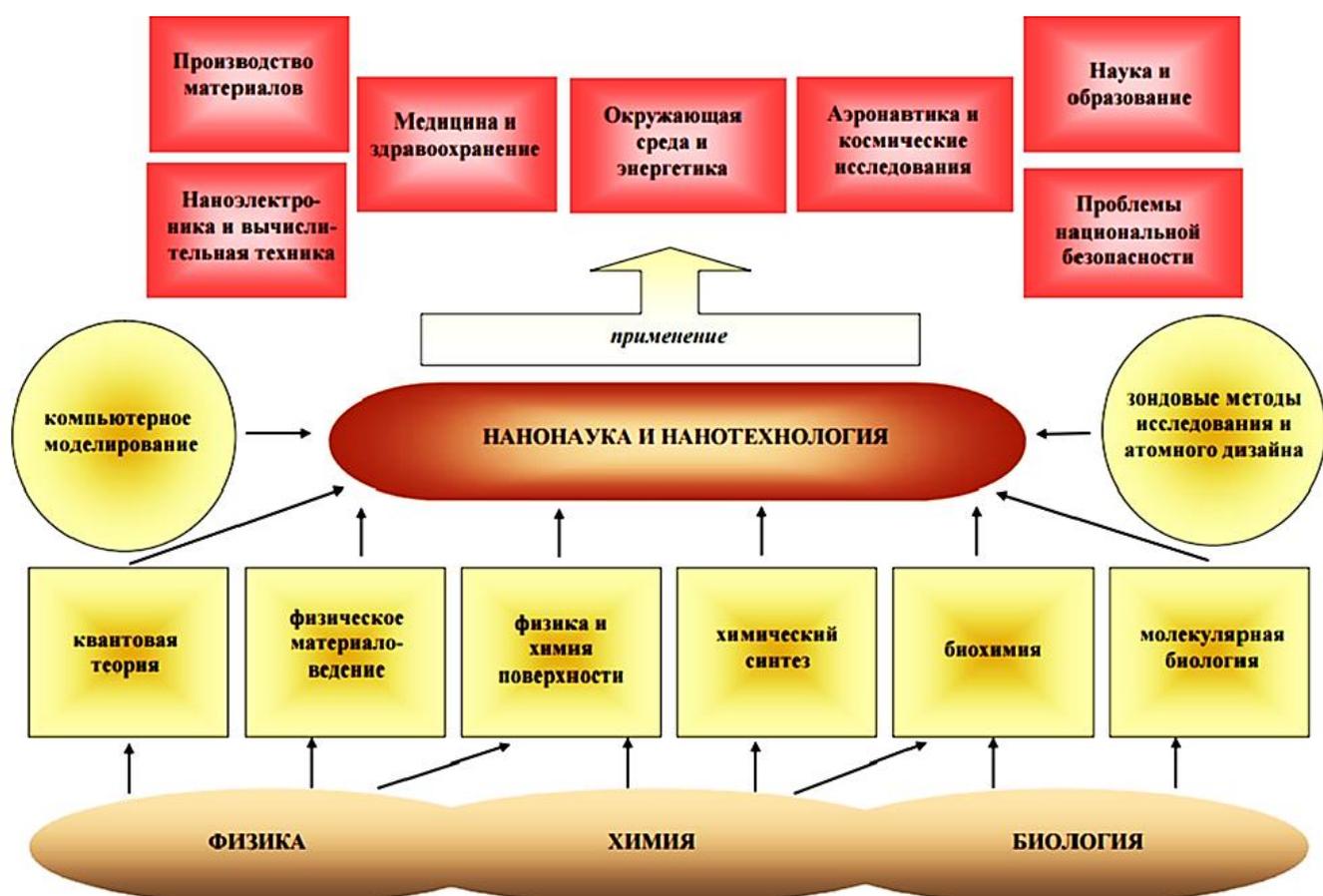


Рисунок Г.1 – Области применения нанотехнологий

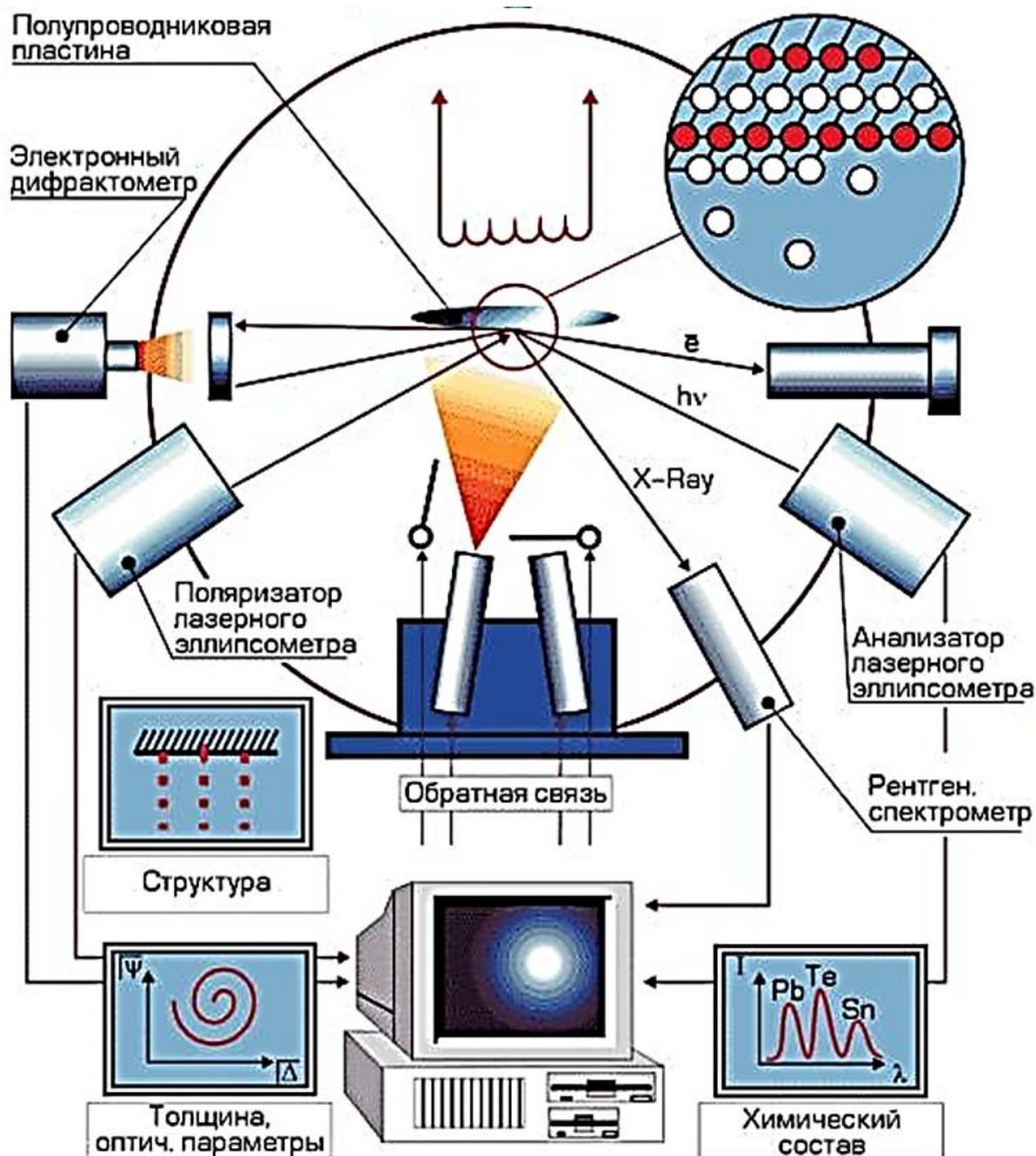


Рисунок Г.2 –Схема установки для молекулярно – лучевой эпитаксии

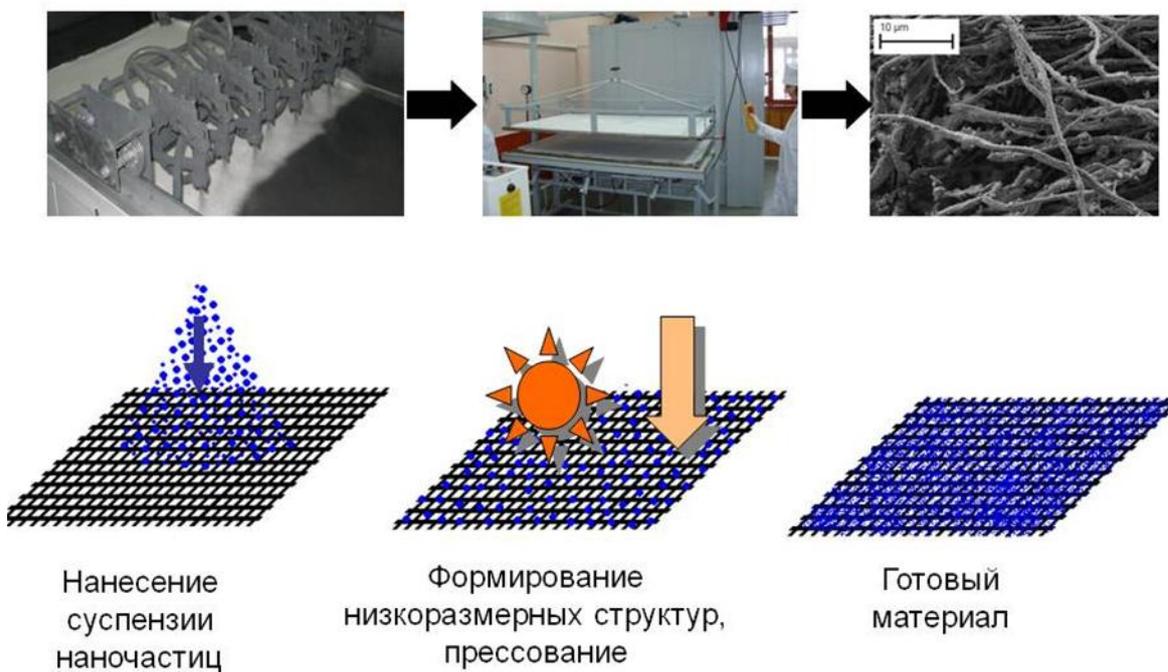


Рисунок Г.3 – Технологическая схема изготовления наноматериала с помощью механосинтеза

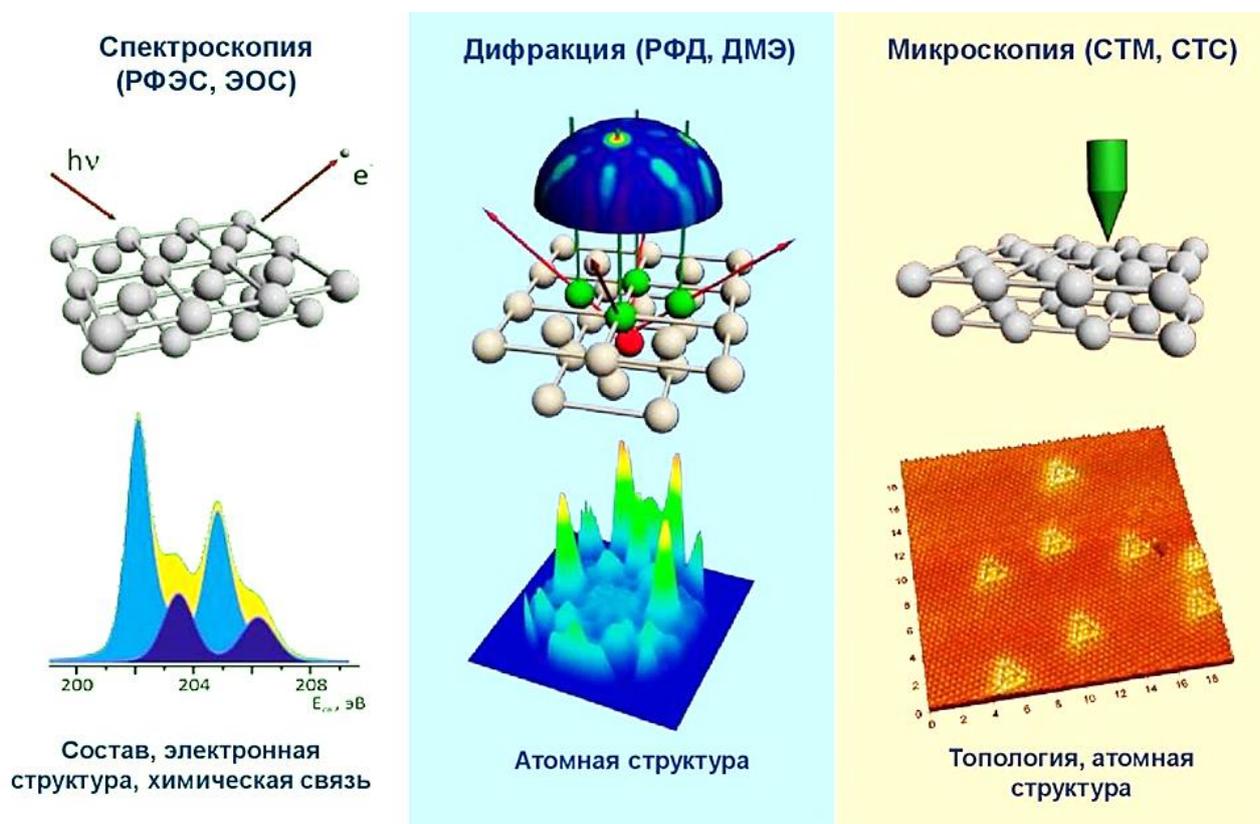


Рисунок Г.4 – Методы исследования поверхности наноструктур

Приложение Д

(обязательное)

Основные понятия для усвоения дисциплины при самоподготовке

Часть 1.

1. Определение оператора.
2. Свойства линейности и сопряженности оператора.
3. Условие коммутруемости двух операторов.
4. Собственные значения и собственные функции эрмитовых операторов.
5. Условие нормировки функции $f(x)$.
6. Вырожденные собственные функции.
7. Условие ортогональности двух функций.
8. Правила записи оператора в матричном представлении.
9. Определение матричного элемента.
10. Матричный элемент транспонированной матрицы.
11. Свойство матричного элемента эрмитова оператора.
12. Уравнение для собственных значений в матричной форме.
13. Оператор Гамильтона для точки в отсутствие магнитного поля.
14. Оператор Гамильтона для системы точек вне магнитного поля.
15. Оператор Гамильтона для точки в магнитном поле.
16. Формула матричного элемента произведения двух матриц.
17. Операторное уравнение в матричной форме.
18. Формула, выражающая правило умножения матриц.
19. Уравнение для собственных значений в матричной форме.
20. Основные постулаты квантовой механики.
21. Описание движения микрочастицы в квантовой механике.
22. Смысл понятия «электронное облако».
23. Роль постоянной Планка в оценке возможности характеризовать движение частицы с помощью траектории.

24. Волновая функция в матричном представлении.
25. Сопоставление оператора с координатой; с импульсом.

Часть 2.

1. Уравнение на собственные функции и собственные значения.
2. Вариационный принцип. Секулярные уравнения.
3. Уравнения Шредингера (стационарное и не стационарное).
4. Принцип суперпозиции. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условия одновременного наблюдения двух физических величин.
5. Решение коммутаторов. Интегралы движения.
6. Волновая функция в квантовой механике, её физический смысл, условия, налагаемые на функцию.
7. Молекула водорода в методе молекулярных орбиталей.
8. Радиальная и угловая часть в атоме водорода.
9. Гомоядерные молекулы. Распределение энергетических уровней молекулярных орбиталей.
10. Гармонический осциллятор.
11. Движение свободной частицы.
12. Операторы и действия над ними. (линейные, самосопряженные, обратные, унитарные операторы в квантовой механике).
13. Метод валентных связей. Молекула водорода по Гайтлеру-Лондону.
14. Спин электрона. Операторы спина. Собственная функция и собственное значение оператора S_z . Собственное значение оператора S^2 .
15. Спин-орбитальное взаимодействие в атоме водорода и многоэлектронном атоме, в молекулах.
16. Упрощение детерминанта Хюккеля с помощью элементов симметрии.
17. Графическое представление схемы Яблонского.
18. Полуэмпирические методы квантово-химического расчета.
19. Метод самосогласованного поля (SCF).
20. Метод конфигурационного взаимодействия (CI).

21. Альтернантные и неальтернантные углеводороды.
22. Свойства альтернантных углеводородов.
23. Приближения в квантовой химии: одноэлектронное приближение, приближение Борна-Оппенгеймера.
24. Вариационный принцип. Приближение Хюккеля.
25. Вычисление атомной орбитали по Слейтеру. Детерминант Слейтера.

Часть 3.

1. Определение низкоразмерных структур.
2. Квантовые точки.
3. Квантовые нити.
4. Квантовые пленки.
5. Квантовые ямы.
6. Верхний предел квантования.
7. Уровень энергии Ферми.
8. Плотность состояний $g(E)$ в низкоразмерных системах.
9. Энергетические диаграммы в низкоразмерных структурах.
10. Примеры низкоразмерных структур.

Часть 4.

1. Общее определение нанотехнологий.
2. Основные направления нанотехнологий.
3. Основные характеристики молекулярно-лучевой эпитаксии.
4. Достоинства методов нанолитографии.
5. Разновидности нанолитографии.
6. Смысл термина «самосборка», «спонтанная самосборка».
7. Нанотехнология, связанная с атомно-силовой микроскопией.
8. Нанотехнология, связанная со сканирующим туннельным микроскопом.
9. Методы механосинтеза.
10. Синтез нанокристаллов.