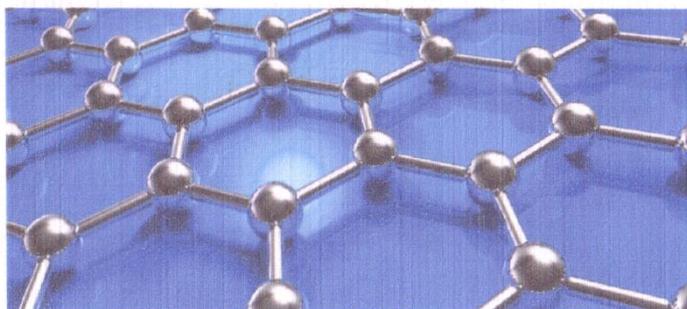
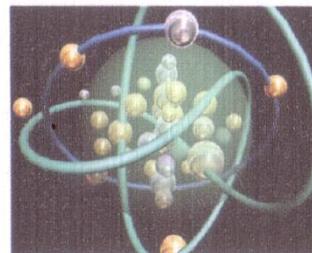


В.Г. Рау, Т.Ф. Рау, А.В. Малеев



учебное пособие

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В КВАНТОВОЙ ФИЗИКЕ ЭКОЛОГИИ И ЭКОНОМИКЕ

Российская Академия Естествознания
Издательский дом Академии Естествознания

Владимирский филиал
Российской академии народного хозяйства
и государственной службы при Президенте Российской Федерации

В.Г. Рау, Т.Ф. Рау, А.В. Малеев

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
В КВАНТОВОЙ ФИЗИКЕ ЭКОЛОГИИ И ЭКОНОМИКЕ**

Учебное пособие

Рекомендовано УМО РАЕ
по классическому университетскому
и техническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальностям:
080100.62 – «Экономика»;
080101.65 – «Экономическая безопасность»;
08.03.04 – «Государственное и муниципальное
управление»;
010503.65 – «Математическое обеспечение
и администрирование в информационных системах»;
230700.62 – «Прикладная информатика»;
050100.62 – «Педагогическое образование»,
(профили подготовки физика и математика,
информатика и физика, информатика и математика)»

Москва
2015

УДК 311. 530.1 336.012

ББК 60.65

P25

Печатается по решению Научно-методического и редакционно-издательского советов Владимирского филиала РАНХиГС при Президенте Российской Федерации.

Рецензенты:

Дигилина О.Б. — доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой «Экономика» Владимирского филиала Российской академии народного хозяйства и Государственной службы при Президенте Российской Федерации;

Журавлев В.Г. — доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Математический анализ» Владимирского государственного университета имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Рау В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В.

P25 **Статистические модели в квантовой физике экологии и экономике: учебное пособие / В.Г. Рау, Т.Ф. Рау, А.В. Малеев. — М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2015. — 144 с.**

ISBN 978-5-91327-343-7

Подход авторов учебного пособия можно определить как «междисциплинарное научно-методическое направление в учебном процессе вузов». В теоретической части работы рассматриваются классические статистические модели квантовой физики, определено их место среди других научных направлений. Прикладная часть пособия связана с примерами моделирования экологических и особенно экономических систем, которые рассматриваются на тех же принципах симметрии и законах статистики, которые исторически первыми применялись при исследовании состояний физических объектов.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов; рассчитано на широкий круг бакалавров, магистрантов и аспирантов, обучающихся на различных направлениях очной и заочной форм обучения физических и экономических специальностей.

ISBN 978-5-91327-343-7

© Рау В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В., 2015

© Владимирский филиал

Российской академии народного хозяйства
и государственной службы

при Президенте Российской Федерации, 2015

© ИД «Академия Естествознания»

© МОО «Академия Естествознания»

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ	6
Часть I. МОДЕЛИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ	6
§ 1.1. Переход от классической физики к квантовой.....	6
§ 1.2. Соотношение неопределенностей Гейзенберга	10
§ 1.3. Математический аппарат квантовой механики.....	14
§ 1.4. Операторы квантовой механики. Уравнение Шредингера	18
§ 1.5. Основные принципы квантовой механики	22
§ 1.6. Квантовомеханические модели. Свободное движение микрообъекта и частица в потенциальном ящике	27
§ 1.7. Квантовомеханические модели. Квантовый осциллятор.....	29
§ 1.8. Квантовомеханические модели. Атом водорода.....	33
§ 1.9. Модель многоэлектронного атома. Эффект Зеемана. Спин электрона.....	39
§ 1.10. Периодическая система химических элементов. Принцип Паули	48
§ 1.11. Квантовомеханические модели. Туннельный эффект	52
1.12. Кластерная модель молекулярных наноструктур	55
Часть II. КЛАССИЧЕСКИЕ И КВАНТОВЫЕ СТАТИСТИКИ	59
§ 2.1. Введение в статистическую физику. Термодинамические системы	59
§ 2.2. Модель распределения молекул идеального газа по объему	64
§ 2.3. Распределение молекул идеального газа по проекциям скоростей	65
§ 2.4. Распределение молекул идеального газа по величине скорости и по энергии	68
§ 2.5. Классическая статистика. Распределение Максвелла–Больцмана	71
§ 2.6. Квантовая статистика фермионов. Распределение Ферми-Дирака	75
§ 2.7. Квантовая статистика бозонов. Распределение Бозе-Эйнштейна	84
Часть III. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ЭКОЛОГИИ И ЭКОНОМИКЕ	91
§ 3.1. Моделирование случайных событий в экологической системе ...	91
§ 3.2. Модель колебательных процессов в экономике	94
§ 3.3. Модель распределения вероятностей для посетителей рынка.....	96

§ 3.4. Модель распределения вероятностей по доходам участников рынка	98
§ 3.5. Модель экономической системы межотраслевого баланса.....	99
§ 3.6. Модель экономической системы, основанной на связях	104
§ 3.7. Модель экономической системы, основанная на неперiodической симметрии.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научных исследований, в общем, представляет собой процесс взаимного проникновения концепций, принципов, моделей и методов одних наук в другие, расширяя возможности для понимания явлений, происходящих в мире природы и человека. Математический язык, применяемый для построения общих моделей, и компьютерное обеспечение делают в наши дни этот сложный процесс проникновения не только возможным, но и полезным, «ибо, нет ничего практичнее, чем хорошая теория». Особая роль при этом отводится именно *Статистике* – науке, возникшей с необходимостью при осознании основного принципа «спонтанного (то есть, случайного) нарушения симметрии», приводящего к началу любого процесса, как в природной, так и в социальной системе. Как точно выразился А. С. Пушкин, объяснив в одном небольшом известном стихотворении из четырех строк, все этапы научной, творческой деятельности людей («О сколько нам открытий чудных...»), в которой последняя, четвертая строка содержит гениальное прозрение: «... И случай, Бог изобретатель». Это высказано короче, чем понимание современной фундаментальной науки о природе, как о «квантовой теории неабелевых калибровочных полей со спонтанно нарушенной симметрией».

Содержание Учебного пособия основано на материале курсов лекций, читаемых авторами для студентов РАНХиГС, обучающихся по направлениям «Государственное муниципальное управление» «Экономика», «Прикладная информатика», по дисциплинам: «Статистика», «Теория вероятностей и общая теория статистики», «Теория систем и системный анализ», «Концепции современного естествознания (КСЕ)», а так же для студентов ВлГУ, обучающихся по направлениям "Нанотехнологии и микросистемная техника", «Математическое обеспечение и администрирование информационных систем», «Педагогическое образование" (профиль подготовки: физика и математика, информатика и физика, математика и информатика) по дисциплинам: «Физика», «КСЕ», «Общая и теоретическая физика».

Часть I. МОДЕЛИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

§ 1.1. Переход от классической физики к квантовой

Современная физика началась с открытия М. Планком квантования излучения, с гипотезы Л. де-Бройля о наличии у электронов волновых свойств с длиной волны, равной $\lambda_D = h/p$, а так же с полуклассической теории атома водорода, предложенной Н. Бором.

Применяя эти результаты к атомной системе – атому водорода, как следствие, получим:

а) стационарное состояние атома характеризуется стационарным волновым процессом, определяющим движение электрона.

б) стационарный волновой процесс устойчив, если на определенной длине укладывается целое число длин волн – образуется "стоячая волна".

в) в атоме длина пути электрона по орбите равна $L_n = 2\pi r_n$ и при движении электрона на ней образуется стоячая волна де-Бройля. Тогда имеем: $2\pi r_n = n\lambda_D$. Откуда следует, что «орбиты квантуются».

Если траектория длиной L_n замкнута и не обязательно является окружностью, то можно записать: $L_n = \oint dl = n\lambda_D \Rightarrow \oint dl = n \frac{h}{p} \Rightarrow \oint p dl = nh$.

Последнее равенство приводит к квантовому постулату Бора: «момент импульса квантован».

Оставался неясным вопрос о реальности волн де-Бройля. Действительно ли движению частиц вещества сопутствует волновой процесс? На этот вопрос отвечают эксперименты, проведенные вначале Дэвиссоном и Джермером (с электронами), а затем Томсоном (младшим) и Штерном (с молекулярными пучками). Электроны, ускоренные

электрическим полем, получали энергию $eU = \frac{mv^2}{2}$ и были направлены на

поликристалл Ni (с периодом решетки d). На экране при этом, наблюдается картина дифракции, соответствующая длине волны λ (по Вульффу-Брэггу $2d\sin\theta = n\lambda$). С другой стороны, эта длина волны может быть рассчитана по

формуле де-Бройля $\lambda_D = \frac{h}{mv}$, или $\lambda_D = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2eU}{m}}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$. Расчет полностью

совпал с результатами эксперимента.

Таким образом, было доказано наличие у электронов (а затем у ионов, и молекул) волновых свойств.

Положительные результаты экспериментов по выявлению волновых свойств, сразу же поставили вопрос о природе волн де-Бройля.

Какие здесь были возможны варианты?

1. Если эти волны подобны электромагнитным, то им соответствует особая материальная субстанция (поле) как объективная реальность. Тогда эти "волны материи" (по де-Бройлю) способны переносить на себе частицу, аналогично тому, как обычные волны на поверхности воды "подталкивают" пробку, щепку и т.п., либо так, как воздушная среда "поддерживает" планер в полете. Отсюда возникла первая модель "волны-пилота", переносящей элементарную частицу. В этом случае волны можно "оторвать" от частицы и наблюдать их отдельно, но именно этого никак не удастся сделать экспериментально.

2. Тогда возникла другая модель частицы как о "сгустке" волн или "волновом пакете". Как же образуется волновой пакет? Так как ниже будет часто употребляться термин "волна", в начале, следует подробнее представить ее математический образ.

Возьмем за основу электродинамику (в вакууме) и запишем исходные уравнения Максвелла, а затем применим операцию ротора к левой и правой части первого уравнения:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{H} = \operatorname{rot} \left(\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \end{cases} \quad (1.1.1)$$

Из векторного анализа (теории поля) известно, что $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{a} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{a} - \Delta \vec{a}$, где Δ – оператор Лапласа (в декартовой системе координат он сумме операций: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$). Поэтому в первом

равенстве системы уравнения Максвелла имеем: $\operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{H} = \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \vec{E}$

(операции дифференцирования по времени и ротора можно менять местами, так как эти переменные – координаты и время - независимы). Но в вакууме $\operatorname{div} \vec{H} = 0$, поэтому имеем:

$$\Delta \vec{H} = -\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right).$$

В скобке для замены электрического поля на магнитное использовано 2-е уравнение Максвелла из системы (1.1.1). После преобразований, в случае одномерного движения, окончательно имеем уравнение:

$$\frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial x^2} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1.2)$$

Его решением является функция вида:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp[-i(\omega t - kx)], \quad (1.1.3)$$

которая, при $t=0$, характеризует стационарную волну в пространстве: $\vec{H} = \vec{H}_0 \exp(ikx)$, а в точке, при $x=0$, колебательный процесс: $\vec{H} = \vec{H}_0 \exp(-i\omega t)$. Таким образом, по смыслу, функция $\vec{H}(x,t)$ в выражении (1.1.3) совпадает с определением волнового процесса в физике, а поэтому может быть названа волновой функцией. Уравнение (1.1.2) по той же причине называют уравнением волны. Если записать волновую функцию в тригонометрической форме (по Эйлеру): $\vec{H}_0(\cos \varphi - i \sin \varphi)$, то, в простейшем варианте, можно ограничиться лишь действительной (наблюдаемой) частью. Окончательно, произвольную волновую функцию Ψ запишем в виде:

$\Psi = \Psi_0 \cos \varphi$, где Ψ_0 – амплитуда, а φ – фаза волны.

Теперь, вновь возвращаясь к модели "волнового пакета", сложим две волны $\Psi_1 = \Psi_0 \cos(\omega_1 t - k_1 x) = \Psi_0 \cos \varphi_1$ и $\Psi_2 = \Psi_0 \cos(\omega_2 t - k_2 x) = \Psi_0 \cos \varphi_2$ с близкими по величине частотами и длинами волн:

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 = \Psi_0 (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) = 2\Psi_0 \cos \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2} \cos \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}.$$

Отдельно рассмотрим сумму и разность фаз:
 $\varphi_1 - \varphi_2 = (\omega_1 - \omega_2)t - (k_1 - k_2)x$; $\varphi_1 + \varphi_2 = (\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)x$.

Так как частоты (и длины волн близки), то можно приближенно считать, что $\omega_1 + \omega_2 \approx 2\omega_1$; $k_1 + k_2 \approx 2k_1$; $\omega_1 - \omega_2 \approx \Delta\omega$; $k_1 - k_2 \approx \Delta k$, где $\Delta\omega$ и Δk малы по сравнению с ω_1 и k_1 . После подстановки полученных выражений в сумму волн имеем:

$$\Psi = 2 \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) \Psi_0 \cos(\omega_1 t - k_1 x) = \tilde{\Psi}_0 \cos \varphi, \quad (1.1.4)$$

что на графике может быть представлено как произведение (модуляция) двух волн, одна из которых характеризуется частотой $\omega = \omega_1$ и волновым числом $k = k_1$, а другая малой частотой $\Delta\omega$ и волновым числом Δk (рис.1., слева).

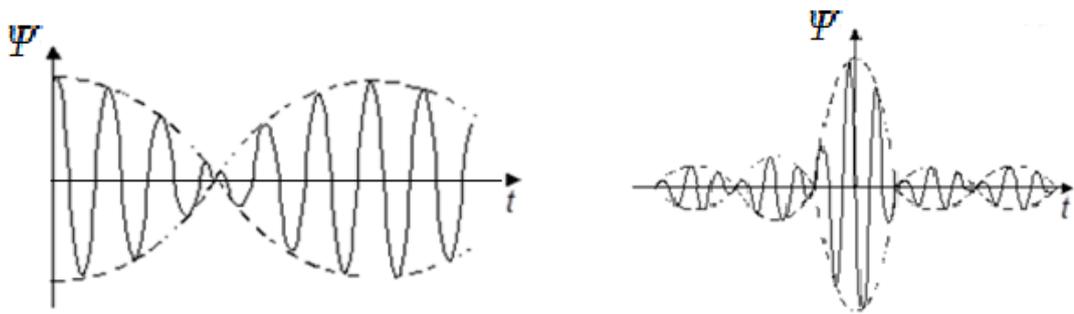


Рис. 1. Формирование волнового пакета.

Образуются "биения", как говорят об этом в физике колебаний. Легко проверить математически (составив программу на компьютере), что при сложении большого числа волн с близкими по величине частотами, результирующая волна $\Psi = \sum_{i=1}^n \Psi_i$ будет выглядеть так, как это изображено на рис.1. (справа). Образующийся "сгусток" из группы волн был назван **«волновым пакетом»**. Таким образом, волновой пакет – это сложное образование, движение которого может быть охарактеризовано двумя скоростями:

а) скоростью движения отдельной волны в группе – v_ϕ (фазовая скорость),

б) скоростью движения максимума – амплитуда группы волн – $v_{г\phi}$ (групповая скорость).

Из этих определений видно, что математически фазовая скорость может быть вычислена, если зафиксировать фазу волны φ , а групповая, если считать фиксированной амплитуды $\tilde{\Psi}$. Другими словами:

$$v_\phi = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{\varphi = const}, \quad v_{г\phi} = \left. \frac{dx}{dt} \right|_{\tilde{\Psi} = const}. \quad (1.1.5)$$

Расчет этих величин приводит к следующим результатам:

$$a) \omega t - kx = const, \quad d(\omega t - kx) = 0, \quad \omega dt - k dx = 0,$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}; \quad v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p} \Rightarrow v_{\phi} = \frac{E}{p} \neq v; \quad (1.1.6)$$

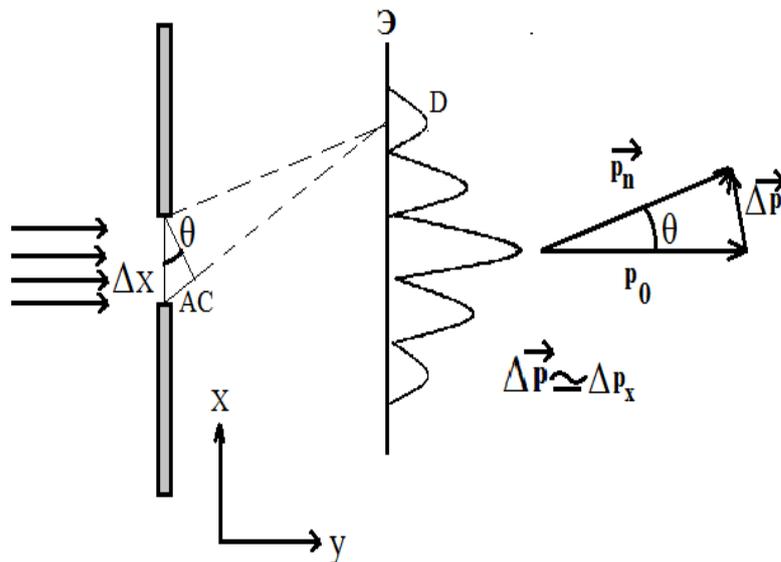
$$b) \tilde{\Psi}_0 = const, \quad 2\Psi_0 \cos\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) = const \Rightarrow \left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) = const \Rightarrow$$

$$\Rightarrow d\left(\frac{\Delta\omega}{2}t - \frac{\Delta k}{2}x\right) = 0 \Rightarrow \frac{\Delta\omega}{2}dt - \frac{\Delta k}{2}dx = 0 \Rightarrow v_{\text{г}} = \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} = \frac{d\omega}{dk} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v_{\text{г}} = \frac{d(\hbar\omega)}{d(\hbar k)} = \frac{dE}{dp} \Rightarrow v_{\text{г}} = \frac{dE}{dp} = v. \quad (1.1.7)$$

Вывод: групповая скорость пакета, действительно, совпадает со скоростью движения самой частицы, но фазовая скорость зависит от длины волны, что приводит к "размыванию" пакета со временем, как если бы, в группе бегущих спортсменов одни стали "опережать" других. Поэтому "сгусток" волн не может заменить стабильную во времени частицу. В то же время, как нам известно, электроны, летящие от Солнца, достигают Земли, не размываясь. Время размывания волнового пакета для волн, с фазовой скоростью v_{ϕ} оценивается величиной $\tau \approx 10^{-20} \text{ н}$, а время движения электронов от Солнца к Земле $\Delta t \approx 10 \text{ н}$

§ 1.2. Соотношение неопределенностей Гейзенберга



Таким образом, в предыдущем параграфе показано, что "материализовать" Ψ – волны де-Бройля не удалось ни в виде самостоятельного поля, ни в виде частиц. Для выяснения физического смысла волн де-Бройля необходимо вновь вернуться к эксперименту по дифракции электронов и провести его анализ.

Рис.2. К выводу соотношения неопределенностей.

Будем считать, что нам удалось подобрать такую "щель", проходя через которую поток электронов, пущенных как поодиночке, так и в пучке, образует на экране картину дифракции.

Замена реальной кристаллической решетки на обыкновенную щель (для простоты рассуждений) не изменяет сущности процесса.

Принципиально, эксперимент с одной щелью сохраняет все основные особенности реальной экспериментальной установки.

На рис.2 изображены: щель, размеры которой равны Δx , угол рассеяния электронов θ , характеризующий "n"-й порядок дифракции, экран, на котором фиксируется картина рассеяния и график интенсивности (почернений) на экране.

Если щель Δx относительно λ велика, то дифракционная картина "сжата" и тогда $\sin \theta \approx \text{tg } \theta$. Приближенная оценка позволит связать размеры щели с наблюдаемыми размерами дифракционной картины:

а) $AC = n\lambda_D$ (условие максимума); б) $\frac{AC}{\Delta x} = \sin \theta$, $\frac{\Delta p_x}{p} = \text{tg } \theta$, $p = \frac{h}{\lambda_D}$;

в) $\sin \theta = \text{tg } \theta$, $\frac{AC}{\Delta x} = \frac{\Delta p_x}{p} \Rightarrow \frac{n\lambda_D}{\Delta x} \approx \frac{\Delta p_x}{p}$; г) $\Delta x \Delta p_x = n\lambda_D p \Rightarrow \Delta x \Delta p_x = nh \geq h$.

Полученный результат дает возможность качественно провести анализ дифракции. Более точные количественные оценки экспериментов, а затем и последующие вычисления в рамках теории квантовой механики, позволили записать окончательно соотношение, впервые полученное Гейзенбергом:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar \text{ (соотношение Гейзенберга)}. \quad (1.2.1)$$

В рассмотренном эксперименте Δx – набор возможных значений x – координат объекта, а Δp_x - набор возможных значений проекции импульса. Более точно измерить одновременно значение x и p_x невозможно, поэтому величины Δx и Δp_x характеризуют неопределенности в значениях координат и импульсов микрообъекта, измеренных в момент прохождения его через щель. Если пытаться уменьшать неопределенность Δx (сужать размеры щели), то возрастает Δp_x , дифракционная картина становится значительно более широкой, то есть, «размывается» (этот же вывод следует и из экспериментов по дифракции света на щели).

Вывод: *произведение неопределенностей в значении координат и соответствующих проекций импульсов микрообъекта, измеренных в один и тот же момент времени, не меньше \hbar , где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.*

Итак, представления о том, что каждому движению частицы сопутствует некоторый волновой процесс с волновой Ψ – функцией и входящей в нее волной де-Бройля, привели к соотношению неопределенностей, запрещающему точное одновременное измерение координат и соответствующих проекций импульса. Это, с точки зрения классической механики, запрещает и точную фиксацию состояния микрообъекта, так как она, как мы это знаем из законов классической механики, определяется координатами и импульсами частиц. Более того, с точным заданием начальных значений координат и импульсов при решении уравнений движения частиц, мы связываем причинно-следственные отношения.

Возникают дополнительные трудности и философского характера. Нет ли в микромире нарушений причинно-следственных связей? Познаваем ли микромир? Возможны два принципиально разных ответа на эти вопросы. *Первый ответ* действительно признает непознаваемость микромира вследствие невозможности точного определения состояния движения. *Второй ответ* может быть основан на признании того факта, что состояние микрообъекта определяется не так, как у макрообъекта. Невозможность **точно** измерения координат и импульсов означает, что эти переменные исключают друг друга, они "не существуют" одновременно. К последнему можно лишь добавить, что уменьшение размеров объектов (и их масс соответственно) привело к появлению новых волновых свойств. Поэтому состояние должно быть описано с помощью волновой функции, которая для движения свободной частицы совпадает с "плоской монохроматической волной":

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar} [Et - (\vec{p}\vec{r})]\right). \quad (1.2.2)$$

Будем придерживаться второй, более позитивной оценки действия закона соотношений неопределенностей (1.2.1). В этом случае для характеристики состояния объекта необходимо разобраться в используемых нами терминах. Новым является понятие неопределенности. В каких единицах ее измерить? Как математически связать неопределенности с волновой функцией?

Из соотношения неопределенностей следует, что неопределенность координаты связана с набором возможных ее значений от 0 до Δx и заранее не определено лишь то, какое из этих значений "появится" у пролетающего электрона. Эта ситуация похожа на неопределенности исхода при бросании игральной кости ("кубика") случайным образом. В последнем примере "мерой неопределенности" исхода являлась вероятность появления случайной величины (цифры на грани кубика). Если применить ту же схему к движению электрона и считать координаты и импульсы случайными непрерывными величинами, то вместо вероятности необходимо ввести функцию плотности вероятности $f_{\vec{r}\vec{e}}(x) = \frac{dF(x)}{dx}$, где dF характеризует вероятность обнаружения у микрообъекта случайной координаты x в интервале dx (от x до $x+dx$).

Таким образом, приходим к математическому описанию движения микрочастиц на основе аппарата теории вероятностей. Остается только связать комплексную волновую функцию состояния объекта с вещественной функцией плотности вероятности. Как известно, в эксперименте, связанном с фиксацией волны, у нее обычно измеряется квадрат ее модуля (вспомним, что для волны напряженности электрического поля фиксируется плотность

$$\text{энергии } W_{\vec{y}} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2}.$$

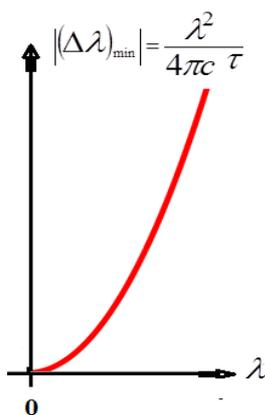
Подобные соображения позволили М. Борну и В. Гейзенбергу предположить, что функция плотности вероятности совпадает с квадратом модуля волновой функции $f_{\vec{r}}(x) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$. В этом случае, измеряемые величины вероятностей являются вещественными.

Таким образом, волновые свойства микрообъектов можно считать вероятностными свойствами, волны де-Бройля можно назвать "волнами вероятности", а смысл волновой Ψ - функции заключается в том, что квадрат ее модуля является функцией плотности вероятности обнаружения микрообъекта в определенном состоянии.

Выводы:

1. микрообъекты обладают волновыми свойствами, подтвержденными опытами по дифракции электронов;
2. состояние микрообъектов определяется волновой функцией, квадрат модуля которой характеризует функцию плотности вероятности обнаружения микрообъекта в определенном состоянии;
3. соотношения неопределенностей Гейзенберга представляет собой новый экспериментальный физический закон, фиксирующий наличие у микрообъектов волновых вероятностных свойств.

Подтверждением правильности открытия нового закона явился факт существования "естественной ширины спектральной линии". Действительно, физиками-спектроскопистами было замечено, что существуют ограничения на точность определения длин волн в спектре излучения вещества, как призматическими спектрографами, так и дифракционными. Простое решение нашлось при использовании соотношения Гейзенберга. Формально, по «размерности», заменяя переменные в соотношении неопределенностей $x = ct$ и $p_x = \frac{E}{c}$ (для фотонов), имеем: $\Delta(ct)\Delta\left(\frac{E}{c}\right) \geq \hbar$, получим $\Delta E \Delta t \geq \hbar$.



Оказывается, что чем дольше существует система в состоянии с энергией E_n , т.е. чем стабильнее состояние, тем меньше "разброс" или "неопределенность" в значении энергии. И наоборот, например, в атоме водорода стационарные состояния с $n \geq 2$ являются нестабильными, неустойчивыми, длящимися в течение $\tau = \Delta t = 10^{-8}$ с (время "возбужденного состояния" оценено "классически").

Рис. 3. Зависимость естественной ширины спектральной линии $\Delta\lambda$ от λ

Тогда минимальный "разброс" в значении энергии будет определяться из соотношения $(\Delta E)_{\min} \Delta t = \hbar$. При $\Delta t = \tau$, $(\Delta E)_{\min} = \frac{\hbar}{\tau}$, что позволяет перейти к соответствующей "поправке" для каждой длины волны:

$|(\Delta\lambda)_{\min}| = \frac{\lambda^2}{4\pi c\tau}$. Эта величина $(\Delta\lambda)_{\min}$ называется "естественной шириной спектральной линии".

4. Состояния в системе микрообъектов (атомной системе) квантованы, то есть переменные состояния **принимают дискретный ряд значений**, что подтверждается опытами Франка и Герца, а также наличием линейчатой структуры спектра излучения атомов.

Используем полученную информацию для решения задачи.

Задача. Оценить время «жизни» волнового пакета в вакууме, используя соотношение неопределенностей.

Решение. Ограничимся для простоты нерелятивистским приближением: $p \ll m_0c$, m_0 — масса покоя частицы. Тогда, в отсутствии внешнего взаимодействия, полная энергия частицы совпадает с кинетической, и

$E = \frac{p^2}{2m_0}$, откуда следует: $\frac{\partial E}{\partial p} = \frac{p}{m_0}$,.. Для оценки времени расплывания

волнового пакета получаем (согласно соотношению неопределённости):

$$\Delta t \approx \frac{h}{\frac{\partial^2 E}{\partial p^2} (\Delta p)^2} \approx \frac{m_0 (\Delta r)^2}{h}$$

В случае макроскопической частицы, имеющей массу, например 1 грамм, и размер $\Delta r = 0,1 \text{ м}$, время расплывания окажется $\Delta t = 10^{25} \text{ с}$, то есть такой волновой пакет фактически не будет расплываться. В случае же микрочастицы вроде электрона, чья масса порядка 10^{-30} кг , $\Delta r = 10^{-13} \text{ м}$, волновой пакет расплывется почти мгновенно: $\Delta t \sim 10^{-26} \text{ с}$. Из-за того, что волновой пакет микрочастицы в общем случае расплывается весьма быстро, для их (частиц) успешного описания следует составлять волновой пакет из волн, разброс значений волновых чисел которых невелик, то есть $\Delta k \ll k_0$.

Для фотона, энергия которого, выраженная через импульс равна $E_\gamma = pc$ и групповая, и фазовая скорости в вакууме совпадают и равны c .

§ 1.3. Математический аппарат квантовой механики

Задача поиска уравнения движения микрообъекта, в сущности, представляла собой проблему разработки математического аппарата, адекватно отражающего все известные особенности поведения частиц в микромире ("квантовые скачки", линейчатые спектры, дискретные уровни энергий и т. д.).

Вначале проведем анализ одного из первых предположений: свободному движению электрона сопутствует волновой процесс. В этом случае электроны в пучке могут быть ускорены стационарным электрическим полем и при этом — что сейчас для нас важно — ведут себя подобно классическим (заряженным) частицам, т.е. способны воспринять любую энергию без всяких квантовых скачков. Как это отражается в

математической модели? Имеем волновое уравнение: $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0$ и его решение в виде волновой функции $\Psi = \Psi_0 \exp[-i(\omega t - kx)]$ или $\Psi = \Psi_0 \exp\left[-\frac{i}{h}(Et - p_x x)\right]$. Избавимся от второй производной по времени подстановкой $\Psi'' = \frac{E^2}{\hbar^2} \Psi$ в волновое уравнение. Получим следующее

уравнение (обозначим его буквой **A**): $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \lambda \Psi$, где $\lambda = \frac{E^2}{v^2 \hbar^2}$. Решением

этого уравнения является функция $\Psi = \Psi_0 \exp(-i\sqrt{\lambda}x)$. При этом, λ обязана быть величиной положительной на интервале $[0, \infty)$ и величина энергии E также может принимать все возможные значения в интервале $[0, \infty)$. Никакой дискретности! Если же $\lambda < 0$, то мнимая величина $\sqrt{-|\lambda|}$ может быть представлена как $i\sqrt{|\lambda|}$, а тогда при стремлении координат к бесконечности, ($x \rightarrow \infty$), функция $\Psi = \Psi_0 \exp(\sqrt{|\lambda|}x)$ также стремится к бесконечности, что физически не определено.

Движение электрона в атоме стало ограничено: если координаты $r = \text{const}$ и $\theta = \text{const}$, то φ – периодична. Если электрон попал через некоторое время в ту же точку, то его состояние должно остаться тем же (требование однозначности).

Это возможно в том случае, когда $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$. Сохраняя вид правой части волнового уравнения и вид решения, имеем:

$\Psi = \Psi_0 \exp(-i\lambda\varphi)$, $\Psi'_\varphi = -i\lambda\Psi_0 \exp(-i\lambda\varphi) = -i\lambda\Psi$, а тогда получим новое уравнение (обозначим его буквой **B**): $i \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = \lambda \Psi$.

Решением уравнения (**B**) является, функция $\Psi = \Psi_0 \exp(-i\lambda\varphi)$, при условии, что $\Psi_0 \exp(-i\lambda\varphi) = \Psi_0 \exp(-i\lambda(\varphi + 2\pi))$. Тогда $e^{-i\lambda\varphi} = e^{-i\lambda(\varphi+2\pi)} = e^{-i\lambda\varphi} e^{-i\lambda 2\pi}$, откуда $e^{-i\lambda 2\pi} = 1$. Расписывая левую часть по формуле Эйлера, получаем: $\cos 2\pi\lambda - i \sin 2\pi\lambda = 1$. Это возможно лишь тогда, когда в левой части отсутствует мнимое число, а поэтому $\sin 2\pi\lambda = 0$ и $\cos 2\pi\lambda = 1$, поэтому $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, т.е. принимает *дискретный* ряд значений.

Если по-прежнему считать, что величина λ связана с энергией, то энергия становится "квантованной". Оба уравнения: (**A**) и (**B**) могут быть объединены единой формой записи: дифференцирование некоторой функции Ψ равно самой функции, умноженной на измеряемую физическую величину λ , что можно представить следующим образом: $\hat{L}\Psi = \lambda\Psi$. Такая форма записи позволяет перейти к введению понятия *оператора*.

Определим оператор как всякое действие (а также символ, обозначающий это действие), ставящее в соответствии одной величине

другую (например: функциональная зависимость, ее конкретное выражение, взятие производной, умножение на число, умножение на матрицу и др.).

Возвращаясь к примерам (2.1.1) и (2.1.2) и используя понятие оператора, запишем два оператора в виде: $\hat{L}_1 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ и $\hat{L}_1 = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$.

В обоих случаях в правой части уравнений (2.1.1) и (2.2.2) получается один и тот же результат: вид функции, умноженной на величину λ , сохраняется. Полученный оператор \hat{L} (читается «L со шляпой»), который действует на функцию с сохранением ее вида так, что $\hat{L}\Psi = \lambda\Psi$, является линейным оператором. При этом функция, для которой выполняется соотношение, взятое в рамку, называется *собственной функцией* оператора \hat{L} , а величина λ – *собственным значением* оператора, соответствующим собственной функции. Знание оператора, как мы уже видели, позволяет, решив соответствующее уравнение, найти собственную функцию и вычислить спектр собственных значений. Считаем, что вычислениям в математике соответствует измерения в физике; оператору, позволяющему вычислить собственное значение, соответствует операция измерения физической величины, а собственная функция – функция состояния системы. Уравнение, связывающее все определенные величины, функции и операторы, представляет собой уравнение движения (эволюции) системы. Представим окончательно полученную информацию в виде таблицы 1.

Таблица 1. Соотношение между физической математической моделями

Физическое описание микромира	Математическая модель
измеряемая величина (наблюдаемая)	линейный оператор \hat{L} величины λ
набор значений измеряемой величины	собственные значения (спектр)
состояние, определяемое волновой функцией Ψ	собственная функция Ψ оператора \hat{L}
эволюция системы (нерелятивистское приближение)	уравнение движения (нестационарное уравнение Шредингера)
эволюция системы (релятивистское движение)	уравнение движения (уравнение Дирака)
стационарное состояние	стационарное уравнение Шредингера

Рассмотрим, какие дополнительные требования к операторам, функциям состояния (собственными функциями) и величинами (собственными значениями) необходимо использовать исходя из "физических соображений".

1. Собственные значения величины λ должны быть вещественными, так как измеряемые на опыте физические величины всегда вещественны. Математически это требование можно записать следующим образом: $\lambda = \lambda^*$ где знак $(^*)$ обозначает комплексное сопряжение. Действительно, если

$\lambda = a + bi$, а $\lambda^* = a - bi$, то равенство $\lambda = \lambda^*$ или $a + bi = a - bi$ возможно лишь при $b = 0$, а тогда $\lambda = \lambda^*$, т.е. представляет собой действительное число.

2. Первое требование ограничивает класс линейных операторов, которые могут быть использованы в квантовой механике. Дело в том, что действительными собственными значениями обладают только самосопряженные операторы, удовлетворяющие следующему равенству:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{L} \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \hat{L}^* \Psi^* dx, \quad (1.3.1)$$

где x – произвольный параметр состояния, а Ψ^* – функция состояния комплексно сопряженная исходной Ψ -функции. Действительно, если $\hat{L} \Psi = \lambda \Psi$, а $\hat{L}^* \Psi^* = \lambda^* \Psi^*$, то условие самосопряженности приведет к

$$\text{следующему выводу: } \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \lambda \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \lambda^* \Psi^* dx, \quad \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = \lambda^* \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \Psi^* dx,$$

$\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = \lambda^* \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx$, т.е. $\lambda = \lambda^*$ для каждого конкретного значения λ . Если

$\lambda = \lambda(x)$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda^* |\Psi|^2 dx$ откуда, $\langle \lambda \rangle = \langle \lambda^* \rangle$, что также возможно,

только если λ – вещественная величина.

3. Собственная функция Ψ оператора \hat{L} должна удовлетворять требованиям существования производных, должна быть непрерывна, однозначна и конечна (стандартные условия). Так как Ψ -функция

определяет функцию плотности вероятности, то $\int_{-\infty}^{+\infty} \lambda |\Psi|^2 dx = 1$ (условия

нормировки). Именно это требование использовано в предыдущем §1.2 при расчете интегралов.

Если считать, что объект находится в реальном пространстве, то вероятность его обнаружения должна обращаться в нуль при координатах $x \rightarrow \pm\infty$, т.е. $\Psi(x) \rightarrow 0$ при $|x| \rightarrow \infty$. Бесконечно удаленная от нас микрочастица как бы не существует.

4. Операторы можно складывать, т.е. существует такой оператор $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, который означает, что производится либо измерение собственной величины оператора \hat{A} , либо собственной величины \hat{B} . В этом случае порядок измерений роли не играет. Операторы \hat{A} и \hat{B} можно умножать, т.е. существует такой оператор $\hat{C} = \hat{A} \hat{B}$, который означает, что производится одновременное (совместное) измерение в одном и том же эксперименте \hat{C} собственного значения операторов \hat{A} и \hat{B} . При этом очевидно, что если измерения \hat{A} и \hat{B} не являются независимыми, т.е. результат измерения \hat{A} зависит от того произведено \hat{B} или нет, то порядок измерений как и порядок вычислений играет существенную роль. Если $\hat{A} \hat{B} = \hat{B} \hat{A}$, то говорят, что

операторы \hat{A} и \hat{B} коммутативны, а если $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, то операторы некоммутативны (не перестановочны). Оператор $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ называется коммутатором:

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = [\hat{A}\hat{B}] \quad (1.3.2)$$

Проверить коммутативность или не коммутативность операторов \hat{A} и \hat{B} можно, если они имеют общую собственную функцию. Таким образом, если функция состояния найдена, то имеет смысл выяснить расчетным путем, какие переменные можно измерить одновременно, а какие нельзя.

§ 1.4. Операторы квантовой механики. Уравнение Шредингера

В тексте § 1.3 мы выяснили, что каждой измеряемой физической величине ("наблюдаемой" – как ее часто называют) следует поставить в соответствие некоторый оператор. Вид оператора, как и определение величины (например, скорости: $\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$) не зависит от выбора ситуации, в которой найден оператор, поэтому оператор можно получить и в каком-либо конкретном случае, например, при свободном движении микрообъекта. Тогда решением уравнения должна быть функция состояния как собственная функция оператора квантовомеханической величины.

Чтобы сохранить соответствие между квантовой механикой и классической механикой, будем присваивать оператору "имя" механической величины, тогда появятся операторы координаты, импульса, момента импульса, энергии и т.д., но все они удовлетворяют условию линейности оператора:

$$\hat{x}\Psi = x\Psi, \quad \hat{p}_x\Psi = p_x\Psi, \quad \hat{E}\Psi = E\Psi, \quad \hat{L}\Psi = L\Psi \quad (1.4.1)$$

Как легко видеть, операция умножения на соответствующую величину всегда удовлетворяет записанным равенствам, но важно, чтобы эти величины не были независимы: ведь в классической механике энергию системы, например, всегда можно выразить через координаты и импульсы. Поэтому за простейший оператор «умножения на величину» выберем оператор координаты объекта. Тогда одно уравнение: $\hat{x}\Psi = x\Psi$ означает простое тождество: $x\Psi = x\Psi$ и оператор потенциальной энергии $\hat{U}\Psi = U\Psi$ также оказывается фиксированным. (Например, если $x\Psi = x\Psi$, то $mgx\Psi = mgx\Psi$, но справа $mgx\Psi = U(x)\Psi$, а значит и слева $mgx = \hat{U}$, так как справедливо равенство $\hat{U}\Psi = U\Psi$). Такой подход к операторам носит название "координатного представления". Теперь вычислим оператор проекции импульса при условии, что известна волновая функция, как функция состояния:

$\hat{p}_x\Psi = p_x\Psi$; $\Psi = \Psi_0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x)\right]$. Слева стоит величина p_x как собственное значение искомого оператора \hat{p}_x .

Для "появления" p_x перед функцией Ψ , необходимо продифференцировать ее по переменной "x": $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi$, $-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi \Rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Аналогично находим оператор энергии \hat{H} дифференцированием Ψ - функции по "t": $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi$, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E \Psi \Rightarrow \hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$.

Теперь вычисляем оператор кинетической энергии:

$$T = T(p_x) = \frac{p_x^2}{2m}, \quad \hat{T}\Psi = T\Psi, \quad T = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} p_x p_x,$$

$$\hat{T}\Psi = \frac{1}{2m} p_x p_x = \Psi \frac{1}{2m} p_x (p_x \Psi).$$

Полагая $p_x \Psi = \Phi$, имеем:

$$\hat{T}\Psi = \frac{1}{2m} p_x \Phi = \frac{1}{2m} \hat{p}_x \Phi = \frac{1}{2m} \hat{p}_x (p_x \Psi) = \frac{1}{2m} \hat{p}_x (\hat{p}_x \Psi),$$

а тогда $\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x \hat{p}_x$. Двойное применение одного и того же оператора будем обозначать как квадрат оператора, после чего делаем вывод:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = -\frac{1}{2m} i\hbar \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

В трехмерном случае $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$.

Сравнивая выражения: $T = \frac{p_x^2}{2m}$ и $\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}$ можно считать такое совпадение форм записи **способом перехода** от классических величин к квантовым: *соотношения (действия) между операторами в квантовой механике аналогичны соотношениям между величинами в классической механике.*

Формально, всякую величину классической механики, выраженную через координаты и импульсы, можно переписать, "приделав" всем величинам "шляпы" и тем самым определить оператор данной величины.

Например, для вычисления оператора кинетической энергии $T = \frac{p^2}{2m}$ будем иметь:

$$\vec{p} = p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}, \text{ тогда } \hat{\vec{p}} = \hat{p}_x \vec{i} + \hat{p}_y \vec{j} + \hat{p}_z \vec{k}, \text{ а}$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla}, \text{ то есть } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

Вычислим оператор момента импульса \hat{L} ; $\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$. В декартовой

системе координат $\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$. Тогда, следуя найденному

соответствию, имеем:

$$\hat{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \vec{i}(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) + \vec{j}(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) + \vec{k}(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x). \quad (1.4.2)$$

В частности, для проекции L_x получим: $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$.

Оператор энергии частиц, находящихся в стационарном состоянии, ищем через операторы кинетической и потенциальной энергии тем же способом, что и выше.

$H = T + U$, а тогда $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z)$, где Δ – оператор Лапласа (в декартовой системе координат равный сумме вторых производных): $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, тогда $\hat{H}\Psi = E\Psi$, $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + U\Psi = E\Psi$

или $\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$. Полученное уравнение $\hat{H}\Psi = E\Psi$ в форме:

$$(I) \quad \Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi = 0$$

является уравнением движения микрообъекта и называется **стационарным уравнением Шредингера**, по фамилии австрийского физика Э. Шредингера, впервые его получившего из уравнения волны.

Уравнение $\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi$ или

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + U\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (1.4.3)$$

названо **нестационарным уравнением Шредингера**. Для того, чтобы в (I)-м, стационарном уравнении Шредингера, избавиться от времени, представим $\Psi(\vec{r}, t)$ в виде произведения: $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t)$ или в вероятности трактовке $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 \cdot |\psi(t)|^2$ как умножение плотностей вероятности независимых событий (\vec{r} è t – независимые переменные). Подставляя $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t)$ в уравнение (I), имеем:

$$\Delta\psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) = 0,$$

а так как операция Δ связана лишь с дифференцированием по координатам, то $\psi(t)$ можно вывести за знак операции, после чего окончательно получим:

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(\vec{r}) = 0. \quad (1.4.4)$$

Используя преобразования координат при переходе от декартовой системы к сферической, имеем для операторов $\hat{L}_x, \hat{L}_y \in \hat{L}_z$ выражения:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right),$$

$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$. И, наконец, опуская подробности, для $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ будем

$$\text{иметь: } \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right].$$

Сведем в одну Таблицу 2 все необходимые для наших расчетов операторы и уравнения движения. Основные операторы и уравнения квантовой механики.

Таблица 2. Список операторов квантовой механики

$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z, \hat{U} = U(x, y, z)$
$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$
$\hat{L}(x, y, z) = -i\hbar \left[\vec{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) + \vec{j} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) + \vec{k} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right]$
$\hat{L}_x(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right),$
$\hat{L}_y(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \text{ctg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right),$
$\hat{L}_z(r, \theta, \varphi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}, \hat{L}^2(r, \theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$
$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$
$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + U\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t}, \Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(\vec{r}) = 0$

В качестве примера, проверим некоторые операторы на коммутативность и самосопряженность.

1. Пусть заданы \hat{x} и \hat{p}_x . Коммутатор $[\hat{x}\hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$. Применим оператор $\hat{x}\hat{p}_x$ к функции Ψ : $\hat{x}\hat{p}_x\Psi = \hat{x}(\hat{p}_x\Psi) = \hat{x}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi\right) = -i\hbar x\frac{\partial\Psi}{\partial x}$.

Аналогично действуя на Ψ оператором $\hat{p}_x\hat{x}$, имеем:

$$\hat{p}_x\hat{x}\Psi = \hat{p}_x(\hat{x}\Psi) = \hat{p}_x(x\Psi) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = -i\hbar\Psi - i\hbar x\frac{\partial\Psi}{\partial x};$$

$$[\hat{x}\hat{p}_x]\Psi = (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\Psi = -i\hbar\Psi, \text{ т.е. } [\hat{x}\hat{p}_x] = -i\hbar.$$

Операторы \hat{x} и \hat{p}_x некоммутируют, а, следовательно, нельзя одновременно измерить соответствующие им физические величины. Легко видеть, что $\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x} = 0$, т.е. $[\hat{x}\hat{p}_y] = 0$ и соответствующие величины поддаются одновременному измерению. Как и следовало ожидать, математический аппарат оперативного исчисления правильно отражает экспериментальные факты (соотношение неопределенностей).

2. Проверим самосопряженность оператора \hat{p}_x .

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p}_x \Psi dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(-i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* d\Psi = -i\hbar \Psi^* \Psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* d\Psi = \\ &= -i\hbar |\Psi|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \frac{\partial\Psi^*}{\partial x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \hat{p}_x^* \Psi^* dx, \end{aligned}$$

что и доказывает самосопряженность оператора проекции импульса. На этих примерах закончим первичное знакомство с математическим аппаратом квантовой механики.

§ 1.5. Основные принципы квантовой механики

Теперь сформулируем основные принципы квантовой механики.

1. Существует Ψ -функция состояния микробъектов, удовлетворяющая стандартным требованиям, являющаяся решением уравнения Шредингера и имеющая тот смысл, что квадрат ее модуля определяют функцию плотности вероятности, т.е. вероятности обнаружения микробъекта в единичном интервале возможных состояний.

2. Существует набор функций состояний (базис), определяющий все возможные независимые состояния, удовлетворяющие принципу суперпозиций: если квантовомеханическая система может находиться в состоянии Ψ_i и в состоянии Ψ_j , то она может находиться и в состоянии:

$$\Psi = c_i\Psi_i + c_j\Psi_j \quad (1.5.1)$$

Действительно, так как и Ψ_i и Ψ_j удовлетворяют уравнению Шредингера, то и их линейная комбинация также есть решение уравнения.

Важно отметить, что подобные соотношения характерны для векторов. Поэтому, полный набор линейно независимых волновых функций $\{\Psi_i\}$ образуют базис комплексного (Гильбертова) пространства.

Следствие: Волновая Ψ -функция состояния системы удовлетворяет условиям нормировки и ортогональности: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i \Psi_j^* dx = \delta_{ij}$, где δ_{ij} – символ

Кронекера:
$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{if } i \neq j \\ 1, & \text{if } i = j \end{cases}$$

3. Принцип соответствия (предложен Н. Бором). Вначале остановимся на методологической формулировке этого принципа, впервые сформулированного Н. Бором: всякая новая теория (квантовая механика) содержит старую (классическую механику) как частный, предельный случай. Вообще говоря, это характерно не только для квантовой и классической механики, но и для отношений классической механики и СТО. В последнем примере, легко видеть, что при скоростях движения объектов $v \ll c$ преобразования Лоренца переходят в преобразования Галилея со всеми вытекающими последствиями.

Как отыскать условия перехода от квантовых представлений к классическим? Новыми фактами по сравнению с обычной механикой являются квантовые "скачки" в атоме водорода (а) и соотношения неопределенностей (б), записанные ниже:

$$(a) E_n = \frac{E_1}{n^2}; E_{n+1} = \frac{E_1}{(n+1)^2}; \Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} E_1; \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} = 0.$$

Вывод: при переходах атома из одного состояния в другое с большими квантовыми числами изменение энергии $\Delta E \rightarrow 0$, т.е. практически все эти переходы совершаются "квазинепрерывно".

(б) $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ при $\hbar \approx 0$ приводит к тому, что $\Delta x \approx 0$ и $\Delta p_x \approx 0$, а тогда Δx и Δp_x могут одновременно обратиться в нуль, а x и p_x примут точные значения. Поэтому, считая $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Ä·ñ малой величиной, неопределенности «исчезают» и результаты вычислений квантовой и классической механики совпадут.

Принцип соответствия можно расширить также следующим образом: каждой величине классической механики соответствует оператор квантовой механики и при этом действия над операторами в квантовой механике подобны действиям над величинами в классике. В этом мы уже убедились раньше.

4. Принцип дополненности. Этот принцип также предложен и разработан Н. Бором и имеет несколько формулировок:

а) волновые свойства микрочастиц являются дополнительными к квантовым свойствам и совместно определяют его поведение (корпускулярно-волновой дуализм);

б) так как координаты и импульсы микрочастиц нельзя измерить одновременно, то описание поведения можно вести либо на основе координатного базиса, либо на основе импульсного, которые и являются по отношению друг к другу дополнительными.

Перечисленными принципами мы будем руководствоваться при решении конкретных задач квантовой механики. Но прежде, чем приступить к этим задачам, необходимо разработать наглядные модели явлений и процессов в микромире. С одним из типов наглядных моделей в физике мы уже познакомились в школьном курсе физики – это изображение диаграммы (схемы) энергетических уровней атома водорода в боровской модели. Он чаще всего используется в спектральном анализе различных веществ и физике твердого тела (зонной теории).

Второй способ моделирования – изображение функции $|\psi(\vec{r})|^2$ в пространстве. Этот способ "взяли на вооружение" специалисты по структурному анализу вещества, физики твердого тела, кристаллографии, квантовой химии, молекулярной биологии для анализа химических связей (типы связей, направленности, симметрии и т.п.). мы будем заниматься этим после решения некоторых задач, т.к., чтобы изображать функцию, необходимо ее сначала вычислить.

Наконец, третий способ (используемый чаще всего в физике твердого тела) – это построение потенциальных кривых, которые характеризуют взаимодействие системы с внешними полями. Рассмотрим использование этого метода на нескольких примерах.

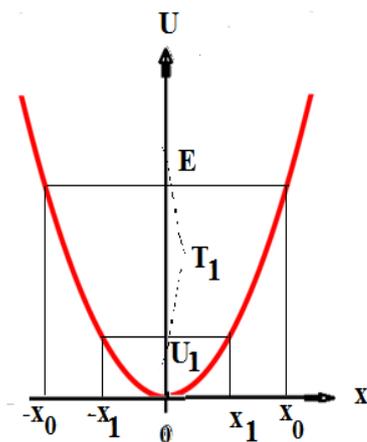


Рис. 4. Поле упругих сил

1. Осциллятор. Потенциальная энергия при наличии упругих ("квазиупругих") сил имеет вид: $U(x) = \frac{kx^2}{2}$, k – коэффициент упругости.

Потенциальная кривая $U(x)$ имеет вид параболы (рис.4). Если речь идет о состоянии стационарного движения осциллятора, то полная энергия $E(t) = const$ и $E = U_{max}(x) = \frac{kx_0^2}{2}$.

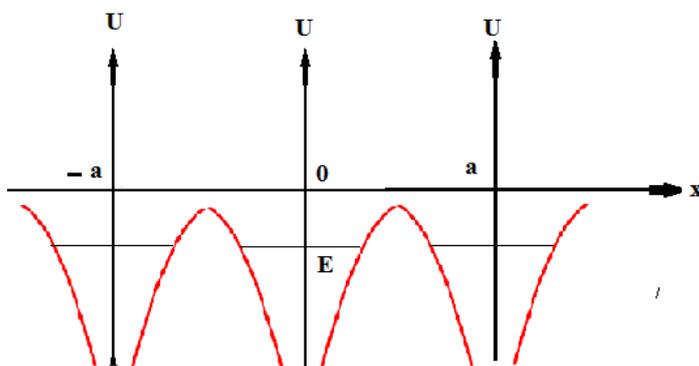


Рис. 5. Потенциальные ямы для электрона в одномерной кристаллической решетке

2. Электрон в кулоновском поле ядра атома (иона). Потенциальная энергия связи в этом случае имеет вид гипербол, расположенных симметрично относительно оси OU :

$$U(x) = -\frac{kZe^2}{|x|} \quad (|x| = r).$$

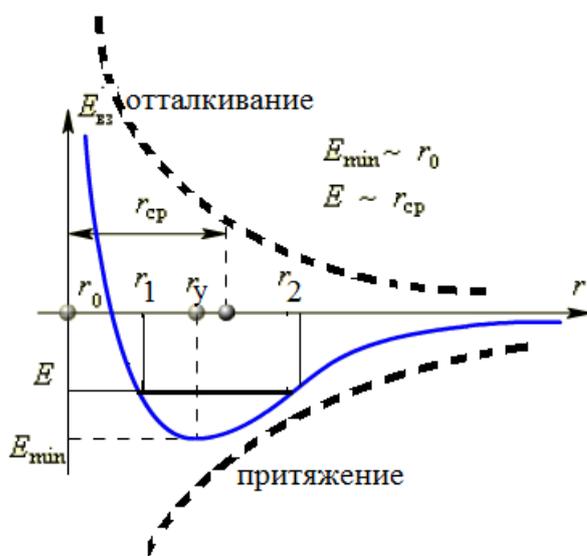
График функции изображенный на рис.5. для

кристаллической решетки, в узлах которой расположены положительные ионы, имеет вид потенциальных "ям". Центральная часть графика относится к системе ион-электрон и представляет собой «бесконечно глубокую потенциальную яму».

3. Ионная (гетерополярная) связь. Пусть имеем систему типа $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ в твердой фазе. Для выяснения зависимости величины взаимодействия от расстояния атомов или молекул в веществе достаточно проделать небольшой эксперимент с обычной резинкой по ее растяжению и сжатию (с твердым телом экспериментировать сложнее). Легко делается вывод, что на больших расстояниях (растягиваем резинку) преобладает энергия притяжения, а на малых (при сжатии) энергия отталкивания. Поэтому, если считать потенциальную энергию связи отрицательной и учесть кулоновский характер взаимодействия, то можно записать зависимость потенциальной энергии от

расстояния: $U = U_1 + U_2$, где $U_1 = -\frac{ke^2}{r}$ – энергия кулоновского притяжения

ионов, а $U_2 = \frac{\alpha}{r^n}$ – энергия электростатического отталкивания электронных



облаков. Как видно из графика, r_0 – расстояние в системе NaCl , где энергии отталкивания и притяжения скомпенсированы. Показатель степени $n \geq 2$, т.к. в противном случае (при $n < 2$) отталкивание не смогло бы преобладать на малых расстояниях. Ясно также, что значение величины показателя должно зависеть от конкретного устройства атомов и молекул. Не вдаваясь в "технику" расчета, которая не принципиальна,

Рис. 6. Межмолекулярное взаимодействие (гетерополярная связь)

воспользуемся готовым результатом, где для связи $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ $n = 5$. Тогда результат притяжения и отталкивания можно представить как сумму этих

взаимодействий: $U(r) = \frac{\alpha}{r^5} - \frac{ke^2}{r}$.

Реальное межмолекулярное взаимодействие имеет вид:

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^6} + \frac{ke^2}{r^{12}}.$$

Межмолекулярное взаимодействие лежит в основе работы атомно-силового микроскопа (АСМ), позволяющего исследовать структуру вещества. С помощью очень тонкой иглы и «кантилевера», на котором она

находится, исследуется поверхность материала методом сканирования. Все шероховатости меняют величину взаимодействия иглы с молекулами поверхности, и это приводит к деформации кантилевера. Эти деформации фиксируются либо с помощью пьезоэффекта, либо лазерным лучом. На рисунке 7 представлен вид пористой поверхности анодированного оксида алюминия, полученной с помощью этого микроскопа.

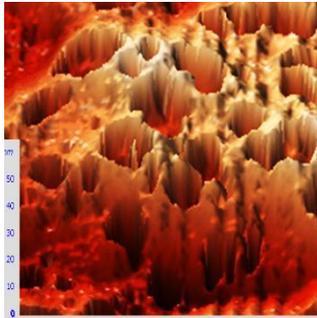


Рис. 7. Изображение поверхности анодированного оксида алюминия в АСМ

Возвратимся к анализу ионной связи в кристаллах поваренной соли. Вид функций: отталкивание – $U_1(r)$, притяжение – $U_2(r)$ и $U(r)$ представлены на рис. 6.

При температуре $T \approx 0\text{K}$ кристалла NaCl движение Cl^- происходит с минимальной скоростью и кинетическая энергия $\frac{mv^2}{2} \approx 0$. Тогда полная и потенциальная энергия совпадают, т.е. $E_0 = U_{\min}$ (наиболее устойчивое состояние и $r = r_y$). При увеличении энергии тела (нагревание) $E > U_{\min}$ и в точках r_1 и r_2 совпадает с потенциальной энергией. В этих точках Cl^- покоится относительно Na^+ и не может двигаться в сторону $r < r_1$ и $r > r_2$; \bar{r} будет характеризовать среднее расстояние в системе. Нетрудно видеть, что при нагревании тела \bar{r} смещается вправо по оси r (тела при нагревании расширяются).

4. α -Частица и ядро. Для α -частицы вне ядра на расстояниях $r > R_0$ характерно кулоновское отталкивание: $U_k = k \frac{2(Z-2)e^2}{r}$. Внутри ядра, состоящего из протонов и нейтронов, положительно заряженная α -частица в среднем имеет одинаковое окружение нуклонами, а поэтому, считая ядерное взаимодействие короткодействующим, делаем вывод, что при $r < R_0$, $U_\beta(r) = \text{const}$.

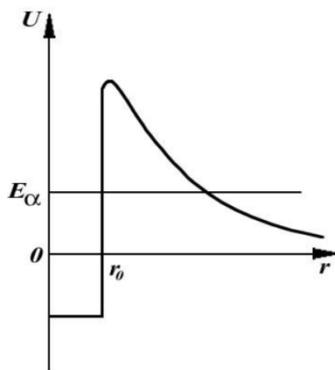


Рис. 8. Потенциальная кривая α – частицы в поле ядерных и кулоновских сил

Для стабильных ядер энергия связи в ядре между ее частицами по модулю гораздо больше кулоновского взаимодействия, поэтому $U(r) = U_{\min} < 0$.

Если же α -частица располагается у границы ядра, т.е. при $r \approx R_0$, ядерные и кулоновские силы становятся соизмеримыми. Энергия связи

$U(r \approx R_0)$ резко изменяется. В результате имеем потенциальную кривую, представленную на рис.8. Вид кривой позволяет ввести термины: "потенциальный ящик" (при $r < R_0$), "потенциальный барьер" (при $r = R_0$) и "высота потенциального барьера" U_{\max} . Так, например, для ядра радиоактивного элемента Ra, излучающего α -частицы, $U_{\max}(r) \approx 30 \text{ \AA}$, кинетическая энергия α -частицы вдали от ядра составляет $T \approx 7 \text{ \AA}$.

§ 1.6. Квантовомеханические модели. Свободное движение микрообъекта и частица в потенциальном ящике

1. Рассмотрим первую задачу квантовой механики о свободном движении микрообъекта.

Условия задачи: $U(x) = 0$ (внешнее поле отсутствует), $|\psi(x)| \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$. Запишем уравнение Шредингера: $\Delta\psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi(x) = 0$, но

$U(x) = 0$ и $E = \frac{mv^2}{2}$, а тогда в одномерном случае, имеем: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$.

Решением уравнения является функция $\psi(x) = \psi_0 e^{-ikx}$, где

$k = \frac{mv}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p_x}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, что можно проверить простой подстановкой.

Вычислим теперь амплитуду ψ_0 , чтобы полностью определить функцию состояния, для чего воспользуемся условием нормировки:

$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* dx = 1$, или $|\psi_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}p_x x} e^{\frac{i}{\hbar}p_x x} dx = 1$. Видно, что интеграл расходится, а это

значит, что нарушается условие нормировки. Необходимо вычислить

нормирующий множитель: $|\psi_0|^2 \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}p_x x} e^{\frac{i}{\hbar}p_x x} d\left(\frac{x}{\hbar}\right) = |\psi_0|^2 \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ip_x y} e^{ip_x y} dy = 1$.

Если мы вычисляем $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(p_x - p_x')y} dy = 1$, то, как известно из курса анализа,

этот интеграл принимает значение так называемой δ -функции:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(p_x - p_x')y} dy = \delta(p_x - p_x'), \text{ где } \delta(p_x - p_x') = \begin{cases} 0, & \text{if } p_x \neq p_x' \\ 1, & \text{if } p_x = p_x' \end{cases}$$

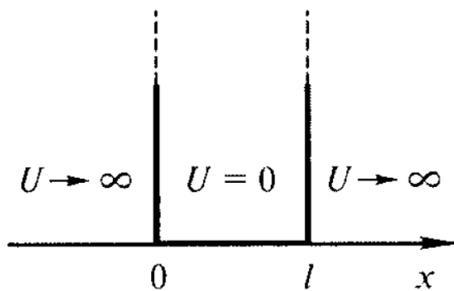
В нашем примере $(p_x - p_x')$, а следовательно, можно записать:

$|\psi_0|^2 \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ip_x y} e^{ip_x y} dy = 1$, откуда $|\psi_0|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar\delta(p_x - p_x')} = \frac{1}{2\pi\hbar}$, а поэтому

$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$. Окончательный вид волновой ψ -функции (плоской волны)

$$\text{запишем следующим образом: } \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} p_x x}. \quad (1.6.1)$$

2. Задача о частице в бесконечно высоком потенциальном "ящике". Начертим график потенциального "ящика" (рис.9). Механическим аналогом является движение частицы между двумя абсолютно упругими стенками: упругое взаимодействие "включается" только в точках $x=0$ и $x=l$.



Условия:

$$U(x) = \begin{cases} \infty, & \text{и } \text{д} \text{ } x \leq 0 \text{ и } x \geq l \\ 0, & \text{и } \text{д} \text{ } 0 < x < l. \end{cases}$$

Рис. 9. Потенциальный «ящик»

Рассмотрим стационарное движение частицы, т.е. когда $E(t) = const$. Запишем уравнение Шредингера для областей $x \leq 0$ и $x \geq l$, где $U(x) =$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \text{ или } \psi'' + k^2\psi = \frac{2m}{\hbar^2}U\psi, \text{ или } \frac{\psi''}{\psi} = \frac{2m}{\hbar^2}U\psi - k^2. \text{ Так как}$$

$k \neq \infty$, и $\frac{\psi''}{\psi} = \infty$. Это возможно только тогда, когда $\psi(x) = 0$, а

следовательно, величина $|\psi(x)|^2 = 0$. Частицу нельзя обнаружить с координатой $x \leq 0$ и $x \geq l$. Аналогичные рассуждения приводят к тому, что $\psi(0) = 0$ и $\psi(l) = 0$. Таким образом мы определили граничные значения волновой ψ -функции.

Пусть теперь $0 < x < l$, где $U(x) = 0$. Тогда уравнение Шредингера примет вид: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0$ или $\psi'' + k^2\psi = 0$.

Решения такого уравнения нам уже известны: $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ (общее решение, как суперпозиция частных). Применим граничные условия $\psi(x) = 0$ при $x = 0$. Тогда $A + B = 0$, то есть $A = -B$, а значит $\psi(x) = -B(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) = -2iB \sin kx$. При $x = l$, $\psi(l) = 0$, т.е. $-2iB \sin kl = 0$. Это возможно, если $B = 0$ (в этом случае при всех x $\psi(x) = 0$ и частица просто не существует в пространстве) или $\sin kl = 0$, что

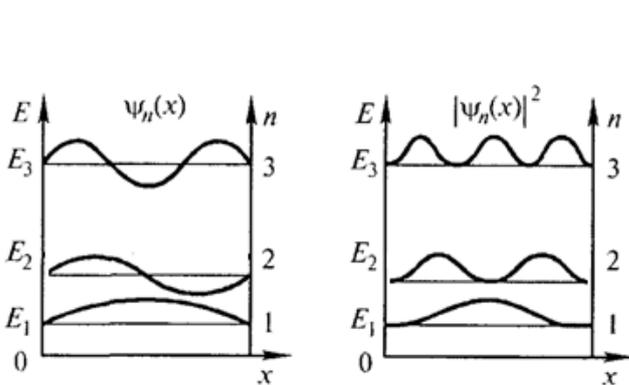
возможно при $kl = n\pi$, и $k = \frac{n\pi}{l}$. Вычислим энергию:

$$k^2 = \frac{n^2 \pi^2}{l^2}; \quad \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{n^2 \pi^2}{l^2}; \quad E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2 \quad (n=1,2,\dots). \quad (1.6.2)$$

Величина энергии оказалась "квантованной". Теперь вернемся к ψ -функции и вычислим константу B из условия нормировки: $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = 1$. Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx &= \int_0^l (-2iB \sin kx)(2iB \sin kx) dx = 4B^2 \int_0^l \sin^2 kx dx = B^2 \int_0^l \frac{1}{k} 2 \sin^2 kx d(2kx) = \\ &= \frac{B^2}{k} \int_0^l (1 - \cos 2kx) d(2kx) = \frac{2kB^2}{k} x \Big|_0^l - \frac{B^2}{k} \int_0^l \cos y dy = 2B^2 l = 1, \quad \hat{\imath} \delta \hat{\epsilon} \hat{o} \hat{a} \hat{a} \quad B = \frac{1}{\sqrt{2l}}. \end{aligned}$$

Окончательный вид решения можно записать следующим образом:



$\psi_n(x) = i \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi}{l} x$, а функция плотности вероятности равна $|\psi_n|^2 = \frac{2}{l} \sin^2 \frac{n\pi}{l} x$.

Рис.10. Стационарные состояния микрообъекта в «потенциальном ящике»

Изобразим полученное решение графически (рис.10). Большие квантовые числа приводят к тому, что функция плотности вероятности оказывается постоянной, что характерно для движения шарика между двумя упругими стенками (принцип соответствия).

§ 1.7. Квантовомеханические модели. Квантовый осциллятор

Будем называть осциллятором такую систему, которая движется под действием сил, пропорциональных смещению, или в поле квазиупругих потенциальных сил $U(x) = \frac{kx^2}{2}$. Если иметь дело с классическим осциллятором, то наблюдая (фотографируя) его в "случайные" моменты времени, можно вычислить функцию плотности вероятности его обнаружения в точке x в виде:

$$f(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{x_0^2 - x^2}}, \quad (1.7.1)$$

где x_0 – амплитудное отклонение. Эта функцию называют функцией Коши. Очевидно, что осциллятор чаще можно "встретить" вблизи амплитудного значения координаты, чем в центре. Теперь определим характер стационарного движения квантовомеханического осциллятора (КМО).

Запишем уравнение движения: $\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi = 0$. Обозначим

$\frac{2mE}{\hbar^2} = \beta$, $\frac{mk}{\hbar^2} = \alpha$ и произведем замену переменной в виде: $y = \sqrt{\alpha}x$. Тогда $\frac{dy}{dx} = \sqrt{\alpha}$; $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha \frac{d^2\psi}{dy^2}$ и уравнение Шредингера примет вид:

$$\alpha \frac{d^2\psi}{dy^2} + (\beta - \alpha y^2) \psi = 0, \text{ или } \frac{d^2\psi}{dy^2} + \left(\frac{\beta}{\alpha} - y^2 \right) \psi = 0 \quad (1.7.2)$$

Дифференциальные уравнения такого вида хорошо изучены в математике. Да и физически поддаются простому анализу. Сравните: $\psi'' + k^2\psi = 0$ (имеющее экспоненциальную функцию в качестве решения) и $\psi'' + k(y^2)\psi = 0$. Поэтому можно искать общее решение данного уравнения в

виде: $\psi(y) = f(y)e^{-\frac{y^2}{2}}$. Дифференцируя $\psi(y)$ дважды, имеем:

$$\frac{d\psi}{dy} = \frac{d}{dy} \left(f e^{-\frac{y^2}{2}} \right) = y f e^{-\frac{y^2}{2}} + \frac{df}{dy} e^{-\frac{y^2}{2}};$$

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \left(-y \frac{df}{dy} + f(-1 + y^2) + \frac{d^2f}{dy^2} - y \frac{df}{dy} \right) e^{-\frac{y^2}{2}} = \left(-2y \frac{df}{dy} - f + y^2 f + \frac{d^2f}{dy^2} \right) e^{-\frac{y^2}{2}}.$$

Подстановка полученного выражения в уравнение (1.7.2) дает:

$$y^2 f - 2y \frac{df}{dy} + \frac{d^2f}{dy^2} + (-f + f \left(\frac{\beta}{\alpha} - y^2 \right)) = 0, \text{ т.е.}$$

$$\frac{d^2f}{dy^2} - 2y \frac{df}{dy} + f \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1 \right) = 0 \quad (1.7.3)$$

Осталось найти вид функции $f(y)$. Так как любую функцию можно представить степенным рядом, то следует искать решение уравнения в виде

ряда: $f(y) = A_0 + A_1 y + A_2 y^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} A_n y^n$. Тогда имеем: $\frac{df}{dy} = \sum_{n=0}^{\infty} n A_n y^{n-1}$;

$$\frac{d^2f}{dy^2} = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) A_n y^{n-2}.$$

Если ввести $k = n - 2$, то $n = k + 2$ и суммирование начнется с $k = 0$.

Тогда $\frac{d^2f}{dy^2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) A_{k+2} y^k$, но так как k — это просто индекс

суммирования, то можно его обозначить по-прежнему, т.е.

$$\frac{d^2f}{dy^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) A_{n+2} y^n.$$

Уравнение (1.7.3) примет вид:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)A_{n+2}y^n - 2\sum_{n=0}^{\infty} nA_n y^n + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right) \sum_{n=0}^{\infty} A_n y^n = 0 \quad \text{или}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[(n+2)(n+1)A_{n+2} - 2nA_n + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right)A_n \right] y^n = 0, \quad \text{что возможно только тогда,}$$

когда выражение в квадратных скобках обращается в нуль при любом индексе суммирования. Тогда имеем: $(n+2)(n+1)A_{n+2} - 2nA_n + \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right)A_n = 0$,

$$\text{откуда} \quad A_{n+2} = \frac{2n - \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right)}{(n+2)(n+1)} A_n. \quad (1.7.4)$$

Полученная рекуррентная формула связывает все коэффициенты ряда. Достаточно задать A_0 и A_1 , как функция $f(y) = A_0 + A_1 y + A_2 y^2 + \dots$ будет определена и решение $\psi(y)$ оказывается найденным. Но при $y \rightarrow \infty$, $f(y) \rightarrow \infty$ быстрее, чем $\exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \rightarrow \infty$. Физическое требование конечности ($\psi(y) \rightarrow 0$ и $\psi'(y) \rightarrow 0$ при $y \rightarrow \infty$) можно выполнить при ограниченном числе членов в степенном ряду. Тогда $f_n(y) \rightarrow \infty$ медленнее, чем $\exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \rightarrow \infty$. Обрывая

ряд на первом члене, получим первое решение, на втором – второе и т.д. "Технически" это удастся сделать, если $A_n \neq 0$, а $A_{n+2} = 0$, как при n – четном, так и нечетном. Полученный полином и является частью искомого решения. Тогда $\psi_n = f_n(y)e^{-y^2/2}$. Из соотношения (2.4.7) при $A_{n+2} = 0$, а $A_n \neq 0$ имеем:

$$2n - \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right) = 0, \quad \text{откуда следует, что } \frac{\beta}{\alpha} = 2n + 1. \quad \text{Рекуррентная формула (1.7.4)}$$

позволяет вычислить и коэффициенты ряда с меньшими индексами. Действительно, коэффициенты A_n и A_{n-2} связаны следующим образом:

$$A_n = \frac{2(n-2) - \left(\frac{\beta}{\alpha} - 1\right)}{n(n-1)} A_{n-2}; \quad \text{в соответствии с (1.7.4), но } \frac{\beta}{\alpha} = 2n + 1, \quad \text{а тогда}$$

$$A_n = -\frac{4}{n(n-1)} A_{n-2}, \quad \text{откуда} \quad A_{n-2} = -\frac{n(n-1)}{2^2} A_n. \quad \text{Аналогично,}$$

$$A_{n-4} = -\frac{(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2 \cdot 2^2} A_{n-2} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2 \cdot 2^2} A_n.$$

Если положить $A_n = 2^n$, получим полиномы, именуемые полиномами Эрмита: $H_0 = 1$, $H_1 = 2y$, $H_2 = 4y^2 - 2$ и т.д.

Наконец, необходимо, чтобы выполнялось при каждом n условие нормировки волновой функции. Положим, например, $f_n = C_n H_n$, где C_n –

нормирующий множитель, а тогда для состояния $n=0$, $\psi_0(x) = C_0 H_0 e^{-\alpha x^2/2}$ имеем: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2 dx = 1$, $\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{N}_0^2 \hat{I}_0^2 \hat{a}^{-\alpha x} dx = 1$, но $H_0 = 1$, откуда следует:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{N}_0^2 \hat{a}^{-\alpha x} dx = 1, \text{ или после вычислений: } C_0 = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}} \text{ и } \Psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}} e^{-\alpha x^2/2}.$$

Аналогично рассуждая, имеем для любого n -го состояния: $C_n = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2} 2^n n!}}$.

Вид функции плотности вероятности аналитически и графически представлен на рис. 11 (а,б). При $n \rightarrow \infty$ ход “классической” кривой функции плотности вероятности соответствует $|\psi_n|^2$, как это и должно быть при предельном переходе от квантовых представлений к классическим (принцип соответствия).

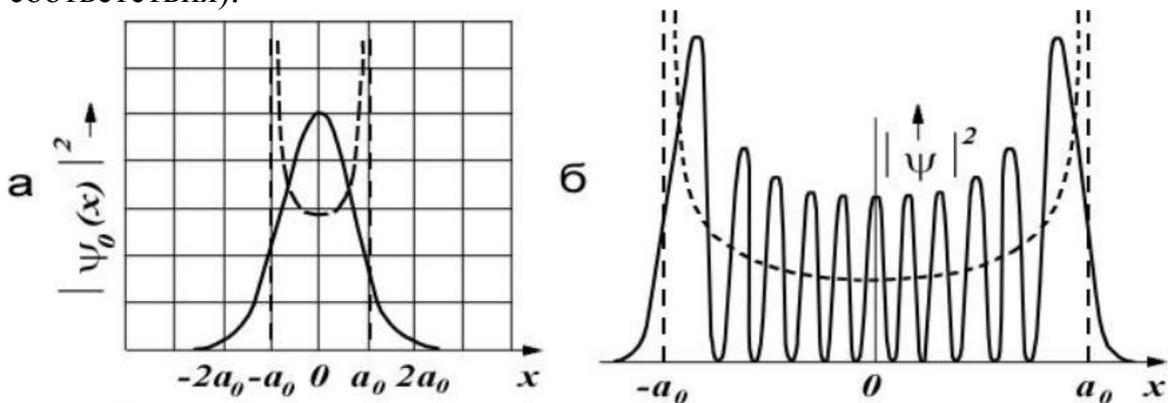


Рис. 11. Плотность вероятности нахождения КМО в различных состояниях

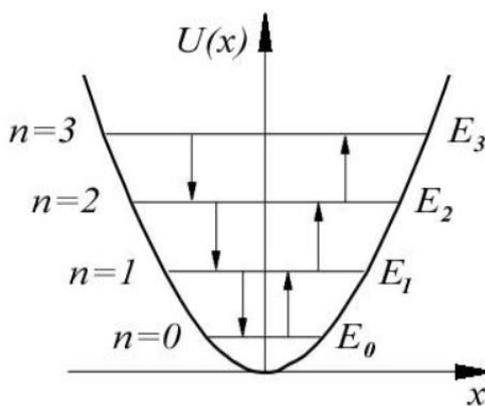


Рис. 12. Квантование энергии квантовомеханического осциллятора и после преобразований, получаем:

Вычислим энергию осциллятора в n -м состоянии. В рекуррентной формуле: $A_{n+2} = [2_n (\frac{\beta}{\alpha} - 1)] [(n+2)(n+1)]^{-1} A_n$ коэффициент A_{n+2} должен обращаться в ноль, поэтому $2n - \frac{\beta}{\alpha} + 1 = 0$, но $\alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{m\omega_0^2}{\hbar^2}} = \frac{m\omega_0}{\hbar}$.

После преобразований

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.7.5)$$

или, в частном, но очень важном случае, $E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$. Для энергии переходов между двумя соседними уровнями имеем: $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0 = h\nu$, что соответствует гипотезе Планка о квантовании энергии в спектре излучения черного тела: в стенках черного тела расположены атомные (квантовые) осцилляторы (см. рис. 12).

Выводы:

1. Состояния и энергия квантового осциллятора квантованы.
2. Вероятность обнаружения осциллятора за пределами амплитудного значения не равна нулю.
3. При больших квантовых числах поведение квантового осциллятора аналогично поведению классического.
4. Минимальная энергия осциллятора **не может быть равной нулю**.

Реальный квантовый осциллятор существует, например, в твердом теле (в стенках полости черного тела). Это либо молекулярные диполи, либо ионы в узлах кристаллической решетки. Молекулярные диполи обмениваются друг с другом фотонами $\varepsilon_\gamma = h\nu$, а ионы "передают" вдоль "узлового" ряда решетки "звуковые" кванты - фононы с энергией $E_\phi = \hbar\omega$. В первом случае обменное взаимодействие осуществляется реальными частицами электромагнитного поля, а во втором - "квазичастицами", которые самостоятельно, без среды существовать не могут. Во многих процессах поведение фононов и фотонов идентичны.

§ 1.8. Квантовомеханические модели. Атом водорода

Движение электрона в водородоподобном атоме происходит в центральном, сферически-симметричном поле кулоновских сил, поэтому для выяснения поведения электрона следует выбрать в центре ядра начало сферической системы координат. Тогда, исследуя стационарное движение микрообъекта, необходимо записать и решить стационарное уравнение Шредингера:

$$\Delta\Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (1.8.1)$$

Вид оператора Лапласа в этой системе координат записывается следующим образом:

$$\Delta = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right\}, \quad \text{а потенциальная}$$

энергия: $U(r) = -k \frac{Ze^2}{r}$. Уравнение Шредингера примет вид:

$$\frac{1}{r^2 \sin\theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right\} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - k \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0. \quad (1.8.2)$$

Для решения уравнения воспользуемся методом разделения переменных, предложенным Ш. Фурье. Решение ищется в виде произведения трех функций, каждая из которых зависит лишь от одной переменной, т.е. $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Q(\theta)\Phi(\varphi) = RQ\Phi$. Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (RQ\Phi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (RQ\Phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (RQ\Phi)}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) RQ\Phi = 0,$$

$$\frac{Q\Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right) + \frac{RQ}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) RQ\Phi = 0.$$

После умножения на $\frac{r^2 \sin^2 \theta}{RQ\Phi}$, имеем:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Q} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right) + \frac{RQ}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) r^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = 0$$

Перенося направо все члены, зависящие от переменной φ , получим:

$$f(r, \theta) = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}, \text{ что возможно, если обе части уравнения равны одной и}$$

той же постоянной, которую обозначим m_l^2 . Тогда для левой части имеем:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Q} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) r^2 \sin^2 \theta = m_l^2.$$

После деления на $\sin^2 \theta$ и разделения переменных, получим: $v(r) = w(\theta)$, что возможно, если $v(r) = w(\theta) = const$. Обозначая константу $l(l+1)$, окончательно имеем "триаду" уравнений:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) r^2 = l(l+1), \\ 2) \quad & \frac{1}{Q \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Q}{\partial \theta} \right) - \frac{m_l^2}{\sin \theta} = -l(l+1), \\ 3) \quad & \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -m_l^2 \end{aligned} \tag{1.8.3}$$

Третье уравнение выглядит наиболее просто и имеет решение: $\Phi = Ae^{\pm im_l \varphi}$, где φ – циклическая координата. Тогда однозначность решения требует, чтобы $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$, а поэтому $e^{\pm im_l 2\pi} = 1$ или $\cos 2\pi m_l \pm i \sin 2\pi m_l = 1$, откуда следует, что $\cos 2\pi m_l = 1$, что возможно, когда

m_l принимает целочисленные значения. Из условия нормировки легко вычислить величину A : $\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\psi = 1$, $\int_0^{2\pi} A^2 d\psi = 1$, $A^2 = \frac{1}{2\pi}$, $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Тогда $2n - \frac{\beta}{\alpha} + 1 = 0$, что позволяет сразу вычислить проекцию L_z вектора

момента импульса. Действительно, для оператора \hat{L}_z справедливо выражение: $\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi$, но $\hat{L}_z = i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ а тогда $-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = L_z \Psi$. Если $\Psi = RQ\Phi$,

то $-i\hbar RQ \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = L_z RQ\Phi$, а $-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = L_z \Phi$. Зная вид функции, получим:

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_l \varphi} \right) = \pm \hbar m_l \Phi, \text{ т. е. } \hat{L}_z \Phi = \pm m_l \hbar \Phi.$$

Собственные значения (измеряемая величина) проекции импульса равны $L_z = m_l \hbar$, где m_l может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, проекция момента импульса квантована и кратна постоянной Планка \hbar .

Из второго уравнения «триады» удастся рассчитать модуль вектора момента импульса: Если вместо $-m_l^2$ записать $\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$. (из третьего уравнения) и умножить обе части на $-\hbar^2 R\Phi$, то получим следующее равенство:

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial (RQ\Phi)}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 (RQ\Phi)}{\partial \varphi^2} \right) \right\} = l(l+1) \hbar^2 RQ\Phi. \quad (1.8.4)$$

Если обратится к «списку» операторов квантовой механики, то можно обнаружить, что слева стоит оператор момента импульса в квадрате, примененный к Ψ -функции, т.е. записано следующее равенство:

$$\hat{L}_\Psi^2 \Psi = l(l+1) \hbar^2 \Psi.$$

Это означает, что собственным значением квадрата модуля вектора момента является величина $L^2 = l(l+1)\hbar$. Проекция момента, как мы уже знаем, квантована, что возможно только тогда, когда и сама величина вектора L квантована, откуда следует, что l принимает дискретный ряд значений. Так как проекция вектора не больше модуля самого вектора, то $L_z \leq L, m_l \hbar \leq \sqrt{l(l+1)\hbar}$, д.а. $m_l \leq \sqrt{l(l+1)}$, что при больших l (когда $l \gg 1$) можно записать таким образом: $m_l \leq l$, то есть, m_l изменяется пределах от $-l$ до $+l$.

Теперь остановимся на решениях первого и второго уравнений. Сравним их вид с уравнением для квантовомеханического осциллятора.

Имея в виду, что оператор Лапласа равен $\Delta = \Delta_x + \Delta_y + \Delta_z$ в декартовой, а $\Delta = \Delta_r + \Delta_\theta + \Delta_\varphi$ – в сферической системе координат, первое уравнение примет вид: $\Delta_r R + f(r)R = 0$, второе уравнение также запишется в виде: $\Delta_\theta Q + f(\sin\theta)Q = 0$, а для осциллятора ранее имели: $\Delta_x \Psi + f(x)\Psi = 0$. Решение последнего уравнения определилось полиномом Эрмита, поэтому можно сразу сказать, что и первое, и второе уравнения имеют в качестве решений полиномы, и характеризуются квантованием. Для того, чтобы не повторять многократно один и тот же математический прием, не содержащий новых физических идей, выпишем лишь результаты решений. Для первого уравнения $R_{n,l} = f_n(r)e^{-\frac{r}{na}}$, где $a = \frac{\hbar^2}{kme^2}$ (радиус первой “боровской” орбиты), а $f_n(r)$ – полиномы Лагерра; $Q_{l,m_l} = f_{l,m_l}(\sin\theta, \cos\theta)$ характеризует полином Лежандра. Значение первых членов полиномов приводится в справочной литературе, поэтому нам остается лишь выписать хотя бы некоторые из них. Окончательно имеем: $\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} Q_{l,m_l} \phi_{m_l}$, т. е. состояние определяется тремя квантовыми числами: n, m_l, l или в порядке их важности n, l, m_l . Аналогично тому, как l ограничивает значение m_l , главное квантовое число n ограничивает l . Так как, то l изменяется в пределах от 0 до $l_{\max} = n - 1$.

Для решения конкретных задач нам понадобится следующая таблица.

Таблица 3

Состояние электрона в атоме водорода

n	l	m_l	Φ	Q	R	$\Psi = RQ\Phi$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi} a^{3/2}} e^{-r/a}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$
2	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2}$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi} a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6} a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi} a^{3/2}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a} \cos\theta$

В первое уравнение входит величина полной энергии. Вычислим ее для первого состояния, т. е. при $l = 0, n = n_r = 1, R_1 = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a}$, используя уравнение

Шредингера:
$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_1}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{ke^2}{r} \right) r^2 R_1 = l(l+1) R_1.$$

Найдем производную $\frac{2}{a^{3/2}}\left(-\frac{1}{a}\right)e^{-r/a}u\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_1}{\partial r}\right) = 2r\left(-\frac{2}{a^{3/2}}\right)e^{-r/a} + \frac{2r^2}{a^{7/2}}e^{-r/a}$

и подставим результат в первое уравнение:

$$2r\left(-\frac{2}{a^{3/2}}\right)e^{-r/a} + \frac{2r^2}{a^{7/2}}e^{-r/a} + \frac{2m}{\hbar^2}E_1r^2R_1 + \frac{2mke^2}{\hbar^2}rR_1 = 0.$$

Если ввести радиус первой “боровской” орбиты a в атоме водорода, то получим следующее:

$$-\frac{4r}{a^{3/2}} + \frac{2r^2}{a^{7/2}} + \frac{2mE_1}{\hbar^2}r^2\frac{2}{a^{3/2}} + \frac{4r}{a^{5/2}} = 0.$$

После преобразования имеем: $E_1 = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}$ или $E_1 = -\frac{m^2e^4}{8\varepsilon_0^2\hbar^2}$, что совпадает со

значением энергии в первом квантовом состоянии атома водорода в теории Бора. Аналогичное решение для состояния Ψ_{n00} позволяет записать:

$$E_n = -\frac{m^2e^4}{8\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}. \text{ Если } l \neq 0, \text{ то } n = n_r + l + 1 \text{ (без вывода). И так, все основные}$$

физические величины, характеризующие атом водорода, найдены:

$$E_n = -\frac{m^2e^4}{8\varepsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}; L = \sqrt{l(l+1)}\hbar; L_z = m_l\hbar. \quad (1.8.5)$$

Выясним характер движения электрона в состояниях Ψ_{100}, Ψ_{200} и Ψ_{210} . При этом имеет смысл говорить лишь о плотности вероятности его появления в той или иной точке пространства. По определению функции плотности вероятности можно записать $|\Psi|^2 = \frac{\partial p}{\partial V}$, где ∂p – вероятность обнаружения электрона в малом объеме ∂V . В сферической системе координат, считая полный объем атома объемом шара, т. е. $V = \frac{4}{3}\pi r^2$, имеем:

$$\partial V = 4\pi r^2 \partial r, \text{ а тогда } |\Psi|^2 = \frac{dP}{4\pi r^2 dr} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dP}{dr} = \frac{1}{4\pi r^2} f(r), \text{ где } f(r)$$

характеризует вероятность появления электрона в единичном интервале r – координаты. Эту функцию уже можно “изобразить” в пространстве:

$$f(r) = 4\pi r^2 |\Psi_{100}|^2 = \frac{4r^2}{a^3} e^{-\frac{2r}{a}}.$$

Экстремальные точки функции $f(r)$ найдем из условия $f'(r) = 0$:

$$\left(\frac{4r^2}{a^3} e^{-\frac{2r}{a}}\right)' = \frac{8r}{a^3} e^{-\frac{2r}{a}} - \frac{4r^2}{a^3} \frac{2}{a} e^{-\frac{2r}{a}} = \frac{8r}{a^3} \left(1 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{2r}{a}} = 0,$$

что возможно при $r_1 = 0(\min), r_2 = a(\max), r_3 = \infty(\min)$.

Для состояния Ψ_{100} график плотности вероятности $f(r)$ имеет вид, изображенный на рис. 13. Но вот состояние Ψ_{211} уже не удастся представить

так просто, поскольку появляется зависимость этой функции от угла θ :

$$|\Psi_{211}|^2 = \text{const } r^2 e^{-\frac{r}{a}} \sin^2 \theta.$$

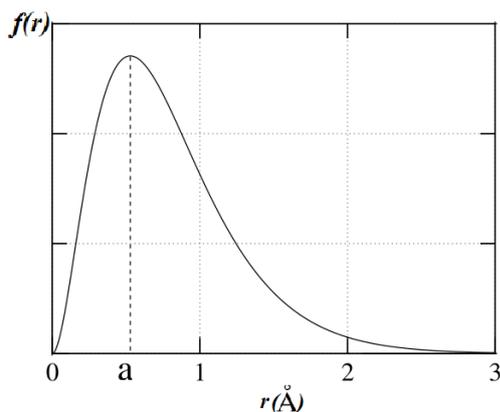


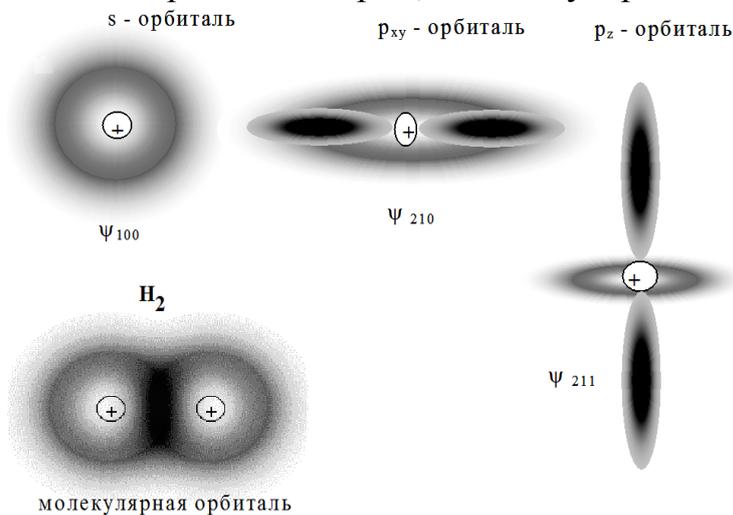
Рис. 13. График функции $f_{100}(r)$

Сферически симметричный слой плотности вероятности $f(r)$ "моделируется" функцией $\sin^2 \theta$, которая при $\theta = 0$ обращается в 0, а при $\theta = 90^\circ$ максимальна. То, что остается после умножения, имеет в сечении вид "гантели" (см. рис. 14). Конечно, плотность вероятности убывает до нуля лишь на бесконечности, но основная

"плотность" сосредоточена вблизи ядра. Для состояния

$|\Psi_{210}|^2 = \text{const} \cdot r^2 e^{-\frac{r}{a}} \cos^2 \theta$ имеем: ("гантель" расположена вдоль оси Oz , где угол $\theta = 0 \Rightarrow \cos^2 \theta = 1$.

Энергия электрона в рассмотренных состояниях атома Н (в отсутствии внешних полей) одинакова. Говорят в этом случае о "вырождении" энергии. Сопоставляя полученные сведения с теорией атома водорода (по Бору), необходимо сделать вывод о том, что на самом деле в различных состояниях не следует говорить об орбитах в движении электрона - это было запрещено уже соотношением неопределенностей. Можно оставить это понятие только как приближение к истине: орбита - это геометрическое место точек, вблизи которых электрон бывает наиболее часто. Движение электрона "хаотично" и может быть описано только в терминах теории вероятностей. Различные состояния электронной плотности представлены на рисунке. Кроме этого, показано образование химической (ковалентной) связи, которая осуществляется при наложении электронных плотностей отдельных атомных орбиталей, характеризуемых различными квантовыми числами. С точки зрения теории, молекулярная орбиталь является линейной

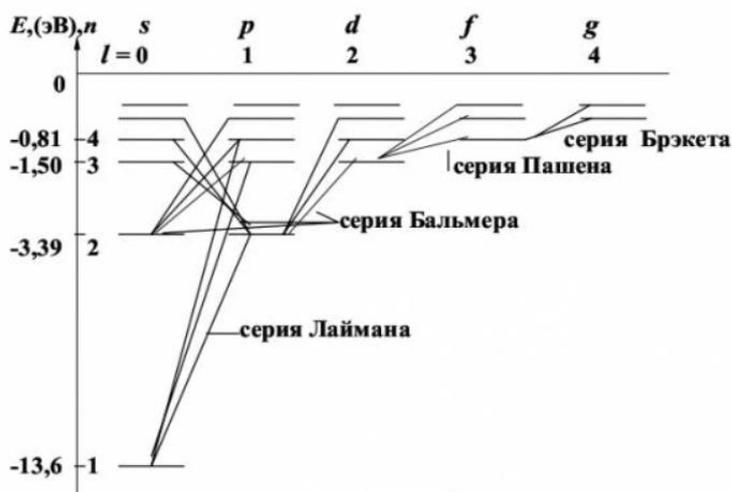


комбинацией атомных орбиталей.

Диаграмма энергетических уровней атома водорода с различными квантовыми числами, а так же спектральные серии в излучении представлены на следующем рисунке.

Рис.14. Распределение электронной

плотности в атоме Н и молекуле Н₂



При главном квантовом числе $n=1, 2, 3, \dots$ вводится символическое обозначение каждой «оболочки»: K, L, M, N, \dots . Обозначения состояний с различными орбитальными квантовыми числами l (орбиталями) понятны из диаграммы.

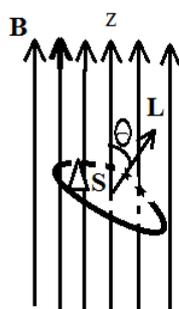
Рис. 15. Энергетические уровни в атоме водорода

Выводы:

1. Состояние электрона в атоме квантовано.
2. Энергия принимает дискретный ряд стационарных значений.
3. Движение электрона "хаотично", на наиболее часто он бывает на расстояниях, близких к "боровской орбите".
4. Введем плотность заряда ρ . Тогда $\int_{V_{at}} \rho dV = e$; и $e = e \int_{V_{at}} |\Psi|^2 dV$.

Плотность заряда и плотность вероятности связаны: $\rho = e|\Psi|^2$ (ρ – «электронная плотность»). Распределение электронной плотности в пространстве определяется состоянием атома или молекулы, то есть зависит от набора квантовых чисел.

§ 1.9. Модель многоэлектронного атома. Эффект Зеемана. Спин электрона



Сложные атомы отличаются от атома водорода, прежде всего тем, что кроме взаимодействия электрона с ядром появляется межэлектронное взаимодействие, а тогда $u(r) = u(r_1) + u(r_2) + \dots + u(r_z) + u(r_{12}) + \dots + u(r_{ij}) + \dots$, где r_{ij} – расстояние между электронами в атоме. Если взаимодействие между электронами было бы сильнее, чем у электронов с ядром, то атомная система не смогла бы существовать из-за отталкивания электронов.

Рис. 16. Атом в магнитном поле

Поэтому, пренебрегая величинами $u(r_{ij})$, можно ввести задачу к анализу движения электрона в эффективном поле ядра (заряд которого уменьшен на величину заряда электронов, не включая исходного, как правило, внешнего, наиболее удаленного от ядра).

В этом случае удастся решить уравнение Шредингера и получить приближенный ответ, аналогичный решению для одного электрона в водородоподобном атоме (ионе). Зная характер движения электрона в различных состояниях, можно рассчитать и то воздействие, которое окажет электрон на атомный "остов", т.е. узнать, как этот "остов" деформируется.

Повторяя решение многократно, в принципе, возможно проанализировать поведение электрона все с большей и большей точностью. Однако, начиная с какого-то момента эти поправки к энергии электрона станут соизмеримыми с энергией взаимодействия отдельных электронов и дальнейшая процедура расчета значительно усложняется, более сложными будут задачи о состоянии электронов в молекулах - многоядерных системах. Здесь мало помогает даже такое "одноэлектронное" приближение. Тем не менее, для качественного анализа можно считать электроны независимыми и сверять расчеты с экспериментальными исследованиями, открывая новые свойства атомов эмпирически.

Одной из важнейших проблем, не разрешенных классической физикой, оставалось объяснение магнитных свойств вещества, поэтому обсуждение поведения атомов в магнитном поле с соответствующей экспериментальной проверкой оказалось актуальным, полезным для различных технологий. Считая, что в некоторых состояниях электронная плотность атома имеет в среднем вид «кольца», можно анализировать взаимодействие атома с внешним полем, как взаимодействие кругового тока $I = \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{e}{T}$ (где T - период "обращения" электрона) с магнитным полем, характеризующимся вектором магнитной индукции \vec{B} (рис. 16).

Из электродинамики известна величина энергии взаимодействия кругового тока с внешним магнитным полем, поток вектора которого через площадку ΔS равен $\Delta\Phi$: $\Delta W = I\Delta\Phi = IB\Delta S \cos\theta$, но $I\Delta S$ есть величина магнитного момента кругового тока, а поэтому $\Delta W = P_m B \cos\theta$. Гиромагнитное отношение для кругового тока нам известно:

$$\frac{P_m}{L} = \frac{e}{2m}, \text{ а } L = \sqrt{l(l+1)}\hbar.$$

Тогда $\Delta W = P_m B \cos \theta = \frac{e\hbar}{2m} = \sqrt{l(l+1)} B \cos \theta$, но $\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$, поэтому

$$\Delta W = \frac{e\hbar}{2m} B m_l, \text{ или, обозначая } \frac{e\hbar}{2m} = \mu_A \text{ (магнетон Бора), имеем: } \Delta W = \mu_A B m_l$$

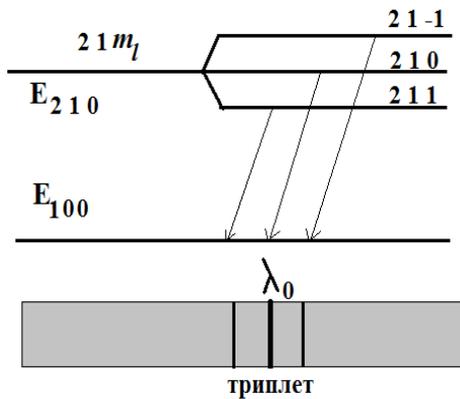


Рис. 17. «Расщепление» спектральных линий (эффект Зеемана)

Так как, например, при $l=1, m_l = -1, 0, +1$, к энергетическому уровню E_{nlm_l} добавляется (или вычитается) энергия ΔW и он "расщепится" на три подуровня (рис.17). В соответствующем спектре атома, помещенного в магнитное поле, должны появиться дополнительные "спектральные" линии. Этот эффект впервые наблюдал Зееман и поэтому носит название "нормального эффекта Зеемана". Кстати, становится ясным наименование квантового числа m_l , названного магнитным орбитальным квантовым числом, так как

именно оно характеризует энергию взаимодействия "орбитального" движения электрона в атоме с внешним магнитным полем. Без внешнего поля этот уровень трижды "вырожден", так как $\Delta W = 0$. Но в сложных атомах вырождение снимается и без внешнего поля, о причине которого легко догадаться, так как всегда имеются поля, создаваемые другими электронами.

Из факта взаимодействия атома с магнитным полем следует сразу несколько выводов. Если наблюдается взаимодействие электрона с внешними по отношению к нему полями, то энергетические уровни смещаются. Это приводит к тому, что в спектре сложного атома длины волн при переходах с уровней E_{n10} и E_{n00} оказываются различными. Дополнительное воздействие внутри атома на внешний (как правило) электрон оказывают остальные электроны. Справедливо и обратное утверждение: если в спектре наблюдается эффект "расщепления" линий ("тонкая структура" спектральных линий"), то это означает, что у электрона появилось какое-то дополнительное взаимодействие с внешними полями и дополнительно "движение", кроме орбитального.

По своему строению ближе всего к водородоподобным атомам относятся щелочные металлы, у которых внешний электрон "легко" отщепляется с образованием иона. Это означает, что один электрон у металла находится далеко от ядра, а поэтому весь атом можно представить как электрон плюс положительный остаток – "остов", имеющий заряд $q = e^+$. Этот внешний электрон занимает в атоме "энергетические ступеньки",

расположенные аналогично уровням в водородоподобном атоме. При "переходах" между уровнями атомы излучают в видимом (оптическом) диапазоне длин волн" а поэтому такой внешний электрон часто называют "оптическим". Уравнение Шредингера в этом случае по форме не отличается от его записи для водородоподобных атомов, однако потенциальная энергия взаимодействия валентного оптического электрона с остовом атома щелочного металла должна быть представлена в виде разложения на составляющие его взаимодействия с точечным зарядом, диполем, квадруполем и т.д., как это делается в электродинамике при расчетах полей сложно распределенных зарядов. Математически такой подход соответствует разложению функции $u(r)$ в ряд (1.9.1):

$$u(r) = -kq^2 \frac{1}{r} - kq^2 \frac{C_1}{r^2} - \dots \quad (1.9.1)$$

На больших расстояниях взаимодействие ослабевает, поэтому можно ограничиться двумя первыми слагаемыми в (1.9.1). Тогда: $u(r) = -kq^2 \frac{1}{r} - kq^2 \frac{C_1}{r^2} = u_k(r) + u'(r)$, где величина $u_k(r)$ - аналогична записи потенциальной энергии взаимодействия, в атоме водорода, а $U'(r)$ характеризует дополнительное взаимодействие электрона с атомным остовом щелочного металла.

При решении уравнения Шредингера методом Фурье изменится лишь запись "радиального" уравнения в системе (8.3), которое примет вид (1.9.2):

$$\frac{1}{R} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{kq^2}{r} + kq^2 \frac{C_1}{r^2} \right) r^2 = l(l+1) \quad (1.9.2)$$

Преобразуем это уравнение следующим образом:

$$\frac{1}{R} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + kq^2 \frac{1}{r} \right) r^2 = l(l+1) - kq^2 C_1, \quad \text{которое формально}$$

аналогично основному уравнению, если ввести обозначение $l'(l'+1) = l(l+1) - kq^2 C_1$. Считая величину, l' как и l положительной и решая квадратное уравнение относительно, l' имеем:

$$l'^2 + l' + kq^2 C_1 - l^2 - l = 0, \quad l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2 - 4kq^2 C_1} \text{ или}$$

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[(2l+1)^2 - 4\alpha \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{ããã } \alpha = kq^2 C_1.$$

Из разложения $(a+b)^n$ в биномиальный ряд, полагая $a = (2l+1)^2$ и $b = -4\alpha$, а также ограничиваясь первыми членами ряда, получим:

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \dots = (2l+1) - \frac{1}{2}(2l+1)^{-1}4\alpha. \text{ Тогда } l' = l - \frac{4\alpha}{l + \frac{1}{2}} = l + \delta(l).$$

Энергия n -ого состояния электрона щелочного металла запишется как $E_n = \frac{E_1}{n'^2}$, где $n' = n_r + l' + 1$. Тогда

$$E_n = \frac{E_1}{(n + l' + 1 + \delta(l))^2} = \frac{E_1}{(n + \delta)^2}, \quad (1.9.3)$$

если иметь в виду, что $n = n_r + l + 1$.

Поправка δ объясняет смещение спектральных линий соответствующих уровней щелочного металла по сравнению с атомом водорода.

При помещении атома щелочного металла во внешнее магнитное поле каждый подуровень расщепляется на мультиплеты в соответствии с эффектом Зеемана. Но кроме этого, в спектре щелочных металлов было замечено такое *двойное ("дублетное")* расщепление линий, которое не могло быть описано с помощью магнитного орбитального квантового числа, так как, во-первых, величина расщепления, т.е. расходимость линий в спектре была меньше, чем у триплетов и мультиплетов, а во-вторых, средней линии при этом не наблюдалось. Эти отличия позволяли предположить, что причина не кроется в "орбитальном" движении электрона, а может быть связана с дополнительным "собственным" движением, аналогичным (в планетарной модели) вращению планет вокруг собственной оси. Именно такую мысль впервые высказали Уленбек и Гаудсмит, назвав величину механического момента собственного движения спином ("спин" - веретено"). Также как все характеристики движения в атоме квантованы, эта величина должна быть квантована и, чтобы достичь согласия с экспериментом, добавочная энергия взаимодействия с магнитным полем должна всегда принимать всего два значения. Соответствующее квантовое число также принимает два значения в отличие от m_l , количество значений которых может быть только нечетным.

Сравним энергии: $\Delta W = \mu_A B m_l \hat{=} \Delta W_{\vec{m} \hat{a}} = \mu_A B m_s$, где величина m_s , принимающая эти 2 возможных значения по аналогии с m_l , была названа магнитным спиновым квантовым числом. Вдвое меньшая расходимость линий в спектре "подсказывает", что $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Если обозначить собственный механический момент электрона \vec{S} , а его проекцию на ось Oz как S_z , то по аналогии с орбитальным моментом \vec{L} , следует записать: если $L_z = m_l \hbar$, то

$$S_z = m_s \hbar, \quad (1.9.4)$$

если $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, то $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, где $s = \frac{1}{2}$ есть спиновое квантовое число.

Таким образом, электрон обладает не только массой и зарядом, но и собственным механическим моментом. Законы электродинамики и механики требуют, чтобы у заряженной частицы, обладающей механическим моментом, был магнитный момент. Для "орбитального" движения гиромагнитное отношение $\frac{P_m}{L} = \frac{e}{2m}$ позволяет записать что $P_m = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)}$,

а в случае "собственного" движения $\frac{\mu_s}{S} = \frac{e}{m}$, так как существуют эксперименты (опыты Эйнштейна - де Гааза и Барнета) с магнитными материалами, приводящие именно к данному результату. Тогда $\mu_s = \frac{e}{m} S$ или

$$\mu_s = \frac{e\hbar}{m} \sqrt{s(s+1)} = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{3}.$$

Проекция магнитного момента $P_{mz} = P_m \cos \theta$, а $\cos \theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$ и тогда

$$P_{mz} = \frac{e\hbar}{2m} m_l. \quad \text{Аналогично рассуждая, имеем: } \mu_{sz} = \frac{e\hbar}{m} \sqrt{s(s+1)} \cos \theta;$$

$$\cos \theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}. \quad \text{Окончательно получим: } \mu_{sz} = \frac{e\hbar}{m} m_s = \pm \frac{e\hbar}{2m} = \pm \mu_A. \quad \text{Если у}$$

свободного электрона ось совместить со спином, то его магнитной характеристикой явится величина магнетона Бора, которая равна:

$$\mu_A = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \frac{\text{А} \cdot \text{м}^2}{\text{О} \cdot \text{э}} \left[\frac{\text{А} \cdot \text{э} * \text{э}^2}{\text{А} \cdot \text{а}} \right].$$

Эта величина, конечно, мала, но учитывая количество электронов в веществе и ограниченные возможности в ориентации ("по полю или против поля") следует признать, что магнитные свойства многих веществ могут определяться в основном собственными магнитными моментами электронов.

Возникает необходимость прямой проверки наличия у электрона собственного магнитного и механического моментов. На том пути у экспериментатора возникает ряд трудностей. Первая трудность: как "приготовить" электроны; вторая - каким должно быть магнитное поле?;

третья - как "отделить" электроны с $\mu_{sz} = \mu_A \left(m_s = \frac{1}{2} \right)$ от электронов

$$\mu_{sz} = -\mu_A \left(m_s = -\frac{1}{2} \right), \text{ т.е. ориентированных по "полю" или "против поля"?$$

Допустим, что мы приготовили пучок электронов в электроннолучевой трубке и поместили этот пучок во внешнее магнитное поле. Тогда модельно, можно предсказать результат взаимодействия" рассматривая пучок

электронов как направленно движущиеся "магнитные стрелки" (механическая аналогия). В поле с индукцией \vec{B} эти стрелки ориентируются по двум направлениям.

Если поле \vec{B} однородно, то силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 , действующие на электроны, одинаковы по величине и направлены в различные стороны, компенсируя друг друга. На экране все электроны попадут в одну и ту же точку, т.е. разделения пучка не произойдет. Если же сделать поле неоднородным, то \vec{F}_1 и \vec{F}_2 станут различными и эта разница будет тем более значительной, чем крупнее размер "магнитной стрелки". Другими словами" размеры объекта должны быть соизмеримы с неоднородностям магнитного поля. Размеры электрона настолько малы, что практически не удастся провести задуманный эксперимент и необходимо в качестве "магнитной стрелки" избрать более крупную систему - атом. При этом состояние атома должно быть таким, чтобы его магнитные свойства определялись магнитным моментом только одного электрона. Может ли это быть достигнуто в многоэлектронной системе?

Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим атомы с точки зрения совокупности векторов-моментов как орбитальных, так и собственных. Рассмотрим понятие о "векторной модели" атома.

Уже в механике системы точек формулировалась теорема о том, что момент импульса системы равен сумме моментов импульса составляющих его частей (точек) Обозначая полный механический момент атома \vec{J}_a , мы должны, следовательно, записать:

$$\vec{J}_a = \vec{L}_a + \vec{S}, \quad (1.9.5)$$

где $\vec{L}_a = \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i$, $\vec{S}_a = \sum_{i=1}^Z \vec{S}_i$, а \vec{L}_a - суммарный механический момент орбитального движения электронов (Z - порядковый номер элемента); а \vec{S}_a - суммарный механический момент собственного движения тех же электронов. Отличие от механической системы заключится в том, что теперь каждая из этих величин квантована:

$$|\vec{J}_a| = \sqrt{J_a(J_a + 1)}\hbar; |\vec{L}_a| = \sqrt{L_a(L_a + 1)}\hbar; |\vec{S}_a| = \sqrt{S_a(S_a + 1)}\hbar, \quad (1.9.6)$$

где индекс "a" говорит о том, что мы имеем дело с атомом. Можно ввести и величину полного момента импульса по отношению к отдельному электрону. Тогда

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i, \text{ где } J_i = \sqrt{j_a(j_a + 1)}\hbar; L_i = \sqrt{l_a(l_a + 1)}\hbar; S_a = \sqrt{s_a(s_a + 1)}\hbar \quad (1.9.7)$$

где j - квантовое число полного момента электрона. В конечном счете, результат сложения зависит от положения всех \vec{L}_i и \vec{S}_i в пространстве, что определяется квантованием проекций или квантовыми числами m_l и m_s . Ясно, что вектор \vec{J}_a имеет смысл ориентировать относительно поля \vec{B} , но как быть с остальными векторами? И здесь важным оказывается факт взаимодействия.

Действительно, почему вектор момента \vec{J}_a ориентируется во внешнем поле? По-видимому, потому, что с ним связан магнитный момент \vec{P}_{ma} , и это приводит к ориентации и механического момента вместе с магнитным, т.е. атом также следует изобразить в виде "магнитной стрелки", только более крупной, чем электрон. А вот спиновый момент \vec{S}_i может ориентироваться и относительно \vec{J}_a и относительно \vec{L}_a и \vec{B} в зависимости от того, какое поле сильнее. В этом случае можно говорить, например, "спин - орбитальное взаимодействие". В эту схему начинают "включаться" электростатические взаимодействия.

Для атомов легких элементов наибольшее взаимодействие - это спин - орбитальное, а для тяжелых - существенно взаимодействие спинового и орбитального с полным моментом атома. Таким образом "формируется" состояние атома. Так, например, если символ состояния обозначается ${}^2D_{3/2}$, то это означает, что $L_a=1$, $S_a=\frac{1}{2}$ (число $2=S_a+1$ именуют кратностью состояния), $J_a=\frac{3}{2}$, так как $J_a=L_a+S_a$. Исторически эти обозначения называют символами термов. Буквами S, P, D, F и т.д. обозначают состояния соответственно для 0,1,2,3 и т.д. Такие же буквы характеризуют и отдельный электрон. Если орбитальное квантовое число $l=1,2,3,\dots$, то соответствующие буквы s, p, d, f обозначают эти состояния. Для электронов в состоянии с главным квантовым числом $n=1,2,3,4,\dots$ приняты обозначения латинскими заглавными буквами K, L, M, N, O, \dots В этом случае говорят, что электроны находятся на K -слое, L -слое, M -слое и т.д., а затем на $1s$ -оболочке, $2p$ -оболочке и т.п.

Рассмотрим поведение веществ во внешнем магнитном поле и магнитные свойства вещества.

1. Если $\vec{J}_a=0$, магнитный момент $\vec{P}_{ma}=0$, то вещество, состоящее из таких атомов "равнодушно" ко внешнему полю, т.е. оно является диамагнетиком. Правда, внешнее поле "деформирует" орбитальное движение электронов и "наводит", индуцирует в атоме дополнительные движения, на которые расходуется энергия внешнего поля. Поэтому диамагнитный эффект ослабления магнитного поля наблюдается для всех веществ. Если внешнее поле \vec{B} переменное во времени $\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \neq 0\right)$, то диамагнетизм можно описать качественно в рамках явлений электромагнитной индукции классической электродинамики. Возникают эффекты "выталкивания" диамагнетика из поля в моменты "включения" поля и "втягивания" в момент "выключения".

2. Если $\vec{J}_a \neq 0$, то во внешнем поле \vec{B} происходит ориентация \vec{P}_{ma} , и поля атомов складываются с внешним полем, усиливая его. Тепловое

движение "мешает" такой ориентации, поэтому, во-первых, результирующее поле пропорционально внешнему полю, а во-вторых, при отключении внешнего поля вещество "само размагничивается".

3. Наконец, для понимания "магнетизма" необходимо упомянуть о "спиновом" магнетизме или, точнее, о ферромагнетизме. Для ферромагнетиков \vec{J}_a , в основном обеспечивается спиновыми составляющими, которые в монокристаллических блоках ("доменах") ориентированы параллельно. Вещество ("магнитная руда"), составленное из доменов, может быть модельно представлено (рис.18). На рис.18а домены не ориентированы, а на рис.18(б)- ориентированы по внешнему полю.

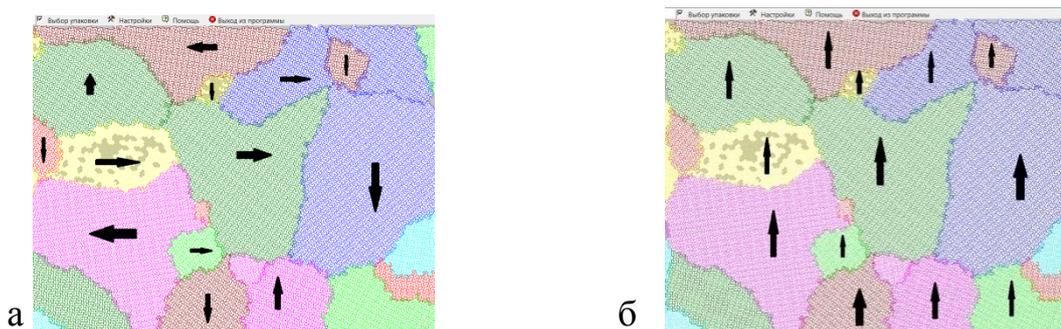


Рис. 18. Доменная структура ферромагнетиков.

В отсутствии внешнего поля отдельные домены могут иметь различные направления суммарного магнитного момента, входящих в него атомов. При наличии внешнего поля происходит резкий поворот магнитных моментов "по полю B_0 " ("скачки Баркгаузена"), что приводит к значительному усилению поля за счет магнитного поля доменов. Трение между доменами мешает их разориентации (при выключении поля) тепловым движением, поэтому для ферромагнетиков наблюдается явление остаточного магнетизма, что может быть использовано для практически; (радиотехника, электротехника, приборостроение, автоматика и т.п.).

Доказательством существования спина явились опыты Штерна и Герлаха. Для выявления существования спинового момента атомы могут быть представлены магнитными стрелками. Расчет, проведенный для атомов серебра, показал, что суммарный момент при учете всех электронов равен нулю, кроме внешнего электрона, у которого $s = 1/2$, а $l = 0$ (спин не скомпенсирован). Поэтому магнитные свойства атомов серебра полностью определяются только спином, (а значит собственным магнитным моментом внешнего электрона), если таковой действительно существует. При наличии спинового момента его вектор ориентирован либо по полю, либо против поля. Создав неоднородное магнитное поле, Штерн и Герлах обнаружили на экране две полосы осажденных атомов серебра, пропущенных через внешнее магнитное поле, доказав тем самым не только существование

магнитного момента у электронов, но и его квантованность с квантовым числом, принимающим два и только два возможных значения. Попытка трактовать образование спина как результат собственного механического вращения электрона тем не менее окончилась неудачей: чтобы магнитный момент электрона был равен магнетону Бора необходимо, чтобы скорость движения отдельных частей самого электрона была больше c – скорости света в вакууме.

§ 1.10. Периодическая система химических элементов. Принцип Паули

После открытия спина следует определить состояние электрона не тремя, а четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l , m_s включив в этот перечень и магнитное спиновое квантовое число.

И еще один экспериментальный факт необходимо каким-то образом ввести в основу построения квантовой механики. Опыт показывает, что объем, принадлежащий атому вещества тем больше, чем больше его порядковый номер (то есть, заряд ядра и количество электронов). Следовательно, электроны не могут все вместе находиться в одном и том же, даже самом устойчивом состоянии близко к ядру и они распределяются по состояниям. Правило, запрещающее двум (и более) электронам находиться в одном и том же состоянии атома, было открыто Паули и называется "*принципом запрета Паули*": в атомной системе нельзя обнаружить двух или несколько электронов в одном и том же квантовом состоянии.

Принцип Паули полностью не отвергает законов устойчивости системы, сформулированных еще в механике, и известных как принцип минимума потенциальной энергии, а лишь ограничивает их применение. С точки зрения расчета энергии атома минимальные ее значения соответствуют минимальным величинам квантовых чисел n и l . Поэтому распределение электронов по состояниям следует начинать. Так, на примере атома натрия будем иметь: Элемент Na, порядковый номер $Z=11$, число электронов $Z=11$.

Электронная "формула" атома Na может быть записана как $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, где верхняя цифра показывает количество электронов в данном состоянии. Часто (рис.19) в химии можно встретить и такое представление распределения электронов по ячейкам.

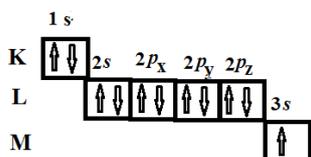


Рис. 19. Распределение электронов по состояниям-ячейкам.

	n	l	m_l	m_s	
K -я оболочка	1	0	0	1/2	$1s$ -я оболочка
	1	0	0	-1/2	
L -я оболочка	2	0	0	1/2	$2s$ -я оболочка
	2	0	0	-1/2	
	2	1	-1	1/2	
	2	1	-1	-1/2	
	2	1	0	1/2	
	2	1	0	-1/2	
L -я оболочка	3	0	0	1/2	$3s$ -я оболочка

На K -слое Na, располагаются 2 электрона, на L -слое 8 электронов, на M -слое 1 электрон. (Легко доказать, что на слое с главным квантовым числом n может находиться не более $2n^2$ электронов). У атома Li с порядковым номером $Z=3$ в таблице Менделеева электроны располагаются следующим образом: $1s^2 2s^1$. Легко видеть, что повторяемость свойств в системе элементов Менделеева связана с подобием "внешнего" строения атомов - именно внешние электроны наиболее легко вступают во взаимодействие с электронами других атомов, образуя химическую связь. Электроны, принадлежащие одной оболочке, располагаются на одном и том же среднем расстоянии от ядра, образуя электронные "слои".

Итак, электронная плотность в каждом состоянии с квантовым числом l называется "орбиталью"; так, например, при $l=0$, s -орбиталь; при $l=1$ p_x , p_y , p_z - орбитали и т.д. Орбитали отдельных электронов в атоме могут "объединяться с образованием атомных орбиталей (АО), что было показано ранее на примере молекулы водорода. Это возможно, если соответствующие электронные плотности "перекрываются". Аналогично, при перекрывании атомных орбиталей отдельных атомов может образоваться общая молекулярная орбиталь. Это обобществление электронов с образованием молекулярных орбиталей (МО) и приводит к так называемой ковалентной химической связи. Метод расчета молекулярных орбиталей называется МОЛКАО - молекулярная орбиталь (МО), как линейная комбинация (ЛК) атомных орбиталей (АО), что математически записывается так:

$$\Psi_{M_0} = a_1 \Psi_{A_1} + a_2 \Psi_{A_2}.$$

Так как Ψ_A -функции могут быть и вещественными, и комплексными,

$|\Psi_A|^2$ - может иметь как положительный, так и отрицательный знак, что

влияет на образование связей и на вид электронной плотности молекулярной орбитали.

Рассмотрим строение вещества на основе ковалентных связей. Понятие о зонной теории строения твердых тел

Органические молекулы, образующие основу жизни на Земле, содержат в качестве "обязательного" элемента - атом углерода. Знание структур молекул этого класса веществ может прояснить многие проблемы химии, медицины, сельского хозяйства, физиологии» ботаники и других наук.

Электронная формула углерода выглядит следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2$. При небольшом "возбуждении" электроны перестраиваются в состояние $1s^2 2s^1 2p^3$. По энергиям состояния 1 и 2 очень близки. Такая перегруппировка, тем не менее, резко изменяет "пространственные" характеристики электронной плотности атома. Возможны следующие варианты.

1) На L -слое электронные плотности четырех электронов (в s -состоянии и трех p -состояниях) образуют четыре sp^3 -атомные орбитали. Их равноправие приводит к тому, что в пространстве они образуют тетраэдрическое окружение ядра атома углерода "гибридными" sp^3 -орбиталями (рис. 20а).

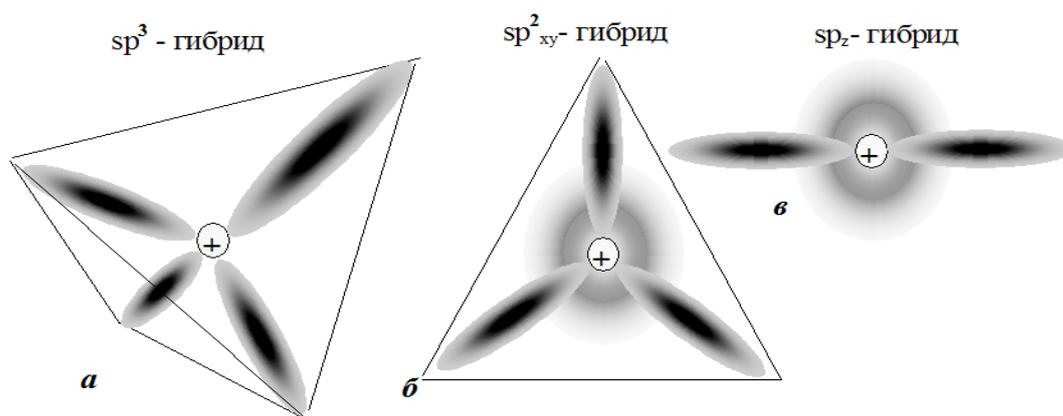


Рис. 20. Электронная плотность в атоме углерода

2) Возможно образование трех sp^2 (из s -, p_x -, p_y - электронов) атомных орбиталей, располагающихся также равноправно относительно друг друга. Очевидно, три sp^2 -гибрида расположатся под углом $\alpha = 120^\circ$ по отношению друг к другу. Тогда четвертый электрон займет оставшуюся p_z -орбиталь, идущую в направлении перпендикулярном к плоскости треугольника из sp^2 -гибридов (рис. 20б).

3) Если осуществляется перекрывание электронных плотностей s - и p_z -состояний, образуются две sp -орбитали (sp -гибридизация), а два других электрона останутся в своих "собственных" состояниях p_x и p_z . Поэтому угол между sp -гибридами составляет $\alpha = 180^\circ$ (рис.20в).

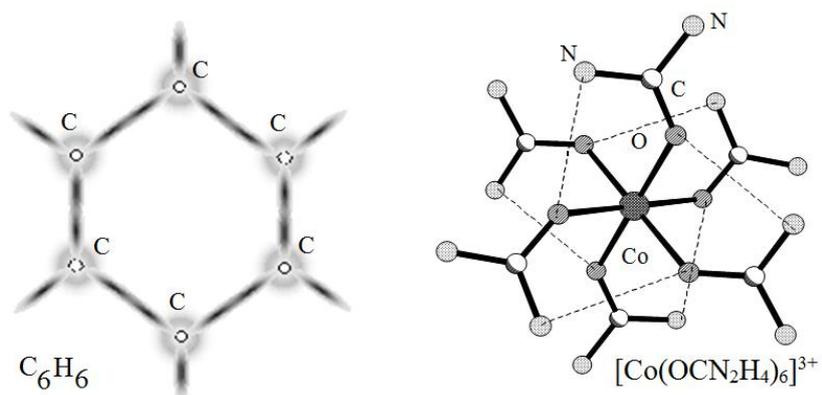


Рис. 21. Модель связей в молекулах органических и комплексных соединений

По такому же принципу образуются и молекулярные орбитали: обобществление электронов, обмен электронами между атомами и приводит к ковалентной связи, физики при этом говорят, что между атомами осуществляется "обменное" взаимодействие. На рисунках изображены молекула бензола C_6H_6 , образование которой теперь понятно без обсуждения и структура комплексного иона соединения кобальта с 6-ю молекулами карбамида. Окончательное решение вопроса о связи атомов определяется расчетом линейных комбинаций атомных Ψ -функций с учетом их знаков. Если в результате "перекрывания" волновые функции компенсируют друг друга "по знаку", то электронная плотность может оказаться равной нулю и связь не образуется.

Теперь рассмотрим, что происходит с "энергетической структурой атомов при их объединении в молекулы и в твердые тела. При сближении атомов появляется воздействие электрического и магнитного поля одного атома на состояние движения "внешних" электронов в другом атоме. Это действие, конечно» носит характер взаимодействия. Образуется единая система, в которой по принципу Паули уже нельзя обнаружить двух электронов в одинаковых состояниях. Энергетические уровни атомов "расщепляются", образуются новые состояния, как комбинация исходных состояний, и при этом взаимодействующие электроны, принадлежащие одинаковым оболочкам, объединяются, образуя целую полосу или "зону" близких по значению энергии уровней. Так (не в масштабе), для твердого тела, состоящего из атомов Na образуются зоны: на M -слое ($n=3$) образуется зона, состоящая из двух частей; первая - заполнена электронами (заштрихована), а вторая часть не заполнена. Ниже лежащие слои заполнены электронами полностью.

Не следует понимать слово "заполнены", как появление электронов в определенном месте пространства. Речь идет об энергетической зоне, а это пространство абстрактно. Видно также, что переход из "заполненной зоны" в свободную не нуждается в большой энергии перехода. Достаточно приложить к концам натриевой проволоки электрическое поле с разностью

потенциалов U , как начинается переход электронов в свободную зону, и вещество становится проводником электрического тока.

Другой результат получим, если в качестве образца примем кристалл алмаза. Энергетические зоны в алмазе не перекрываются (в состав алмаза входит углерод: $1s^2 2s^2 2p^2$), ближайшее «расстояние» между свободной и заполненной зонами на L -слое составляет величина $\Delta W = 6 \text{ эВ}$ ("энергетическая щель"). Энергии обычного электрического поля для перехода электронов в свободное "проводящее" состояние недостаточно. Но в кристаллическом кремнии ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^4$), несмотря на такое же строение решетки, как у алмаза, эта щель составляет величину $\Delta W = 6 \text{ эВ}$. При низких температурах средней энергии электронов $\bar{\varepsilon} = kT$ недостаточно для участия в электрическом токе, но при высоких температурах этот материал ведет себя как проводник. Таким образом зонная теория твердых тел объясняет существование проводников, диэлектриков и полупроводников. На сопротивление (и проводимость) проводников влияют "примесные атомы".

Каким же образом электроны проходят через запрещенную зону? Каким образом они становятся свободными в твердом теле? Действительно, обычно "высота барьера" удерживающих кулоновских сил бывает значительно больше, чем кинетическая энергия электронов. Аналогичные вопросы возникают при анализе явления α -распада радиоактивного ядра, где высота потенциального барьера также выше, чем энергия α -частицы. Ввиду важности этого вопроса рассмотрим его подробнее.

§ 1.11. Квантовомеханические модели. Туннельный эффект

Потенциальную кривую α -частицы и ядра, изображенную раньше преобразуем так, чтобы было удобнее вычислять, не меняя существа задачи ($U_{\max} > E_\alpha$). Находясь в ядре, α -частица «зажата стенками «ящика» $U(r)$.

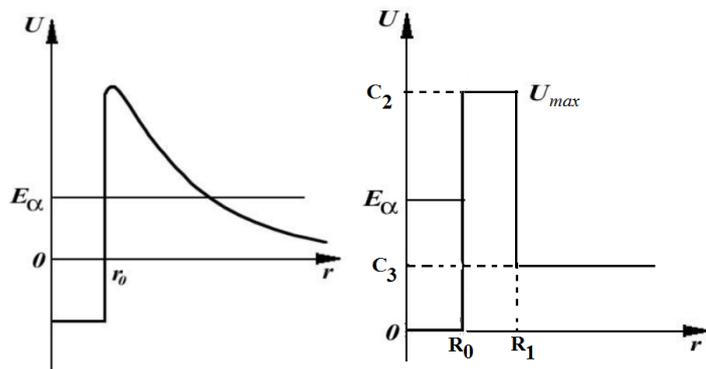


Рис. 22. Модель потенциальной ямы в ядре

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & \text{if } -\infty < r < 0, \\ C_1 = \text{const}, & \text{if } 0 < r < R_0, \\ C_2 = \text{const}, & \text{if } R_0 < r < R_1, \\ C_3 = \text{const}, & \text{if } r > R_1. \end{cases}$$

Задачу на стационарное движение α -частицы разбиваем на три части по областям, так как это изображено на рисунке. При решении этой задачи возможны два варианта: первый, когда полная энергия α -частицы $E > U_{\max} = C_2$, и второй, когда $E < U_{\max}$. В уравнении Шредингера для первого случая (кинетическая энергия $E - U = T > 0$) имеем:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} T \Psi = 0 \text{ или } \Psi'' + k^2 \Psi = 0.$$
 Решением уравнения является функция $\Psi = \Psi_0 e^{\pm ikx}$ (стационарная «волна»), где величина k фиксирует длину волны

де-Бройля для каждой области: $k_1 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} T_1} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \frac{P_1^2}{2m}} = \frac{P_1}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda_1}$; $k_3 = \frac{2\pi}{\lambda_3}$ и

при этом $\lambda_3 > \lambda_1$. Всюду, во всем пространстве существует вероятность обнаружения α -частицы, отличная от нуля (кроме, разумеется, бесконечно удаленных точек). Ядро не в состоянии «удержать» α -частицу, но на границах областей, а значит и на отрезках (OR_0) и (R_0R_1) оси возможно обратное движение («отраженные волны»).

Для области II (при $E < U_{\max}$) уравнение Шредингера $\Psi'' + k_2^2 \Psi = 0$, где $k_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_{\max})$, имеет решение в виде: $\Psi_2 = a_2 e^{ik_2 x} + b_2 e^{-ik_2 x}$. Так как теперь $E < U_{\max}$, а значит $k_2^2 < 0$, то подставив $k_2 = \sqrt{-\lambda} = i\sqrt{\lambda}$ в решение, получим: $\Psi_2 = a_2 e^{-\sqrt{\lambda} x} + b_2 e^{\sqrt{\lambda} x}$. При $x \rightarrow \infty$ второе слагаемое неограниченно возрастает и чтобы решение не было бесконечным, положим $b_2 = 0$. Тогда $\Psi_2 = a_2 e^{-\sqrt{\lambda} x}$, что графически изображено в области II экспоненциально убывающей кривой, «спад» которой зависит от разности $(U_{\max} - E)$. Очевидно, стабильные ядра характеризуются большим значением этой разности, что приводит к $|\Psi_2|^2 \rightarrow 0$ при возрастающих величинах x уже внутри потенциального барьера. Для радиоактивных элементов величина $U_{\max} - E$ невелика, поэтому плотность вероятности медленно убывает при $x \rightarrow R_1$. Вероятность обнаружения α -частицы вне ядра (за пределами барьера) в этом случае существенно велика.

Решение уравнения Шредингера для третьей области аналогично решению для первой, но с другим значением $k_3^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - C_3) > 0$. Теперь осталось только найти характеристику проницаемости барьера, его своеобразной «прозрачности и». Естественно предположить, что если входящая в область волна и выходящая из нее одинаковы, то прозрачность барьера стопроцентная, если же волна «затухает», то величина отношения волн, входящих к выходящим, и будет служить мерой проницаемости. Но, как мы уже говорили раньше, измеряемой характеристикой волны является квадрат ее модуля, а поэтому определим прозрачность барьера окончательно

в виде отношения: $D = \frac{|\Psi_2(R_1)|^2}{|\Psi_2(R_0)|^2}$. Вычисления (без учета отражений от стенок барьера) приводят к следующему результату:

$$D = \frac{|\Psi_2(R_1)|^2}{|\Psi_2(R_0)|^2} = \frac{a_2 e^{-2\sqrt{\lambda}R_1}}{a_2 e^{-2\sqrt{\lambda}R_0}} = e^{-2\sqrt{\lambda}(R_1-R_0)} = e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(C_2-E)}d}, \quad (1.11.1)$$

где $d=R_1-R_0$ ширина барьера.

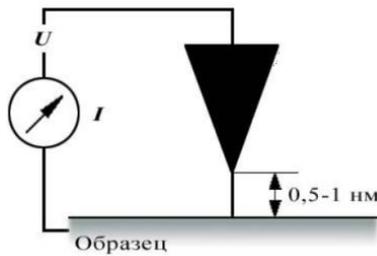


Рис. 23. Принцип работы туннельного микроскопа

Если форма барьера не прямоугольная, а характеризуется функцией $U(x)$, то величина прозрачности D может быть рассчитана интегрированием по малым «сечениям» ширины барьера. Окончательно имеем:

$$D = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{R_0}^{R_1} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx \right].$$

Туннельный эффект был изучен Г. Гамовым в 1928 году. В 1982 году Г.Биннигом и Х. Рёрером был создан сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), который открыл очень большие возможности научных и прикладных исследований в области наноструктурного анализа и явился первым техническим устройством, с помощью которого была осуществлена наглядная визуализация атомов и молекул (выше представлена принципиальная схема туннельного микроскопа).

Принцип работы СТМ заключается в следующем: к поверхности проводящего образца на характерное межатомное расстояние, составляющее доли нанометра, подводится очень тонкое металлическое острие (игла). При приложении между образцом и иглой разности потенциалов $U \sim 0,1 - 1 \text{ \AA}$ в цепи появляется ток, обусловленный туннелированием электронов через зазор между ними. Ток составляет величину около 10 нА.

В заключение раздела «Квантовая механика» рассмотрим задачу о происхождении спектральных линий, то есть выясним, каким образом квантовая механика позволяет получить результаты спектрального анализа.

Напомню, что линейчатые спектры атома водорода (по Бору) возникали при переходе атома из одного состояния в другое: получим этот же результат исходя только из основных положений квантовой механики.

Во-первых, существуют функции состояния электрона в атоме:

$$\Psi_m(x,t) = \Psi_m(x) e^{\frac{i}{\hbar} E_m t} \quad \text{и} \quad \Psi_n(x,t) = \Psi_n(x) e^{\frac{i}{\hbar} E_n t},$$

а *во-вторых*, существует состояние, определяемое как их суперпозиция:

$$\Psi(x,t) = a\Psi_m(x,t) + b\Psi_n(x,t).$$

Если среднее значение координаты электрона в сложном состоянии окажется зависящим от времени периодически, то это будет означать, что электрон излучает. В противном случае электрон излучать электромагнитную волну не должен. Найдем $\bar{x}(t)$.

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \Psi \Psi^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x [a \Psi_m + b \Psi_n] [a \Psi_m^* + b \Psi_n^*] dx = \\ &= a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi_m|^2 dx + b^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi_n|^2 dx + ab \int_{-\infty}^{+\infty} x \Psi_m \Psi_n^* dx + ba \int_{-\infty}^{+\infty} x \Psi_n \Psi_m^* dx.\end{aligned}$$

$|\Psi_m|^2 = \psi_m(x) \psi_m^*(x) = |\Psi_m(x)|^2$ не зависит от времени (т.е., находясь в m -состоянии электрон не излучает. Это же относится к стационарному состоянию $|\Psi_n|^2$, а величина $\bar{x} = ab \int_{-\infty}^{+\infty} x (\Psi_m \Psi_n^* + \Psi_n \Psi_m^*) dx$ от времени зависит.

Действительно, считая, что произведения $\Psi_n(x) \Psi_m^*(x)$ и $\Psi_n^*(x) \Psi_m(x)$ одинаковы, т. к. функции $\Psi_n(x)$ и $\Psi_n^*(x)$ равноправны, имеем:

$$\bar{x} \frac{\Delta y}{\Delta x}(t) = ab \int_{-\infty}^{+\infty} x \Psi_n^* \Psi_m \left[e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \right] dx = (ab 2 \cos \frac{E_m - E_n}{\hbar} t) \int_{-\infty}^{+\infty} x \Psi_n(x) \Psi_m^* dx.$$

(В расчетах использована формула: $e^{i\varphi} + e^{-i\varphi} = 2 \cos \varphi$). Значение самого интеграла от времени не зависит, поэтому окончательно можно написать:

$\bar{x}(t) = X \cos \frac{E_m - E_n}{\hbar} t$ и $\bar{x}(t) = x_0 \cos 2\pi \nu t$. Частота изменения среднего значения координат (частота «осцилляции») отсюда равна:

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h} \text{ или } h\nu = E_m - E_n, \quad (1.11.2)$$

что совпадает с теорией Бора.

1.12. Кластерная модель молекулярных наноструктур

Появление современных электронных микроскопов: туннельного (АТМ), а затем и атомно-силового (АСМ), который использует межмолекулярное взаимодействие для анализа структуры поверхностей материалов, позволило «заглянуть» в «наномир» белков, крупных макромолекул, наноструктур металлов, окислов, органических и комплексных соединений.

Наноструктуры представляют собой крупные молекулярные образования, состоящие из сотен и тысяч атомов или молекул. Размеры наноструктур составляют величину порядка 10^{-9} м (от единиц до нескольких сотен нанометров).

Сложность проектирования конкретных схем и их сборки на технологическом наноуровне связана с отсутствием сколько-нибудь полного банка структур не только реальных, но и модельных нанокластеров (за

исключением белков и нуклеиновых кислот, некоторых металлов, графена и углеродных нанотрубок, рис.24а).

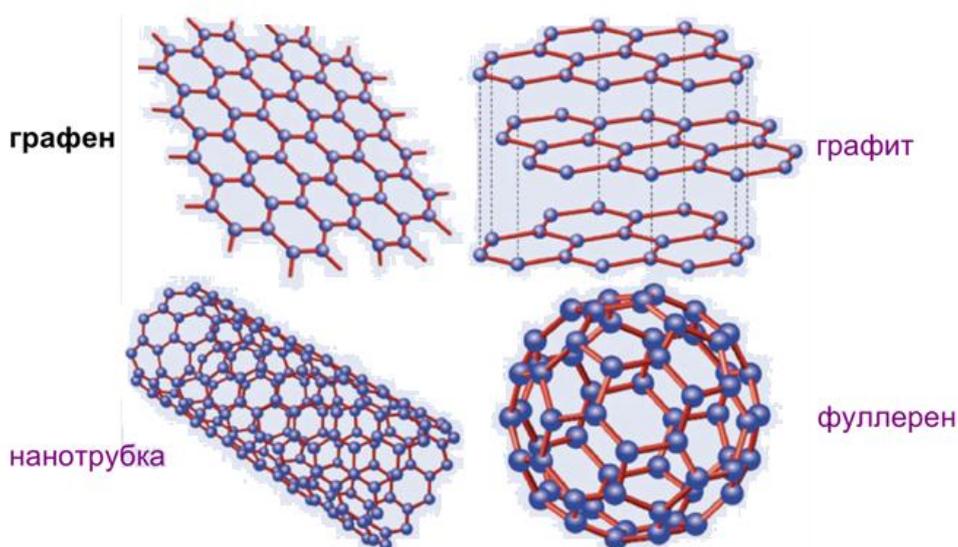


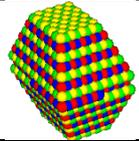
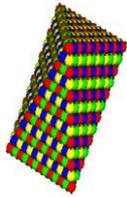
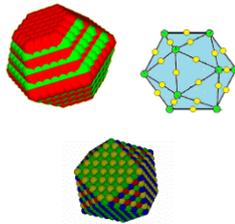
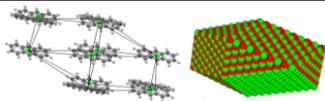
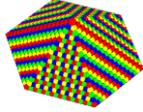
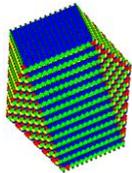
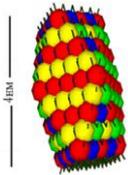
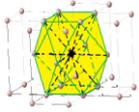
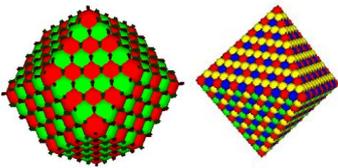
Рис. 24. (а) Наноуглеродные структуры

Результаты применения нами методики моделирования отдельных нанокластеров на основе информации базы данных рентгеновского структурного анализа (РСА) и процедуры кластеризации, подробно изложенной в §3.6, позволили рассчитать структуры отдельных нанокластеров, которые представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Нанокластеры, рассчитанные на основе информации баз данных РСА

№ пп	Химсостав (формульные единицы); пространственная группа симметрии	Кластерная геометрическая модель	Последовательность чисел заполнения k -й поверхности кластера «магические числа»	Дата публикации
1	Галлит (поваренная соль) 1. $(\text{NaCl})_2$ – димер, 2. (NaCl) – диполь, пр. гр. $Fm\bar{3}m$		Куб (гексаэдр) $6k^2+2$; Октаэдр $4k^2+2$ (РСА)	2009
3	Теллурид свинца PbTe , $(\text{PbTe})_2$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$		Куб (гексаэдр) $6k^2+2$, или кубооктаэдр $10k^2+2$ (РСА.ЭМ)	2013
4	1. Металлическая медь Cu , Ag и др. пр. гр. $Fm\bar{3}m$, 2. Магний Mg_2 пр. гр. $P6(3)mmc$		1. Кубооктаэдр $10k^2+2$. 2. Гексагональная призма $18k^2+2$ (РСА)	2014

(Продолжение таблицы 2)				
5	Сера молекулярная S_8 , пр.гр. $P2/c$		«Скошенная» дипирамида (РСА) $14k^2-2$	2011
6	Окись алюминия, пр. гр. $R\bar{3}c$		«Скрученная» тригональная призма (РСА) $4k^2+2$	2013
7	Цинк, магний, кадмий, окись цинка, пр.гр. $P6(3)mmc$;		Либо «скошенная» гексагональная дипирамида (РСА, ЭМ): 1,12,44,96,170, 264,...либо икосаэдр либо кубооктаэдр (масс-спектр Mg): $10k^2+2$.	2014
8	Антрацен, пр.гр. $P2_1/a$		Вытянутый кубооктаэдр: $10k^2+2$ (РСА)	2009
9	Декакарбамид нитрата кобальта, пр. гр. $P\bar{1}$		Искаженная гексагональная дипирамида $6k^2+2$ (РСА)	2009
10	Тетракарбамид нитрата кобальта, пр. гр. $P 2_1/c$		$4k^2+2$:6,38,102,.. $8k^2+2$:10,34,74,.. (РСА)	2009
11	Йод молекулярный I_2 , пр. гр. $Bmab$		Вытянутый кубооктаэдр $10k^2+2$ (РСА)	2014
12	Индий, пр.гр. $P4(2)nm$		Вытянутый кубооктаэдр $10k^2+2$ (РСА)	2014
13	Натрий, пр.гр. $Im\bar{3}m$		Ромбододекаэдр или октаэдр $12k^2+2$ (РСА)	2014

К сожалению, прямых экспериментальных доказательств существования нанокластеров, модели которых приведены в таблице 4, пока существует

мало. В качестве одного из примеров приведем фотографию реального эксперимента по веществу оксида цинка, полученную методами электронной микроскопии (рис.24б) и модельное изображение нанополикристалла (рис.24в), полученное по результатам компьютерного эксперимента в программе моделирования многоцентровой задачи зарождения кластеров.

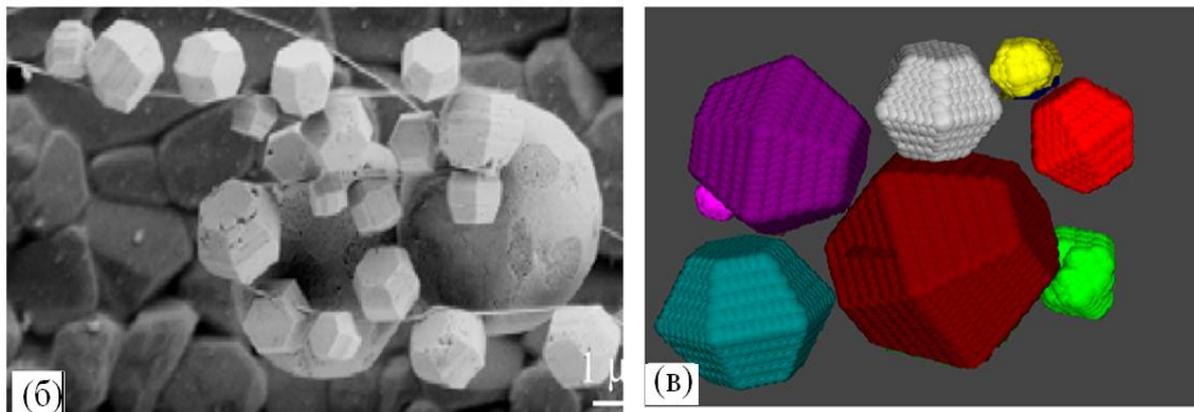


Рис. 24. (б) Нанокластеры оксида цинка (размерами около 500нм) в электронной микроскопии [Zhong Lin Wang // J. Phys. Condens. Matter. 2004, 16, R829-R858.] и (в) рассчитанные в программе моделирования многоцентровой задачи зарождения кластеров ZnO.

В международных банках структурных данных накоплено более полумиллиона кристаллических структур и ни одна из них не миновала стадии кристаллического «зародыша», который фактически является нанокластером. Каким образом из хаотического жидкого или газообразного состояния, происходит «сборка» многогранника роста, почему из сплавов углеродных материалов рождается алмаз в форме октаэдра, а из молекул поваренной соли вырастает кубик, детально не известно. Квантовомеханическое моделирование процесса роста кластеров из-за сложности расчетов пока не дает необходимого результата. Вопрос, задаваемый на научных конференциях еще в середине прошлого века вице-президентом Международного Союза кристаллографов, академиком Н.В. Беловым: «откуда 701-й атом «знает» куда он должен попасть, чтобы появилась кристаллическая решетка, и вырос красивый кристалл?», остается открытым. Очевидно, в природе, порядок и статистический хаос согласованы друг с другом. В системе, случайность (статистика) накладывается на связи, определяемые взаимодействием.

Часть II. КЛАССИЧЕСКИЕ И КВАНТОВЫЕ СТАТИСТИКИ

§ 2.1. Введение в статистическую физику. Термодинамические системы

Объектом исследования в статистической физике и термодинамике является термодинамическая система.

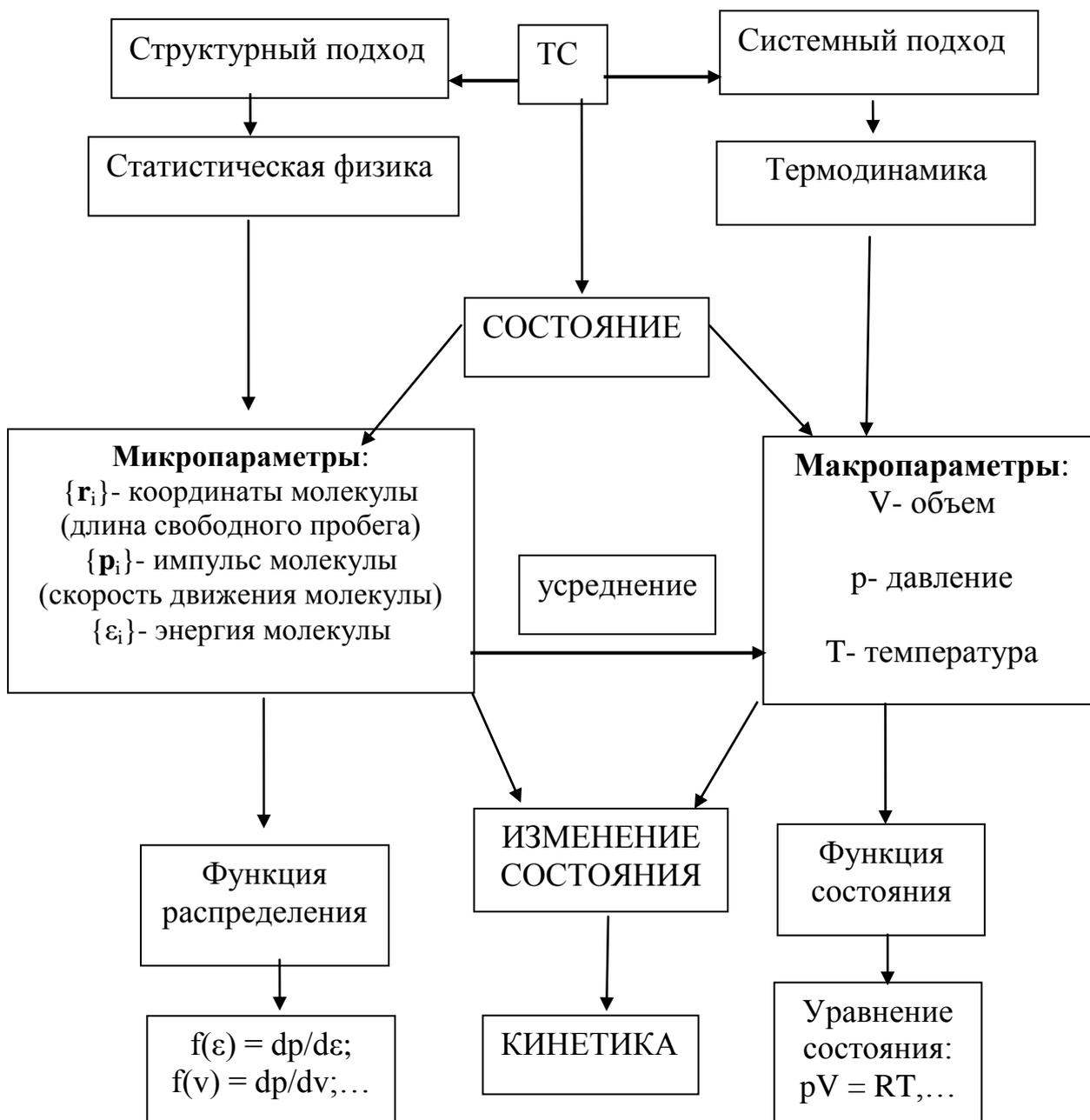
Определение. Термодинамической системой (ТС) будем называть такую физическую систему, которая состоит из большого числа частиц или характеризуется большим числом степеней свободы. Исторически сложились два основных подхода к исследованию термодинамических систем: первый, структурный, второй, системный или феноменологический. Эти подходы в настоящее время, привели к двум различным разделам физики. Первый называется «Статистическая физика» (иногда «Молекулярно-кинетическая теория», как частный случай), а второй – «Термодинамика». Основным понятием, характеризующим термодинамическую систему, является состояние.

Определение. Состоянием ТС будем называть минимальную совокупность параметров системы (переменных состояния), позволяющих прогнозировать ее поведение. Если известны переменные состояния в начале процесса, то, в принципе, возможно их знание в конце процесса, то есть, как в механике, «в начальный и конечный моменты времени». Тем не менее, квантовая механика внесла поправку в понимание переменных состояния: при статистическом подходе, из-за принципа неопределенности, параметры состояния удастся прогнозировать лишь с определенной вероятностью. Поэтому функция состояния системы имеет вид *функции распределения вероятностей*.

В термодинамике, изменение состояния называют процессом, а в статистике, изменение состояния влияет на характеристики распределения, в частности, на средние значения переменных состояния. Поэтому в термодинамике, функция состояния не носит вероятностного характера и определяется однозначно через переменные состояния. Связь между переменными состояния, выраженная в виде зависимости одной переменной через другие называют в термодинамике *уравнением состояния*. Если в качестве термодинамической системы выбрать газ, состоящий из N –большого числа молекул, то все основные понятия можно представить в виде системной таблицы 5.

Рассмотрим фазовое пространство термодинамической системы. Если использовать механический подход к термодинамической системе, то каждую молекулу можно считать материальной точкой и определить ее состояние через две независимые переменные состояния: проекции координат каждой точки и проекции импульса каждой точки, заданных в пространстве координат и импульсов. Так, например, для механической системы – классического одномерного осциллятора (маятника) – пространство состояния двумерно и его стационарное движение моделируется эллипсом, так как полная энергия есть величина постоянная

Два подхода к термодинамической системе



(стационарность) и позволяет однозначно записать связь между координатой (определяющей потенциальную энергию) и импульсом (определяющим кинетическую энергию) осциллятора в виде:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}, \text{ откуда следует уравнение эллипса:}$$

$$\frac{p_x^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2} = 1; \quad a = \sqrt{2mE}; \quad b = \sqrt{\frac{2E}{k}}.$$

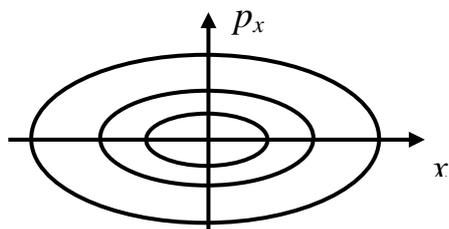


Рис.25. Фазовые траектории классического линейного осциллятора

При наличии трения изменяется величина полной энергии маятника и новое стационарное состояние фиксируется в точках, принадлежащих эллипсам с меньшими величинами полуосей (рис.25).

Кривые, изображенные на рис.25, называют фазовыми траекториями системы, а само пространство состояний называют фазовым пространством. Видно, что фазовые траектории стационарных состояний непрерывны и не пересекаются. Глядя на совокупность точек любой из фазовых траекторий невозможно определить: имеем мы дело с одним маятником, находящемся в различных точках-состояниях в разные моменты времени, либо речь идет о различных маятниках, каждый из которых находится в своем состоянии (в точке с определенными значениями координат и проекций импульса в определенный момент времени).

Теперь перейдем к термодинамической системе, состоящей из N числа частиц. Введем для ее описания **пространство состояний** или **фазовое пространство**, в котором количество переменных состояния равно $6N$ (три координаты каждой частицы и три проекции импульса). Таким образом, фазовое пространство ТС становится $6N$ – мерным. Точка (фазовая точка) в этом пространстве будет однозначно определять состояние системы в определенный момент времени. Переход системы из одного (начального) состояния в другое (конечное) будет называться **фазовой траекторией**. Фазовые траектории не пересекаются и их совокупность ведет себя как несжимаемая жидкость. Примем без доказательства, что фазовые точки неуничтожимы и тогда непрерывность фазовых траекторий позволяет выбрать в системе физически бесконечно малый объем, форма которого с течением времени может изменяться, а размеры этого фазового объема остаются неизменными. Последнее утверждение для классических систем, в основе которых лежит механическое движение, было доказано Лиувилем и носит название: «**теорема Лиувилля**», которую можно записать следующим образом: $dV_0 = dV_t$. Это означает, что элементарный **объем сохраняется**. Индексы 0 и t обозначают начальный и конечный моменты времени наблюдения системы. **Теорема Лиувилля позволяет** относиться к фазовым траекториям так же, как в механике к траекториям движения материальной точки и **использовать математические методы дифференциального и интегрального исчисления для прогнозирования поведения системы**.

При переходах от точки к точке в фазовом пространстве, каждой траектории можно, как и в примере с осциллятором, поставить в соответствие отдельную систему с такими же свойствами и тогда для любой измеряемой переменной состояния среднее значение переменной, вычисленное по времени для одной системы, должно совпадать со средним значением этой переменной, вычисленной по совокупности тождественных систем. В общем виде, обозначая любую переменную буквой F , можно кратко записать: $\langle F(\text{по времени}) \rangle = \langle F(\text{по пространству или по ансамблю (совокупности тождественных систем)}) \rangle$, где скобки $\langle \rangle$ обозначают процедуру усреднения. Это свойство системы является следствием ее эргодичности, то есть способности фазовых траекторий подходить сколь

удобно близко к любой точке фазового пространства. Равенство, выделенное жирно в тексте называют **эргодической гипотезой**, так как в общем виде для любых систем это утверждение не доказано.

При расчете средних значений переменных состояния системы выясняется, что состояние системы устойчиво, если средние значения долго не меняются с течением времени. Такие состояния называют равновесными. Поэтому **средние** значения переменных состояния характеризуют всю систему и определяют **«макросостояние системы»** в отличие от **мгновенных** значений переменных состояния, определяющих **микросостояние системы**. Мгновенные значения переменных (микропараметры), в свою очередь, могут быть заменены на совокупность тождественных систем, среднее значение переменных, вычисленное по этой совокупности, также должно определять макросостояние системы. Следовательно, каждому макросостоянию системы соответствует определенный набор микросостояний и такой же набор тождественных систем, который называют **статистическим ансамблем**.

Как мы говорили выше, отход от механики начинается тогда, когда невозможно точно определить значение переменных, поэтому для системы, состоящей из молекул (микрообъектов) следует воспользоваться понятием «хаоса», как такого состояния, для которого переменные становятся случайными величинами и точной траектории в фазовом пространстве не существует. В этом случае, система из начального состояния совершает несколько случайных шагов, пока не перейдет в конечное состояние. Говорят, что система «блуждает» в фазовом пространстве и переходы из одной точки пространства в другую характеризуются вероятностями. Марковым была доказана **теорема**, которую математически можно записать следующим образом: $\lim_{n \rightarrow \infty} p_{i \rightarrow j} = p_j$, где $p_{i \rightarrow j}$ характеризует вероятность перехода системы из i -го состояния в j -е состояние, p_j – вероятность j -го состояния, а n – число шагов за которое система совершает переход. Из теоремы следует, что при большом числе шагов вероятность перехода определяется только вероятностью конечного состояния и не связана с начальным состоянием. Соответственно, вероятность обратного перехода из j -го состояния в i -е состояние будет определяться только вероятностью i -го состояния. Если вероятность i -го состояния слишком мала, то обратный переход в реальном времени практически не совершается (не наблюдается). Появляется необратимость процессов, происходящих в термодинамической системе. Система «забывает» начальные условия, поэтому применять к ней подход классической механики, становится неправомерным.

Рассмотрим простой пример, подтверждающий отличительные свойства термодинамической системы от системы механической. При заполнении пустого сосуда газом, молекулы можно впустить через различные отверстия в сосуде, осуществляя таким образом, различия в начальных условиях (рис. 26). Конечное же состояние во всех случаях будет одно и то же, так как один моль газа равномерно заполнит весь сосуд, и далее

макропараметры его не будут меняться – газ придет в равновесное состояние. Очевидно, что это состояние является наиболее вероятным.

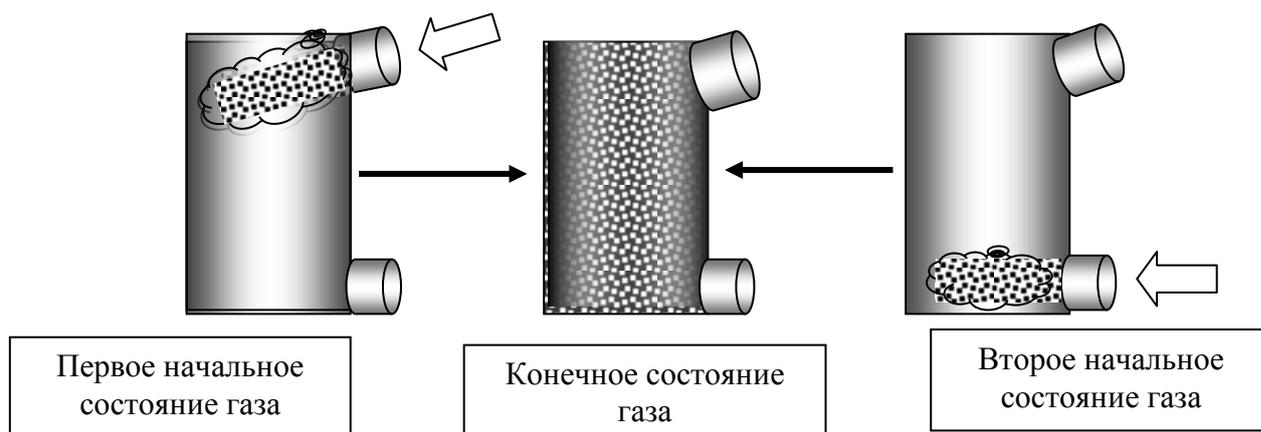


Рис. 26. Два различных варианта перехода газа из неравновесных состояний в равновесное состояние (в центре)

Таким образом, следствиями теоремы Маркова являются: первое – доказательство **необратимости** процессов в ТС и второе – **ограниченность** применения **классической механики** для описания ТС.

Если, какому-либо макросостоянию системы соответствует одно или небольшое число микросостояний, то система не будет долго в нем находиться при случайном блуждании, то есть это состояние будет характеризоваться малой вероятностью. Если же другому макросостоянию будет соответствовать огромное число микросостояний, то система будет находиться в нем долго, до тех пор, пока не побывает во всех этих микросостояниях. Отсюда можно сделать вывод, что равновесному состоянию, длящемуся очень долго, должно соответствовать огромное число микросостояний и, соответственно, наибольшая вероятность.

Для количественного описания состояния ТС введем два определения.

1. **Определение.** Набор микросостояний, соответствующих определенному макросостоянию, называют **статистическим ансамблем**.

2. **Определение.** Количество микросостояний или количество систем в статистическом ансамбле, соответствующих определенному макросостоянию, называют **термодинамической вероятностью** этого состояния. Будем обозначать термодинамическую вероятность следующим образом: W_T . От обычной вероятности $p \leq 1$, определенной в теории вероятностей, термодинамическая вероятность отличается тем, что она всегда не меньше единицы (в отличие от величины $W_T \geq 1$).

Так как для описания термодинамической системы требуется вероятностный подход, каждая переменная состояния системы становится случайной величиной, для которой закономерно **распределение** вероятностей. Среди всех возможных состояний ТС одно является наиболее вероятным – это равновесное состояние, поэтому для него можно использовать условие максимума: $W_T \rightarrow W_{T_{\max}}$, а следовательно, в равновесии

$$dW_T = 0. \quad (2.1.1)$$

Начнем анализ с классических распределений.

§ 2.2. Модель распределения молекул идеального газа по объему

Пусть большое количество молекул газа N , в рассмотренном выше примере (рис.26) в конечном состоянии распределился по объему. Если известна величина объема сосуда V , можно вычислить вероятность попадания n числа молекул из N в произвольно выбранный небольшой объем ω , находящийся внутри сосуда. Будем решать задачу при условии, что газ является идеальным и отсутствует сила тяжести, действующая на молекулы.

В этом случае все точки объема сосуда являются равноправными и объем $\omega \ll V$ можно выбрать в любом месте сосуда (рис.27). Так как движение молекул хаотично, количество молекул n является случайной величиной, для которой найдем распределение $P(n)$. Мысленно пронумеруем все молекулы и тогда вероятность попадания молекулы №1 в объем ω будет равна $p_{1,1}(\hat{\omega}) = \frac{\omega}{V}$; вероятность попадания двух первых по номеру молекул в объем ω (по теореме умножения вероятностей) будет равна $p_{1,1,1}(\hat{\omega}) = \left(\frac{\omega}{V}\right)^2$. Наконец, вероятность попадания от первой по номеру

молекулы до n -ой в объем ω окажется равной $p_{1,1,1,\dots,1,n}(\hat{\omega}) = \left(\frac{\omega}{V}\right)^n$.

Остальные молекулы газа не должны попасть в выбранный объем. Вероятность этого события по аналогии с предыдущими вариантами будет

равна $p_{(n+1), (n+2), \dots, N}(\hat{V - \omega}) = \left(\frac{V - \omega}{V}\right)^{N-n}$. Для того, чтобы **только** n

первых по номеру молекул попали в выбранный объем, должны выполняться два последних события совместно с вероятностью, равной произведению

вероятностей этих событий: $p(n) = \left(\frac{\omega}{V}\right)^n \cdot \left(\frac{V - \omega}{V}\right)^{N-n}$.

Для расчета вероятности попадания **любых** n молекул, а не только первых по номеру, в выбранный объем, необходимо сложить вероятность $p(n)$ столько раз, сколько существует вариантов выбора n молекул с неповторяющимися номерами из общего числа N . Из комбинаторики известно, что это количество определяется сочетаниями из N по n . Тогда окончательно будем иметь:

$$P(n) = C_N^n \left(\frac{\omega}{V}\right)^n \cdot \left(\frac{V - \omega}{V}\right)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\omega}{V}\right)^n \cdot \left(1 - \frac{\omega}{V}\right)^{N-n}$$

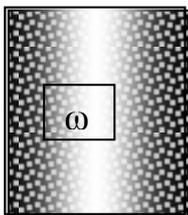


Рис. 27. Сосуд с газом

Для того чтобы вести расчет только через количество молекул, введем параметр

распределения m – как такое количество молекул, которое пропорционально выбранному объему ω . Тогда полному объему V будет соответствовать полное число частиц N и можно от отношения объемов перейти к отношению чисел молекул: $\frac{\omega}{V} = \frac{m}{N}$. Полученное выше распределение можно упростить, считая, что, во-первых, в пределе $N \rightarrow \infty$ и, во-вторых, справедлива формула приближенного вычисления Стирлинга для $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ (см. справочники по математике). Тогда получим для $P(n)$ следующее выражение:

$$P(n) = \frac{[(N-n)!] \cdot (N-n+1) \cdot \dots \cdot N}{n!(N-n)!} \frac{m^n}{N^n} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{-n} =$$

$$= \frac{N^n \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \left(1 - \frac{n-2}{N}\right) \cdot \dots \cdot 1}{n!} \frac{m^n}{N^n} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^N \left(1 - \frac{m}{N}\right)^{-n}.$$

Переходя к пределу при $N \rightarrow \infty$ и используя один из «замечательных пределов», в итоге получим:

$$P(n) = \frac{m^n}{n!} e^{-m}. \quad (2.2.1)$$

Формула (2.2.1) была впервые получена Пуассоном и называется **распределением Пуассона**.

Среднее значение числа молекул, попавших в выбранный объем, вычисляется по обычной формуле расчета среднего значения дискретной случайной величины и дает ответ: $\langle n \rangle = m$, то есть среднее значение совпадает с введенным параметром распределения Пуассона. Вероятность n – среднего, вычисленная по распределению (2.2.1), оказывается (в пределе при $N \rightarrow \infty$) близка к единице, то есть является самой большой вероятностью. Поэтому можно сделать вывод, что наиболее вероятно такое событие, для которого в любом объеме встретится среднее число молекул, пропорциональное выбранному объему. Из этого вытекает, что газ распределен по сосуду равномерно (молекулярный «хаос»). Следует понимать, что по теореме полной вероятности, вероятность равная единице может быть только для суммы всех событий, что в статистике определяет условие нормировки.

§ 2.3. Распределение молекул идеального газа по проекциям скоростей

Фазовое пространство координат и импульсов системы идеального газа можно представить разбитым на подпространства, одно из которых связано только с координатами, а другое, только с импульсами молекул.

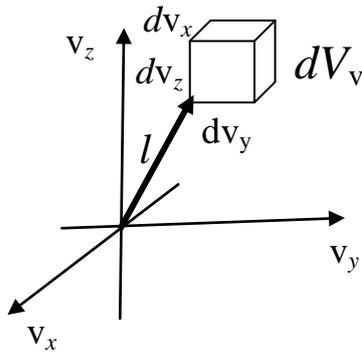


Рис.28. Элементарный объем в пространстве скоростей

Поставим задачу поиска распределения по импульсам, считая эту переменную состоянием случайной величиной. Будем далее рассматривать поведение отдельной молекулы, совершающей случайное «блуждание» в импульсном подпространстве. Это позволит перейти от $3N$ -мерного к 3-мерному подпространству одной молекулы. Наконец, считая все молекулы тождественными микрообъектами, можем далее перейти от подпространства импульсов к 3-мерному пространству

проекций скоростей (рис. 28). Для этого нужно просто ввести масштабный множитель для каждой проекции импульса: $v_x = p_x/m$; $v_y = p_y/m$; $v_z = p_z/m$. Если будет найдена вероятность обнаружения у произвольно выбранной молекулы определенных значений проекций скоростей, то в соответствии с частотным определением вероятности, полученная вероятность будет означать долю молекул газа с теми же значениями проекций скоростей, что и у отдельной молекулы. Таким образом, будет получено описание газа «в целом». Выберем в пространстве скоростей элементарный объем dV_v в окрестности точки, определяемой направлением l , образованный элементарными проекциями: dv_x, dv_y, dv_z . Тогда $dV_v = dv_x + dv_y + dv_z$, а величина скорости в выбранном направлении будет равна $v_l^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Появление у произвольно выбранной молекулы газа проекции скорости v_l есть событие сложное. Оно заключается в том, что она одновременно получила и проекцию скорости v_x , и проекцию скорости v_y , и проекцию скорости v_z . Тогда по теореме умножения вероятностей совместных событий можно записать: $dp(v_l) = dp(v_x)dp(v_y)dp(v_z)$. Вероятности dp малы потому, что размеры интервалов в которые они попадают являются также физически бесконечно малыми величинами dv .

Каждой величине проекции скорости соответствует однозначно только одна величина квадрата скорости (обратное неверно), а вероятности при этом остаются прежними. Действительно, если например, на гранях кубика в качестве случайной величины написать числа от 1 до 6, а затем перейти к квадратам этих величин, то значения случайных величин изменятся, а вероятности их появления, определяемые количеством граней, останутся прежними. Поэтому частоты встречаемости величины проекции скорости и ее квадрата одинаковы и можно записать равенство: $dp(v_l) = dp(v_l^2) = dp(v_x^2)dp(v_y^2)dp(v_z^2)$.

Выразим распределение вероятностей в виде функции плотности вероятности. Тогда запишем: $\frac{dp(v_l^2)}{dV_v} = \frac{dp(v_x^2)}{dv_x} \frac{dp(v_y^2)}{dv_y} \frac{dp(v_z^2)}{dv_z}$. Откуда следует:

$f(v_l^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) \cdot f(v_z^2)$. Единственная из элементарных функций, удовлетворяющая последнему равенству, является показательная функция. Выберем в качестве основания в показательной функции величину e – основание натуральных логарифмов. Тогда, в общем виде, распределения по проекциям скоростей могут быть представлены следующим образом:

$$\begin{aligned} f(v_x^2) = f(v_x) = \frac{dp(v_x)}{dv_x} = Ae^{-\alpha v_x^2}; \quad f(v_y) = \frac{dp(v_y)}{dv_y} = Ae^{-\alpha v_y^2}; \\ f(v_z) = \frac{dp(v_z)}{dv_z} = Ae^{-\alpha v_z^2}; \quad f(v_l) = \frac{dp(v_l)}{dV_v} = A^3 e^{-\alpha v_l^2}; \quad A > 0, \alpha > 0. \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

Функции в формулах (2.3.1) были впервые получены Максвеллом и называются **распределениями Максвелла** по проекциям скоростей. Так как все направления в газе равноправны, то нормирующие множители A выбраны по всем направлениям одинаковыми. Знак минус перед константой α в показателях функций поставлен потому, что для любой функции плотности распределения вероятностей должно выполняться **условие нормировки**:

$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$, а при положительном показателе в функции распределения интеграл не имеет конечного предела.

Первые три функции распределения (формулы 2.3.1) показывают: **с какой вероятностью у произвольно выбранной молекулы газа можно обнаружить величину соответствующей проекции скорости, попадающей в единичный интервал проекций скоростей.**

Последняя функция (2.3.1) показывает: **с какой вероятностью у произвольно выбранной молекулы газа можно обнаружить проекцию скорости на направление l , попадающую в единичный объем пространства скоростей.**

Для построения графиков функций (2.3.1) вычислим нормирующий множитель A из условия нормировки.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Ae^{-\alpha v_x^2} dv_x = 1, \text{ откуда следует } A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Тогда, функция распределения по проекциям в направлении l будет записана следующим образом: $f(v_l) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v_l^2}$ (2.3.2)

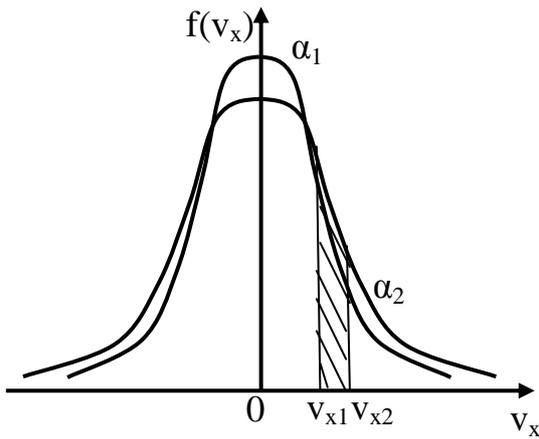


Рис.29. Графики распределений По проекциям скоростей молекул

в интервале от v_{x1} до v_{x2} (см. заштрихованную площадку на рис.29).

Исходя из геометрического смысла определенного интеграла, условие нормировки характеризует всю площадь под кривой функции плотности вероятности (рис.29), а также полную вероятность того, что у произвольно выбранной молекулы можно обнаружить все равно какую величину проекции скорости в интервале от $-\infty$ до $+\infty$ значений проекций скоростей.

По размерам площади можно оценивать вероятности того, что у произвольно выбранной молекулы газа величина проекции скорости окажется

§ 2.4. Распределение молекул идеального газа по величине скорости и по энергии

Как отмечалось выше, пространство скоростей изотропно, поэтому поиск распределения вероятностей по величине (модулю) скорости следует вести в сферически симметричном пространстве. Выберем в однородном

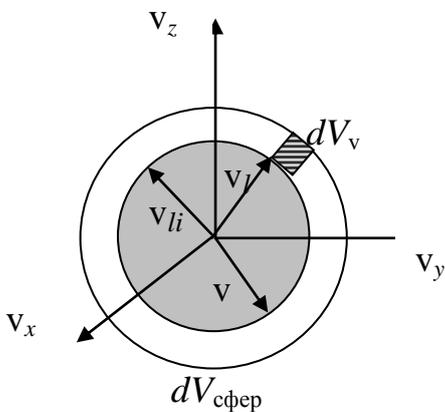


Рис.30. Шаровой слой сферического пространства скоростей

пространстве проекций скоростей произвольную точку и выделим все радиус-векторы скорости $\vec{v} = \vec{v}_l = \vec{v}_{li}$, идущие от выбранной точки по всем направлениям l_i . Концы векторов попадут вследствие изотропности на поверхность сферы. Изотропность пространства скоростей позволяет также записать, что плотность вероятности в точках пространства скоростей одинакова для всех точек, расположенных от выбранной точки на расстоянии $v = v_{li}$: $f(v) = f(v_{li}) = f(v_l)$.

Тогда
$$f(v_{li}) = \frac{dp(v_{li})}{dV_{\text{сфер}}} = f(v_l), \quad \text{где}$$

величина $dV_{\text{сфер}}$ определяет размер

элементарного объема шарового сферического слоя в пространстве скоростей (рис.30), который можно выразить через величину скорости:

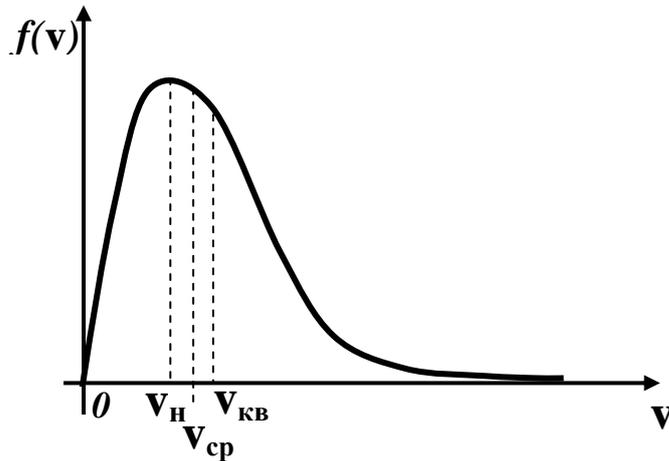
$$dV_{\text{сфер}} = 4\pi v^2 dv.$$

Определим плотность вероятности как вероятность обнаружения у произвольно выбранной молекулы величины скорости, попадающей в

единичный интервал скоростей: $f(v) = \frac{dp}{dv}$ и вычислим эту плотность, используя два последних равенства:

$$dp = f(v_i) dV_{\text{н\oд}} = f(v_i) 4\pi v^2 dv, \text{ откуда имеем:}$$

$$f(v) = \frac{dp}{dv} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\alpha v^2} \quad (2.4.1)$$



Функцию (1.4.1) называют **распределением Максвелла по величине скорости**. На рис. 29 показан график функции распределения по скоростям. Параметрами этого распределения, кроме константы α , являются скорости: наиболее вероятная - v_i , средняя - $v_{\text{н\oд}} = \langle v \rangle$ и среднеквадратичная - $v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Рис.29. Вид графика функции распределения по величине скорости

Получить величину наиболее вероятной скорости несложно, взяв производную от функции распределения и приравняв ее к нулю (условие максимума). Для вычисления двух других скоростей нужно воспользоваться расчетом среднего и среднеквадратичного значения случайной величины x из теории вероятностей:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx; \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx. \quad (2.4.2)$$

При расчете определенных интегралов вида (1.4.2) и решения задач используем справочные данные:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \begin{cases} (\text{и } \text{д\o e } n = 2k): & \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1) \sqrt{\pi}}{2^{k+1} \alpha^{k+\frac{1}{2}}}; \\ (\text{и } \text{д\o e } n = 2k+1): & \frac{k!}{2\alpha^{k+1}}. \end{cases} \quad (2.4.3)$$

Расчет наиболее вероятной и средних скоростей молекул газа дает следующие величины:

$$v_i = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \quad \langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}}; \quad v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2\alpha}} \quad (2.4.4)$$

Из определения температуры, как меры средней кинетической энергии молекул газа, легко выяснить физический смысл параметра α , используя последнее равенство в (2.4.4) и следствие основного уравнения МКТ:

$$\frac{3}{2}kT = \langle E_{\epsilon} \rangle = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \frac{3}{2\alpha}. \text{ Отсюда следует: } \alpha = \frac{m}{2kT}. \text{ Вид распределения}$$

Максвелла по скоростям будет выглядеть следующим образом:

$$f(v) = \frac{dp}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}; \quad f(v_l) = \frac{dp}{dV_0} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{mv_l^2}{2kT}}. \quad (2.4.5)$$

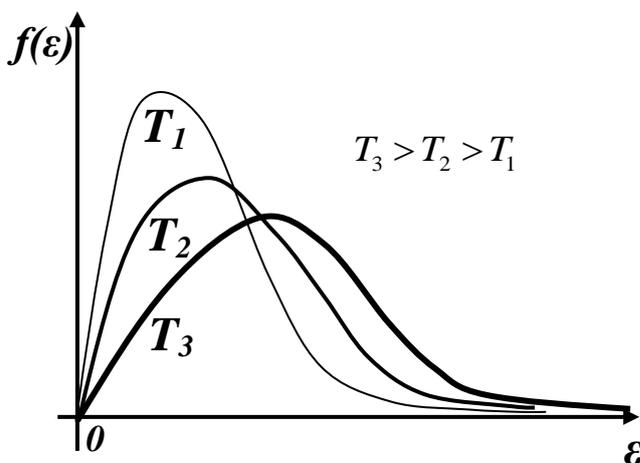
По отношению к газу «в целом» эта функция показывает, какова доля всех молекул газа обладает скоростями, попадающими в единичный интервал скоростей, то есть $f(v) = \frac{dN}{NdV}$.

Для того чтобы убедиться в правильности использования в статистике следствия из основного уравнения МКТ, получим вначале распределение по энергии молекул идеального газа $f(\epsilon) = \frac{dp}{d\epsilon}$, где $\epsilon = \frac{mv^2}{2}$ – энергия отдельной молекулы газа. Затем стандартной формулой (2.4.2) поиска среднего значения случайной величины, вычислим $\langle E_k \rangle$. Из распределения (2.4.5) и формулы для кинетической энергии отдельной молекулы следует:

$$\frac{dp}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}; \quad v = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}; \quad dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} d\epsilon. \text{ После подстановки}$$

величин v и dv в распределение по скоростям и простых преобразований получим распределение по энергиям:

$$f(\epsilon) = \frac{dp}{d\epsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (2.4.5)$$



Графики распределения по энергиям при различных температурах представлены на рис.30. Зная вид функции распределения можно вычислить среднюю энергию молекул идеального газа.

Рис. 30. Графики распределения по энергиям при различных температурах

Используя формулу расчета среднего значения (2.4.2), будем иметь:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \text{ После замены переменных } (\sqrt{\varepsilon} = y, d\varepsilon = 2y dy)$$

$$\text{получим } \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \int_0^{\infty} y^4 e^{-\frac{y^2}{kT}} dy = \frac{3}{2} kT.$$

В идеальном газе, находящемся в сосуде, каждая молекула имеет три поступательных степени свободы, т.е. $i = 3$, поэтому полученный результат можно записать следующим образом: $\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$, где i – число степеней свободы одной молекулы. Этот факт является следствием **теоремы о распределении энергии по степеням свободы**: *В состоянии термодинамического равновесия на одну степень свободы системы приходится энергия $kT/2$.*

§ 2.5. Классическая статистика. Распределение Максвелла-Больцмана

Пусть мы имеем систему, состоящую из большого числа N классических частиц, которые распределены по 6-мерному фазовому пространству. Каждая из них займет определенное место в пространстве состояний и газ «в целом» сконцентрируется вблизи средних значений переменных состояния в некотором фазовом объеме. Разобьем фазовое пространство на одинаковые по размерам ячейки и будем считать, что попадание нескольких частиц в любую ячейку приводит к их физической неразличимости по переменным состояния. Теперь каждому микросостоянию будет соответствовать одна ячейка, а макросостоянию – весь предоставленный системе объем из k ячеек. Макросостояние, определяемое средними величинами переменных состояния, не будет меняться до тех пор, пока частицы не выйдут за рамки объема, занятого системой. Микросостояния системы меняются только при перестановке частиц по k ячейкам. Перестановки частиц внутри каждой ячейки не меняют микросостояния, так как по переменным состояния они считаются неразличимыми.

При таком подходе, предложенном Больцманом и получившем название «метода ячеек Больцмана», легко подсчитать термодинамическую вероятность макросостояния системы. Если бы каждой частице соответствовала только одна ячейка, то количество микросостояний системы определялось бы всеми перестановками частиц $N!$. Но так как в одну ячейку может попасть несколько частиц, то общее число микросостояний уменьшается в $n_1!$ раз за счет неразличимости частиц в первой ячейке, в $n_1!$ раз за счет неразличимых перестановок частиц во второй ячейке и т.д. до $n_k!$ раз перестановок в k -ой ячейке. Поэтому, окончательно, термодинамическая вероятность, определяемая числом различных микросостояний, будет равна

$$W_T = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \quad (2.5.1)$$

Каждой ячейке n_i соответствует величина энергии ε_i , поэтому, зная распределение частиц по ячейкам, можно найти их распределение по состояниям с энергиями ε_i . Будем исследовать газ в состоянии равновесия, то есть при условии (2.1.1): $dW_T = 0$. Так как величина термодинамической вероятности всегда не меньше единицы, то можно перейти к логарифму этой вероятности, условие максимума которого будет совпадать с условием максимума самой величины W_T . Тогда имеем новое условие равновесия системы: $d(\ln W_T) = 0$. Используя его и формулу (2.5.1), получим:

$$d(\ln W_T) = d(\ln N!) - \sum_{i=1}^k d(\ln n_i!).$$

Будем считать, что количество частиц в любом микросостоянии велико и справедлива формула Стирлинга: $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$.

Тогда можно записать (при $N! = \text{const}$) следующее выражение:

$$\begin{aligned} d(\ln W_T) &= - \sum_{i=1}^k d(\ln n_i!) = - \sum_{i=1}^k d \left(\ln \left(\frac{n_i}{e} \right)^{n_i} \right) = - \sum_{i=1}^k d[n_i \ln n_i - n_i \ln e] = \\ &= - \sum_{i=1}^k [dn_i \cdot \ln n_i + n_i \frac{1}{n_i} dn_i - dn_i] = - \sum_{i=1}^k (\ln n_i) dn_i = 0, \\ d(\ln W_T) &= \sum_{i=1}^k (\ln n_i) dn_i = 0. \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

При равенстве нулю правой части знак минус перед суммой можно опустить. При поиске распределения, кроме условия равновесия $d(\ln W_T) = 0$ необходимо учесть также, что не меняется полное число частиц и полная энергия системы. Тогда $dN = 0$ и $dE = 0$. Для объединения всех трех условий в одном равенстве, воспользуемся **методом неопределенных множителей Лагранжа** и сложим три последних равенства:

$$d(\ln W_T) + \alpha dN + \beta dE = 0, \quad (2.5.3)$$

где α и β – неопределенные множители Лагранжа, подобранные таким образом, чтобы суммировались безразмерные величины. Так как

$$N = \sum_{i=1}^k n_i \quad \text{и} \quad E = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i, \quad \text{то} \quad dN = \sum_{i=1}^k dn_i = 0, \quad \text{а} \quad dE = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = 0.$$

Подстановка полученных равенств и результатов из (2.5.2) в (2.5.3) приводит к следующему уравнению:

$$\sum_{i=1}^k (\ln n_i) dn_i + \alpha \sum_{i=1}^k dn_i + \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = \sum_{i=1}^k [\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i] dn_i = 0,$$

которое представляет собой сумму ряда с коэффициентами, стоящими в квадратных скобках, и независимыми переменными dn_i . Как известно из математики, сумма такого ряда равна нулю тогда и только тогда, когда при

каждом независимом переменном dn_i коэффициент обращается в нуль. Поэтому можно записать: $\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$, откуда следует: $n_i = A e^{-\beta \varepsilon_i}$ – число частиц в ячейке с энергией ε_i , состоящей из потенциальной ε_i и кинетической энергии $\varepsilon_{\hat{e}}$. Каждая ячейка представляет собой элементарный объем фазового пространства, поэтому полученное равенство после деления слева и справа на $N \gg n_i$ будет характеризовать относительно малую долю частиц (или вероятность обнаружения частицы) с энергией ε_i , в единичном объеме фазового пространства:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{dn}{NdV_{\hat{o}}} = \frac{dp}{dV_{\hat{o}}} = A' e^{-\beta \varepsilon_i}, \text{ где } A' = \frac{A}{N}. \quad (2.5.4)$$

Каждая частица одновременно находится и в координатном (с вероятностью dp_1 в $dV_{\hat{e}i\hat{d}\hat{a}}$) и импульсном (с вероятностью dp_2 в $dV_{\hat{e}i\hat{i}}$) подпространствах, поэтому можно разбить полученное распределение на два независимых распределения по координатному и импульсному подпространствам:

$$\frac{dp}{dV_{\hat{o}}} = \frac{dp_1}{dV_{\hat{e}i\hat{d}\hat{a}}} \frac{dp_2}{dV_{\hat{e}i\hat{i}}} = A_1 e^{-\beta \varepsilon_i} A_2 e^{-\beta \varepsilon_k}, \text{ где } A' = A_1 A_2, \varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_{\hat{e}}. \quad (2.5.5)$$

Выделим вначале ту часть распределения, которая связана с кинетической энергией и характеризует вероятность обнаружения у произвольно выбранной частицы кинетической энергии, попадающей в единичный объем пространства импульсов (скоростей). Сравним его с распределением Максвелла (правая формула в (2.4.5)).

$$\frac{dp}{dV_{\hat{e}i\hat{i}}} = A e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}; \quad \frac{dp}{dV_v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.5.6)$$

Из сравнения видно, что $\beta = \frac{1}{kT}$, так как вид функций одинаков с точностью до нормирующего множителя.

Теперь рассмотрим первое распределение из (2.5.5) и учтем, что элементарный объем фазового координатного подпространства – это, по сути, элементарный объем обычного трехмерного пространства, выделенный из полного объема V , предоставленного частицам системы. Так как величина константы β в распределениях по координатному и импульсному пространству одна и та же, запишем первую функцию распределения следующим образом:

$$\frac{dp}{dV_{\hat{e}i\hat{d}\hat{a}}} = \frac{dp}{dV} = \frac{dn}{NdV} = A_2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad \hat{e}i\hat{d}\hat{a} \hat{a} \frac{dn}{dV} = N A_2 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2.5.7)$$

Переходя в формуле (2.5.7) к концентрации частиц $n_0(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{dV}$, будем иметь:

$$n_0(\varepsilon_i) = n_0(0)e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad n_0(0) = NA_2. \quad (2.5.8)$$

Функции (2.5.7) и (2.5.8) представляют собой распределения, которые называют **распределениями Больцмана**. Функцию в (2.5.4) называют **распределением или статистикой Максвелла-Больцмана**.

Рассмотрим два примера использования распределения Больцмана для решения конкретных физических задач.

1. Применим распределение Больцмана (2.5.8) к атмосфере Земли.

В этом случае $\varepsilon_i = mgh$, где m – масса отдельной молекулы, g – ускорение свободного падения и h – высота слоя воздуха, отсчитываемая от поверхности Земли (на уровне моря, при $h=0$). Переходя от концентрации молекул к давлению ($p = n_0kT$), после умножения в формуле (2.5.8) слева и справа на kT , получим формулу закона Торичелли для давления в атмосфере на высоте h :

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$

Таким образом, распределение Больцмана, в частном случае, привело к известному, экспериментально проверенному закону.

2. Используя распределение Больцмана можно обосновать гипотезу Эйнштейна о существовании индуцированного излучения атомов.

Возникновение квантовой механики, как известно из истории физики, связано с изучением спектра излучения черного тела, состоящего из атомных осцилляторов, расположенных в стенках черного тела и фотонов, находящихся внутри объема в состоянии теплового равновесия. Потери энергии на излучение компенсируются внешним источником. Можно считать систему замкнутой, если энергию в процессе излучения и работу внешнего источника считать малыми по сравнению с полной энергией системы. Тем не менее, интенсивность излучения $I(\nu)$, то есть среднее количество вылетающих фотонов за единицу времени, пропорциональна их количеству в системе.

Планком была получена формула распределения средней энергии по спектру равновесного излучения черного тела, в основе которой лежит функция $\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$. Так как $\langle E \rangle \sim I(\nu)h\nu$, то $I(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$. (2.5.9)

Выделим в системе такие стационарные состояния атомов, на которых происходит излучение. Поглощение и излучение фотонов в среде атомами при непрерывном излучении ($T = const$) должно подчиняться принципу детального динамического равновесия: **вероятности переходов атомов из невозбужденного в возбужденное состояния и обратно должны быть равными**. $W_{I \rightarrow II} = W_{II \rightarrow I}$.

Этот же принцип работает при равновесии в замкнутой системе «пар-жидкость» (в состоянии насыщения): количество переходов и вероятность

перехода отдельных молекул из пара в жидкость и обратно за реальное время одинаковы.

Вероятность перехода из первого (невозбужденного) состояния во второе (возбужденное) состояние пропорциональна числу атомов в стенках черного тела, находящихся в невозбужденном состоянии и количеству фотонов в полости, способных перевести атомы в возбужденное состояние. Считалось, что обратный переход происходит спонтанно, не нуждается в фотонах и поэтому вероятность этого перехода пропорциональна только количеству атомов в возбужденном состоянии. Можно записать условие равновесия:

$$I(\nu)N_I = N_{II}, \quad (2.5.10)$$

откуда имеем: $I(\nu) = \frac{N_{II}}{N_I}$. Используя формулу распределения Больцмана

$$(2.5.8), \text{ получим: } \frac{N_{II}}{N_I} = \frac{N_0 e^{-\frac{E_{II}}{kT}}}{N_0 e^{-\frac{E_I}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{E_{II}-E_I}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}} = I(\nu). \text{ Видим, что полученный}$$

результат не соответствует формуле Планка (2.5.9), а следовательно, и экспериментальным данным.

Используем формулу Планка для того, чтобы из нее получить условие равновесия в системе. Заменяем по формуле Больцмана величину $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ на отношение $\frac{N_I}{N_{II}}$ и подставим в (2.5.9):

$$I(\nu) = \frac{1}{\frac{N_I}{N_{II}} - 1} \Rightarrow I(\nu)(N_I - N_{II}) = N_{II} \Rightarrow I(\nu)N_I = N_{II} + I(\nu)N_{II}.$$

Полученный результат возвращает к условию равновесия в системе: левая часть равенства определяет переход из невозбужденного состояния в возбужденное, а правая часть – обратный переход. При этом, в правой части появилось дополнительное слагаемое (сравните с (2.5.10)), которое показывает, что при переходе из возбужденного состояния в невозбужденное возможен не только спонтанный переход, но и вынужденный переход под действием фотонов. Этот переход и был назван Эйнштейном «индуцированным».

Начиная со следующей лекции, рассмотрим статистики квантовых частиц.

§ 2.6. Квантовая статистика фермионов. Распределение Ферми-Дирака

В отличие от классических частиц для микрообъектов выполняется принцип тождественности или неразличимости частиц.

В соответствии с принципом тождественности, в любой системе при перестановке частиц одного сорта между различными состояниями, результат наблюдения остается прежним. Другими словами, если под

«результатами наблюдений» понимать измеряемые в эксперименте вероятности, то тождественность, в первую очередь, относится к величине квадрата модуля Ψ -функции состояния системы микрообъектов, то есть к функции плотности вероятности.

Выберем в системе две частицы одного сорта, находящиеся в двух различных состояниях и поменяем их местами, не затрагивая остальных частиц, входящих в систему. Состояние системы, в котором первая частица характеризуется определенным набором параметров α (квантовыми числами), а вторая частица характеризуется другим набором параметров – β , формально можно записать следующим образом: $\Psi(1\alpha, 2\beta)$. После перестановки этих частиц состояние будет определено функцией $\Psi(1\beta, 2\alpha)$. Принцип тождественности теперь можно представить в виде равенства:

$$|\Psi(1\alpha, 2\beta)|^2 = |\Psi(1\beta, 2\alpha)|^2 \quad (2.6.1)$$

Этому равенству соответствует два независимых соотношения между функциями состояния:

- 1) $\Psi(1\alpha, 2\beta) = \Psi(1\beta, 1\alpha)$, (функция четная): (**бозоны**),
- 2) $\Psi(1\alpha, 2\beta) = -\Psi(1\beta, 1\alpha)$, (функция нечетная): (**фермионы**). (2.6.2)

Следовательно, как утверждается в первой строке (2.6.2), существуют микрообъекты такого сорта, что при их перестановке в системе, волновая функция не меняется (симметрия). Этот сорт частиц называется **бозонами** по фамилии индийского физика Бозе, исследовавшего вместе с Эйнштейном распределение бозонов по состояниям. Соответственно, на основе второго равенства, можно сделать вывод о существовании такого сорта микрообъектов, перестановка которых в системе меняет знак волновой функции на противоположный (антисимметрия). Этот сорт частиц называется **фермионами** по фамилии итальянского физика Фёрми, исследовавшего статистику фермионов. (Независимо от Ферми распределение фермионов по состояниям было изучено Дираком).

Такое деление микрообъектов оказалось связанным со спиновым квантовым числом: у бозонов проекция спина на выбранное направление O_z четная $\left(S_z = \pm 2k \left(\frac{\hbar}{2} \right) \right)$, а у фермионов – нечетная $\left(S_z = \pm (2k + 1) \left(\frac{\hbar}{2} \right) \right)$. Кратко говорят, что у бозонов спин целый, а у фермионов спин полуцелый.

Для бозонов не существует запрета на возможность их совместного появления в одном состоянии. Действительно, если в равенстве (2.6.2) перейти к одному состоянию, то есть записать, что $\alpha = \beta$, то это соотношение превратится в обычное тождество: $\Psi(1\alpha, 2\alpha) = \Psi(1\alpha, 1\alpha)$.

Для фермионов, переход в одно состояние двух частиц приводит к другому соотношению: $\Psi(1\alpha, 2\alpha) = -\Psi(1\alpha, 1\alpha)$. Функция равна сама себе с противоположным знаком может быть только в одном случае, когда она равна нулю. Отсюда следует, что $|\Psi(1\alpha, 2\alpha)|^2 = 0$, то есть **вероятность**

обнаружения в системе двух произвольно выбранных фермионов в одном и том же состоянии равна нулю. Последнее утверждение является одной из формулировок **принципа запрета Паули** для электронов в сложном атоме, для нуклонов в ядре, для кварков в адронах и т.п., то есть для микрообъектов с полуцелым спином в системе.

При распределении n -частиц в фазовом пространстве по Z ячейкам (состояниям) должно наблюдаться три различных распределения. Так например, для двух частиц, распределенных по двум ячейкам будем иметь:

a,b	
	a,b
a	b
b	a

Четыре состояния различных **классических частиц** в фазовом пространстве.

a,a	
	a,a
a	a

Три состояния неразличимых **бозонов** в фазовом пространстве.

a	a
-----	-----

Одно состояние неразличимых **фермионов** в фазовом пространстве.

Рис. 31. Распределения двух частиц по двум состояниям

Таким образом, должно существовать три различных статистики, одна из которых – для классических частиц – рассмотрена выше (распределение Максвелла-Больцмана).

Задача поиска распределений микрочастиц и вероятностей по энергиям составляет основу квантовых статистик. В общем виде функцию распределения по энергиям можно разбить на два распределения. Одно будет характеризовать распределение частиц или вероятностей по ячейкам фазового пространства, а другое – распределение самих ячеек по энергиям:

$$f(\varepsilon) = \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{dp}{dZ} \frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{dn}{Nd\varepsilon} = \frac{dn}{NdZ} \frac{dZ}{d\varepsilon} = w(Z)z(\varepsilon). \quad (2.6.3)$$

Вид функции $w(Z)$, с точностью до постоянного нормирующего множителя, может иметь один и тот же вид зависимости от энергии и характеризовать: в одном случае, распределение **вероятностей** по состояниям с энергией ε , в другом случае, распределение **частиц** по

состояниям с энергией ε , а в третьем - распределение **концентрации частиц** по состояниям с энергией ε :

$$w(Z) = \frac{dp}{dZ} = A_1 \frac{dN}{dZ} = A_2 \frac{dn_0}{dZ}, \quad \text{где } A_1 = \frac{1}{N}, \quad A_2 = \frac{V}{N}. \quad (2.6.4)$$

Одинаковым для бозонов и фермионов остается распределение ячеек по энергиям, так как эта функция не связана с самими частицами: $z(\varepsilon) = \frac{dZ}{d\varepsilon}$, поэтому поиск функции распределения начнем с $z(\varepsilon)$.

В фазовом пространстве микрообъекта размеры элементарного шестимерного кубика определяются произведением трех интервалов проекций импульса и трех интервалов проекций декартовых координат:

$$\Delta V_\delta = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z = (\Delta p_x \Delta x) (\Delta p_y \Delta y) (\Delta p_z \Delta z) \quad (2.6.5)$$

Конечная оценка минимальных размеров элементарного объема в фазовом пространстве сделана на основании соотношения неопределенностей Гейзенберга, которое характеризует наивысшую точность в определении проекций координат и импульсов микрообъекта и говорит о том, что дробить пространство далее бессмысленно, с точки зрения квантовой механики.

Пусть система частиц занимает в фазовом пространстве некоторый объем V_δ . Тогда количество ячеек Z , занятых системой, легко вычислить делением общего объема на объем одной ячейки, а затем найти зависимость

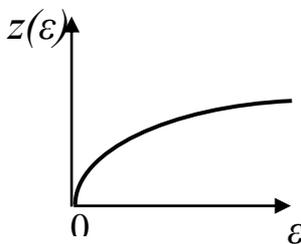


Рис.32. График функции $z(\varepsilon)$

Z от энергии. При этом, подпространство импульсов изотропно и сферически симметрично, а подпространство координат $V_{\text{éíîää}}$ определяет обычный трехмерный объем V , предоставленный в реальном пространстве системе микрообъектов. В результате имеем (при $p = \sqrt{2m\varepsilon}$):

$$Z = \frac{V_\delta}{h^3} = \frac{V_{\text{éíîää}} V_{\text{éíîää}}}{h^3} = \frac{V \frac{4}{3} \pi p^3}{h^3} = \frac{V 4\pi (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}}{h^3}, \quad \text{откуда,}$$

после взятия производной по ε , найдем искомое распределение ячеек по энергии:

$$z(\varepsilon) = \frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{h^3}. \quad (2.6.6)$$

График полученной функции представлен на рис.32. Для микрообъектов, обладающих ненулевым спином, количество состояний необходимо удвоить, так как в фиксированной системе координат направление спина таково, что его проекция на выделенное направление (например, на ось Oz) принимает две противоположных ориентации $S_z = \pm s\hbar$. В этом случае в формулу (2.6.6) необходимо ввести поправку и она примет вид:

$$z(\varepsilon) = \frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{4\pi V(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{h^3}. \quad (2.6.7)$$

Динамическое равновесие для системы частиц (молекул) заключается в том, что при переходе частицы из одного микросостояния в другое меняется, в общем случае, и макросостояние системы, поэтому для сохранения равновесия необходимо, чтобы вероятность перехода системы из условно выбранного первого состояния во второе равнялась вероятности обратного перехода. Детальность принципа равновесия определяется тем, что анализируется одночастичный переход. В изолированной системе микросостояние частицы меняется при взаимодействии с другой частицей (взаимодействиями трехчастичными и более пренебрегаем, считая их редкими). Тогда наглядно можно представить ситуацию следующим образом (см. рис. 33).

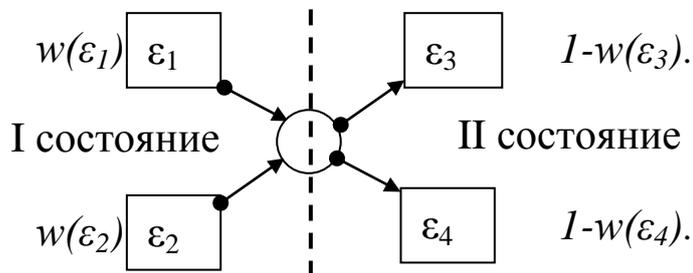


Рис.33. Два состояния системы

До взаимодействия частиц система находилась в состоянии I, а каждая из частиц занимала ячейку – микросостояние с энергией ε_i – с вероятностью $w(\varepsilon_i)$. Выберем такие состояния двух частиц с энергиями ε_1 и ε_2 , которые обязательно приводят к их взаимодействию в системе,

в результате чего каждая из них оказывается в микросостояниях с энергиями ε_3 и ε_4 , а система переходит в состояние II. Тогда переход из состояния I в состояние II возможен, если и первая ячейка будет «занята» частицей и вторая ячейка также будет занята другой частицей. Для фермионов недостаточным условием перехода является наличие частиц в первой и во второй ячейках, так как после взаимодействия частицы должны перейти в состояния не занятые другими частицами. В противном случае, принцип Паули запретит этот переход. Вероятности того, что ячейки с энергиями ε_3 и ε_4 свободны, равны, соответственно, $[1 - w(\varepsilon_3)]$ и $[1 - w(\varepsilon_4)]$. Окончательно, вероятность перехода из состояния I в состояние II определится как произведение вероятностей совместных событий занятости первой и второй ячеек, а также незанятости третьей и четвертой ячеек. Аналогично, вероятность перехода системы в обратном направлении определится как произведение вероятностей занятости третьей и четвертой ячеек, а также вероятностей незанятости первой и второй ячеек. Тогда окончательно условие равновесия в системе $P_{I \rightarrow II} = P_{II \rightarrow I}$ запишется следующим образом:

$$w(\varepsilon_1)w(\varepsilon_2)[1 - w(\varepsilon_3)][1 - w(\varepsilon_4)] = w(\varepsilon_3)w(\varepsilon_4)[1 - w(\varepsilon_1)][1 - w(\varepsilon_2)]. \quad (2.6.8).$$

После деления левой и правой части на произведение четырех вероятностей $w(\varepsilon_1)w(\varepsilon_2)w(\varepsilon_3)w(\varepsilon_4)$ получим:
$$\left[\frac{1}{w(\varepsilon_3)} - 1 \right] \left[\frac{1}{w(\varepsilon_4)} - 1 \right] = \left[\frac{1}{w(\varepsilon_1)} - 1 \right] \left[\frac{1}{w(\varepsilon_2)} - 1 \right],$$

откуда после замены каждой из квадратных скобок, имеющих одинаковый

вид, на функцию
$$u(\varepsilon_i) = \left[\frac{1}{w(\varepsilon_i)} - 1 \right], \quad (2.6.9)$$

будем иметь следующее выражение: $u(\varepsilon_3)u(\varepsilon_4) = u(\varepsilon_1)u(\varepsilon_2)$. Логарифмируя полученное выражение и учитывая закон сохранения энергии: сумма энергий частиц до взаимодействия и после взаимодействия сохраняется, будем иметь систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln u(\varepsilon_1) + \ln u(\varepsilon_2) = \ln u(\varepsilon_3) + \ln u(\varepsilon_4), \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \Rightarrow \varepsilon_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3. \end{cases} \quad (2.6.10)$$

После подстановки нижнего равенства в системе (1.8.3) в верхнее и взятия частной производной вначале по ε_1 , а затем по ε_2 , получим систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{1}{u(\varepsilon_1)} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{u(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \frac{\partial u}{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \frac{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\partial \varepsilon_1}, \\ \frac{1}{u(\varepsilon_2)} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_2} = \frac{1}{u(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \frac{\partial u}{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \frac{\partial (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\partial \varepsilon_2}. \end{cases} \quad (2.6.11)$$

Крайние производные в правой части каждой строки равны единице, поэтому правые части равны, а следовательно, равны и левые части в

(2.6.11):
$$\frac{1}{u(\varepsilon_1)} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_1} = \frac{1}{u(\varepsilon_2)} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_2}.$$
 Последнее равенство двух функций от

независимых переменных возможно только тогда, когда и левая, и правая части равенства равны одной и той же константе, которую обозначим β .

Поэтому можно записать:
$$\frac{1}{u(\varepsilon_i)} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_i} = \beta,$$
 откуда после разделения

переменных $u(\varepsilon_i)$ и ε_i , а затем последующего интегрирования, получим:

$$\frac{du}{u} = \beta d\varepsilon_i \Rightarrow \int \frac{du}{u} = \int \beta d\varepsilon_i \Rightarrow \ln u(\varepsilon_i) = \beta \varepsilon_i + C.$$

Потенцирование последнего равенства и применение последующих операций по замене функции $u(\varepsilon_i)$ на функцию, зависящую от $w(\varepsilon_i)$, после преобразований получим вид функции $w(\varepsilon_i)$:

$$u(\varepsilon_i) = e^C e^{\beta \varepsilon_i} \Rightarrow w(\varepsilon_i) = \frac{1}{e^C e^{\beta \varepsilon_i} + 1}. \quad (2.6.12)$$

Как известно из квантовой механики (исходя из принципа соответствия) свойства микрообъектов совпадают со свойствами классических частиц при больших энергиях. Поэтому статистика фермионов при $\varepsilon \rightarrow \infty$ должна совпадать со статистикой Максвелла-Больцмана (2.6.4). Действительно, при

этих условиях, в знаменателе формулы (2.6.12) единицей можно пренебречь и с точностью до постоянного множителя обе статистики совпадут, если $\beta = \frac{1}{kT}$. Оставляя за этой постоянной такой же смысл, что и в классической

статистике, введем $C = \frac{-\mu}{kT}$ и преобразуем формулу (2.6.12) следующим образом:

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}. \quad (2.6.13)$$

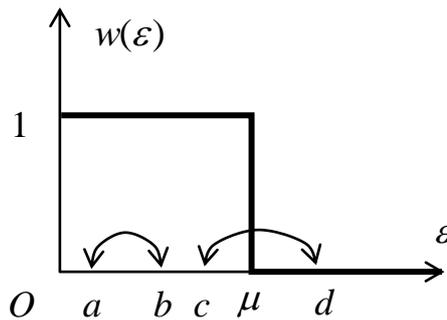


Рис. 34. График распределения фермионов по состояниям при $T = 0$ К

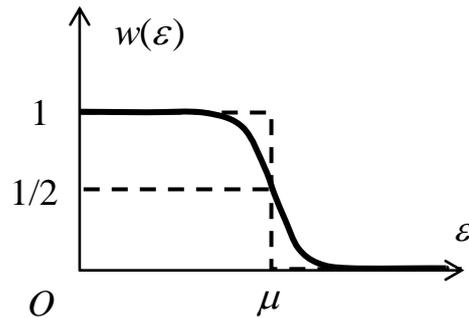


Рис. 35. График распределения фермионов по состояниям при $T \neq 0$ К

Как мы определили выше, величина $w(\varepsilon)$ характеризует вероятность обнаружения фермионов в ячейке фазового пространства с энергией ε , то есть, другими словами, долю фермионов с энергией ε , находящихся в единице объема фазового пространства: $w(\varepsilon) = \frac{dp}{dZ} = \frac{dp}{dV_\delta} = \frac{dn}{NdZ} = \frac{dn}{NdV_\delta}$.

Построим график функции $w(\varepsilon)$ при $T = 0$ К. Если $\varepsilon > \mu$, $w(\varepsilon) = 0$. Это означает, что все состояния с $\varepsilon > \mu$ свободны.

При $\varepsilon < \mu$, $w(\varepsilon) = 1$, а это означает, что все состояния с $\varepsilon < \mu$ заняты с вероятностью, равной единице. Если $\varepsilon = \mu$, то в показателе экспоненты возникает неопределенность, которая означает «скачок» вероятности от 0 до 1. Поэтому, объединяя все результаты, получим вид функции $w(\varepsilon)$, изображенный на рис. 34. Теперь можно определить физический смысл константы μ , как **максимальной энергии фермионов при абсолютном нуле температур**. Эта энергия была названа **энергией Ферми**. При нагревании система начинает поглощать тепловые фотоны с энергией $h\nu \ll \mu$. Поэтому в теплоемкости могут участвовать только те частицы, энергия которых близка к μ , но доля которых мала. Действительно, переход фермиона (см. рис.34) из состояния a в состояние b невозможен, так как оно уже занято с вероятностью 1, а переход из c в d разрешен, поскольку состояние d свободно. Таким образом, при нагревании уровень с энергией Ферми «размывается», так как справа от него заселенность уровней становится не

равной нулю, а заселенность уровней слева – уменьшается. При $T \neq 0\text{K}$ и $\varepsilon = \mu$ вероятность $w(\varepsilon) = 1/2$ и вид графика несколько изменится (рис. 35).

Зная распределение частиц по состояниям (2.6.12) и распределение состояний по энергиям (2.6.6), получим распределение частиц и вероятностей по энергиям $f(\varepsilon)$, перемножив функции $z(\varepsilon)$ и $w(\varepsilon)$:

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}}{h^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} = \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{dn}{Nd\varepsilon}. \quad (2.6.14)$$

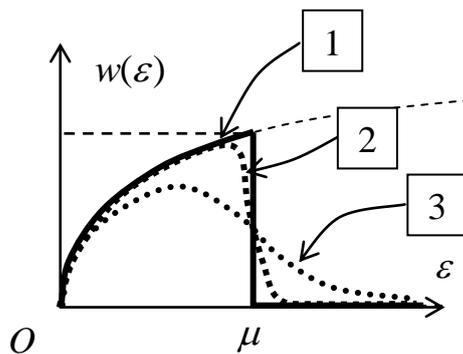


Рис.36. График распределения фермионов по энергиям при $T=0\text{K}$ (1), $T \neq 0\text{K}$ (2-пунктир) и классических частиц (3)

Полученное выражение (2.6.14) представляет собой **распределение Ферми – Дирака**. Вид функций распределения по энергиям для фермионов при абсолютном нуле температур (1) и при $T \neq 0\text{K}$ (2) представлены на рис. 36. Эта функция показывает *вероятность обнаружения у произвольно выбранного фермиона в фермионном газе энергии ε , величина которой попадает в единичный интервал значений энергии*. Очевидно, что при увеличении температуры, фермионный газ будет распределен по энергиям таким же образом, как распределен классический газ. Поэтому возникает вопрос: при каких

температурах рассматриваемый газ подчиняется статистике Максвелла-Больцмана, а при каких условиях его нельзя считать классическим, то есть он является газом из тождественных, «вырожденных» частиц и подчиняется квантовой статистике Ферми-Дирака? Используя принцип соответствия Бора,

при $\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right] \gg 1$, единицей можно пренебречь и формула (2.6.14) станет

соответствовать распределению Максвелла-Больцмана, то есть описывать

классический газ. Очевидно, что при $\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right] = 1$, единицей пренебречь

невозможно и газ должен подчиняться распределению Ферми-Дирака. Это

произойдет при условии выполнения равенства: $\exp\left[\frac{\varepsilon}{kT}\right] = \exp\left[\frac{\mu}{kT}\right]$.

Стоящая справа величина при постоянной температуре является константой, поэтому ее можно выбрать в качестве критерия перехода статистики в квантовую, если принять:

$$\exp\left[\frac{\mu}{kT}\right] = 1 \quad (2.6.15)$$

Исходя из этого критерия вырождения газа, можно вычислить соответствующую температуру, при которой газ остается вырожденным и

понадобится значительно увеличить температуру системы, то есть температуру условий, в которых будет находиться этот газ, чтобы распределение стало распределением для классических частиц. Вычислим вначале концентрацию частиц с энергией ε , для чего воспользуемся формулой распределения (2.6.14), поделив левую и правую части равенства на объем:

$$\frac{dn_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \Rightarrow dn_0(\varepsilon) = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon.$$

Интегрируя полученный результат по величине энергии, будем иметь концентрацию всех частиц независимо от их энергии:

$$n_0 = \int_0^{\infty} dn_0(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} d\varepsilon. \quad (2.6.16)$$

Интересующая нас величина $\exp\left[\frac{\mu}{kT}\right]$ не зависит от энергии, поэтому

для ее оценки можно еще раз воспользоваться переходом в классическую статистику и пренебречь единицей в знаменателе дроби в подынтегральной функции. В результате получим следующее выражение:

$$n_0 = \int_0^{\infty} e^{\frac{\mu}{kT}} \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} d\varepsilon = \frac{4\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

После замены переменных $\sqrt{\varepsilon} = y$, $\varepsilon = y^2$, $d\varepsilon = 2ydy$ интеграл становится табличным (см. 1.4.3) : $2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\frac{y^2}{kT}} dy = 2 \frac{\sqrt{\pi}}{4 \frac{1}{(kT)^{3/2}}} = \frac{(kT)^{3/2} \sqrt{\pi}}{2}$, используя

решение которого и предыдущее равенство, получим:

$$\exp\left[\frac{\mu}{kT}\right] = \frac{n_0 h^3}{2(2\pi m k T)^{3/2}}.$$

Так как ранее было определено, что критерий вырождения должен равняться единице (2.6.15), то соответствующая условию вырождения температура, называемая **температурой Ферми**, вычисляется следующим образом:

$$T_F = \left(\frac{n_0}{2}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m k}. \quad (2.6.17)$$

Рассмотрим конкретный пример для оценки температуры вырождения. На гексагональную ячейку кристаллического двухвалентного цинка ($3d^{10}4s^2$) объемом $V = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ приходится 12 свободных электронов. Следовательно, концентрация частиц равна $n_0 = 4 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$. Отсюда, вычисляя по формуле (2.6.17), получим величину температуры вырождения равной

$T_F = 50000\text{K}$. При нормальных условиях ($T = 300\text{K}$) следует считать, что температура условий близка к абсолютному нулю, так как $300\text{K} \ll 50000\text{K}$. Поэтому, при нормальных условиях электронный газ в металлах является вырожденным и к расчету характеристик этих веществ (удельное сопротивление, коэффициент теплопроводности и др.) нельзя применять классическую статистику Максвелла-Больцмана. При нагревании до температур выше T_F , как этого требует переход к классике, вещество превратится в плазму. Для того чтобы можно было применять классическую статистику, необходимо резко понизить температуру Ферми, что можно сделать, если в веществе значительно снизится концентрация частиц или сами частицы станут значительно «тяжелее», то есть возрастет их масса. Практически, первое требование выполнимо для полупроводников с p - или n -проводимостью, обусловленной дефектами структуры твердого тела, а второе – выполняется для веществ с ионной проводимостью.

Для однородного и изотропного газа легко изобразить в фазовом подпространстве импульсов граничную поверхность, соответствующую энергии Ферми. Действительно, величина максимального импульса фермионов при температурах близких абсолютному нулю определится из равенства: $\mu = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \text{const}$. Очевидно, что в сферически симметричном

пространстве импульсов образуется поверхность с радиусом p_{\max} , которая называется **поверхностью Ферми**. Симметрия кристалла определяет анизотропию его свойств и поэтому для анизотропной среды форма поверхности Ферми может иметь самый причудливый вид. Так, например, в случае рассмотренного выше электронного газа в кристаллах цинка, ячейка которого принадлежит к гексагональной симметрии, форма Ферми – поверхности отражает эту симметрию оси шестого порядка. В частности, проводимость монокристалла в различных направлениях разная и это позволяет экспериментально получить структуру поверхности и использовать ее характеристики для теоретических расчетов характеристик, описывающих другие свойства, для экспериментального анализа которых существуют значительные трудности.

§ 2.7. Квантовая статистика бозонов. Распределение Бозе-Эйнштейна

Как мы определили выше, к классу бозонов относятся частицы, для которых не выполняется принцип запрета Паули, имеющих целый спин (или нулевой), с симметричной Ψ -функцией состояния. Из реальных частиц к бозонам относятся некоторые ядра, элементарные частицы: фотоны, пионы (π -мезоны) и др., а также квазичастицы: фононы, экситоны, магноны.

Фундаментальной моделью бозонной термодинамической системы является фотонный газ в абсолютно черном теле. Рассмотрим равновесное состояние такой системы. В качестве простого примера представим распределение трех бозонов N_i по трем ячейкам Z_i с энергией ε_i . Будем иметь

таблицу перестановок бозонов (рис. 37) для расчета термодинамической

3 0 0	1 2 0
0 3 0	1 0 2
0 0 3	0 1 2
2 1 0	0 2 1
2 0 1	1 1 1

Рис. 37. Десять перестановок трех бозонов по трем состояниям

вероятности i -го состояния w_{Ti} , комбинаторно записываемую следующим образом:

$$w_{Ti} = C_{N_i+Z_i-1}^{N_i} = \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} = C_5^3 = 10. \quad (2.7.1)$$

Пусть система находится в k -состояниях с энергиями ε_i

($i=1,2,\dots,k$), каждое из которых, соответственно, характеризуется вероятностями $w_{T1}, w_{T2}, \dots, w_{Tk}$. Тогда

термодинамическая вероятность всей системы запишется в виде произведения вероятностей всех

состояний $W_T = \prod_{i=1}^k w_{Ti}$. Найдем распределение

вероятностей в зависимости от величины энергии каждого состояния. В равновесии величины W_T и $\ln W_T$ максимальны, поэтому условие равновесия системы можно записать следующим образом:

$$d(\ln W_T) = 0 \quad (2.7.2)$$

Произведем операцию дифференцирования при условии, что количество частиц N_i и состояний Z_i велики, поэтому можно использовать формулу Стирлинга для вычисления факториалов больших чисел:

$$N_i! \approx \left(\frac{N_i}{e}\right)^{N_i} \quad \text{и} \quad (N_i + Z_i)! \approx \left(\frac{N_i + Z_i}{e}\right)^{N_i + Z_i}.$$

Для упрощения записи, при расчетах, единицей пренебрежем по сравнению с числом частиц (2.7.1):

$$\begin{aligned} d(\ln W_T) &= d \sum_{i=1}^k \ln w_{Ti} = d \sum_{i=1}^k \ln C_{N_i+Z_i}^{N_i} = d \sum_{i=1}^k \ln \frac{(N_i + Z_i)!}{N_i! Z_i!} = d \sum_{i=1}^k \left[\ln \left(\frac{N_i + Z_i}{e}\right)^{N_i + Z_i} - \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{N_i}{e}\right)^{N_i} - \ln Z_i! \right] = d \sum_{i=1}^k [(N_i + Z_i) \ln(N_i + Z_i) - (N_i + Z_i) \ln e - N_i \ln N_i + \\ &\quad + N_i \ln e - \ln Z_i!] = \sum_{i=1}^k [dN_i \ln(N_i + Z_i) + \frac{(N_i + Z_i)}{(N_i + Z_i)} dN_i - dN_i \ln N_i - \frac{N_i}{N_i} dN_i + \\ &\quad + dN_i] = \sum_{i=1}^k \left[\ln \frac{N_i + Z_i}{N_i} \right] dN_i = 0. \end{aligned} \quad (2.7.3)$$

При вычислениях, производимых в (2.7.3) было учтено, что дифференциал от постоянных величин Z_i и $\ln Z_i!$ равен нулю, так как количество состояний с энергией ε_i не меняется, а меняется лишь число частиц в ячейках.

Кроме условия равновесия для системы должно выполняться еще два условия: первое, неизменность количества частиц в системе и постоянство

величины полной энергии системы: $N = \sum_{i=1}^k N_i = \text{const}$ и $E = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i N_i = \text{const}$.

Воспользовавшись далее методом Лагранжа неопределенных множителей α и β , запишем в виде системы уравнений условие равновесия (2.7.3), условия сохранения полного числа частиц и полной энергии следующим образом:

$$d(\ln W_T) = \sum_{i=1}^k \left[\ln \frac{N_i + Z_i}{N_i} \right] dN_i = 0, \quad \alpha dN = \sum_{i=1}^k \alpha dN_i = 0, \quad \beta dE = \sum_{i=1}^k \beta \varepsilon_i dN_i = 0,$$

откуда, после суммирования этих трех равенств, имеем:

$$d(\ln W_T) + \alpha dN + \beta dE = \sum_{i=1}^k \left[\ln \frac{N_i + Z_i}{N_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right] dN_i = 0.$$

Сумма образовавшегося ряда равна нулю тогда и только тогда, когда при каждой i -й переменной коэффициенты ряда, записанные в квадратной скобке, обращаются в нуль. Поэтому можно записать следующее равенство:

$$\begin{aligned} \ln \frac{N_i + Z_i}{N_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0, & \Rightarrow \frac{N_i + Z_i}{N_i} = e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} \Rightarrow 1 + \frac{Z_i}{N_i} = A e^{\beta \varepsilon_i} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{N_i}{Z_i} = \frac{dN}{dZ} = \frac{dN}{dV_\phi} = \frac{1}{A e^{\beta \varepsilon_i} - 1} = w(\varepsilon_i) \end{aligned} \quad (2.7.4)$$

Полученная функция характеризует распределение частиц – бозонов по состояниям с энергией ε . Из принципа соответствия между классическими частицами и микрообъектами, по аналогии с тем, как это было сделано при выводе распределения для фермионов (§6), получим величину неопределенного множителя $\beta = \frac{1}{kT}$. Полная функция распределения по энергиям, как это рассматривалось выше в §6 (2.6.6), должна состоять из распределения состояний по энергиям и распределения частиц по состояниям. Окончательно запишем:

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{A e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{dN}{d\varepsilon}. \quad (2.7.5)$$

Выведенное распределение для частиц с целым ненулевым спином называется **распределением Бозе – Эйнштейна**. Для бозонов с нулевым спином, число состояний у которых в два раза меньше из-за отсутствия спина, получим еще одно распределение:

$$f(\varepsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{h^3} \frac{1}{A e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{dN}{d\varepsilon} \quad (2.7.6)$$

Равенство (2.7.6) также является распределением Бозе – Эйнштейна.

В качестве примера применим полученное распределение к термодинамической системе, модель которой называют абсолютно черным телом. В стенках черного тела находятся атомные осцилляторы, излучающие и поглощающие энергию электромагнитного поля порциями – квантами, что послужило Эйнштейну основанием считать «кванты» самостоятельными

частицами. Эти частицы, названные позже фотонами, образуют в полости черного тела фотонный газ. Напрямую применить к этому газу статистику Бозе – Эйнштейна (2.7.6) некорректно, так как масса покоя фотона равна нулю и величина его импульса определяется через полную энергию следующим образом: $p = \varepsilon/c$, где c – скорость распространения света в вакууме. Поэтому пересмотру подлежит вывод распределения ячеек фазового пространства фотонного газа по энергиям (формула 2.6.6). Полное число ячеек (с учетом спина фотона), предоставленное системе, запишем

следующим образом:
$$Z = \frac{V_{\dot{o}}}{h^3} = \frac{2V_{\dot{e}i\dot{i}\delta} V_{\dot{e}i\dot{i}\dot{r}}}{h^3} = \frac{2V \frac{4}{3} \pi p^3}{h^3} = \frac{8\pi V \varepsilon^3}{3h^3 c^3},$$
 откуда после

взятия производной по энергии, получим $z(\varepsilon)$:

$$z(\varepsilon) = \frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{8\pi V \varepsilon^2}{h^3 c^3}. \quad (2.7.7)$$

Теперь перейдем к распределению частиц по энергиям, перемножив распределения частиц по состояниям $w(\varepsilon)$ (2.6.6) и состояний по энергиям $z(\varepsilon)$:

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{dN}{dZ} \frac{dZ}{d\varepsilon} = w(\varepsilon) z(\varepsilon) = \frac{8\pi V \varepsilon^2}{h^3 c^3} \frac{1}{A e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \Rightarrow dN = \frac{8\pi V \varepsilon^2}{h^3 c^3} \frac{d\varepsilon}{A e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (2.7.8)$$

Умножая энергию отдельного фотона $\varepsilon = h\nu$ на количество фотонов с той же частотой $dN(\nu)$ найдем их энергию $dE(\nu) = \varepsilon dN$. После замены переменной энергии на частоту в формуле (2.7.8), получим:

$$dE = h\nu \frac{8\pi V h^2 \nu^2}{h^3 c^3} \frac{h d\nu}{A e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \Rightarrow \rho(\nu, T) = \frac{dE}{V d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{A e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.7.9)$$

Выражение (2.7.9) является формулой Планка для объемной спектральной плотности энергии излучения в спектре абсолютно черного тела (рис. 38), если положить $A = 1$.

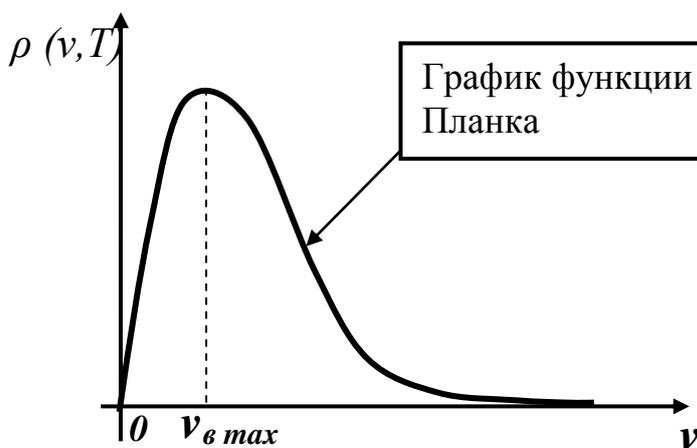


Рис. 38. Вид функции распределения Планка

При объяснении спектра излучения черного тела на основе классических представлений, Рэлей рассчитал спектральную плотность стоячих электромагнитных волн и получил функцию $\frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2$. Умножая на величину средней энергии стоячей волны $\langle \varepsilon \rangle = kT$, получаем формулу Рэля для спектра излучения

черных тел $\frac{dE}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}kT$. Очевидна аналогия с формулой Планка (2.7.9).

Различие заключается в том, что средняя энергия квантового осциллятора не равна kT , а определяется формулой:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.7.10)$$

Вопрос о величине коэффициента A в распределении Бозе –Эйнштейна является не простым вопросом. Как это рассмотрено выше, величина A вычисляется следующим образом: $A = \frac{A_{12}}{B_{21}}$, то есть зависит от отношения

коэффициентов Эйнштейна, а поэтому численно может быть не равна единице. Это принципиально отличает статистику бозонов от статистики фермионов.

Явления сверхтекучести и сверхпроводимости связаны как со статистикой фермионов, так и бозонов, поэтому рассмотрим основные физические принципы, лежащие в основе этих явлений.

Явление сверхтекучести вещества было открыто в 1938г. П. Капицей для смеси изотопов $He_2^3 + He_2^4$ при температуре $T \approx 2K$. Часть жидкости легко, не образуя капель и разрывов, как единое целое проходила через капилляры без вязкого трения. Простейший эксперимент, демонстрирующий связанное состояние жидкости, представим следующим образом. Если из сосуда начать под наклоном выливать эту жидкость, то, вернув сосуд в вертикальное состояние, можно наблюдать, как жидкость продолжает вытекать, вытягивая из сосуда остальную часть жидкости. Упрощенную механическую модель связанного состояния жидкости легко предложить, если в качестве вещества избрать длинную металлическую цепочку, поместив ее в сосуд. Свесившийся конец цепочки вытянет всю остальную часть цепочки.

Рассмотрим эксперимент с точки зрения статистики бозонов. Анализируя функцию распределения (1.9.4), можно допустить, что величина константы A становится меньше единицы, а $\exp\left[\frac{\varepsilon}{kT}\right]$, которая всегда положительна, при низких температурах стремится к единице. Тогда возможна ситуация при которой произведение $A \exp\left[\frac{\varepsilon}{kT}\right]$ будет меньше единицы. В этом случае производные $\frac{dN}{dZ}$ и $\frac{dN}{d\varepsilon}$ становятся отрицательными, но так как количество ячеек в фазовом пространстве dZ и интервал энергии $d\varepsilon$ положительны, приходится констатировать, что $dN < 0$. Тогда и $\frac{dN}{N} < 0$, а это означает, что некоторая доля частиц бозонного газа перестала быть объектом статистики, нарушилась гипотеза элементарного

беспорядка, появилось упорядоченное состояние. Другими словами, **при определенных условиях произошел фазовый переход, и некоторая доля бозонов перестала подчиняться законам хаотического движения, стала двигаться согласованно, то есть конденсировалась в общее связанное состояние.** Говорят, что образовался «бозе-конденсат».

Явление сверхпроводимости было открыто Камерлинг-Оннесом в 1911 году и заключалось в том, что при температуре около 4К удельное сопротивление проводника (в опытах Камерлинг-Оннеса это была ртуть) становилось равным нулю. Классическая физика не могла найти объяснения этому явлению и только после создания квантовой электродинамики, открытия сверхтекучести вещества и анализа статистики бозонов и фермионов Бардиным, Купером и Шриффером (теория БКШ) было найдено решение проблемы.

Сложность применения фермионной статистики электронного газа, определяющего проводимость металлов, к объяснению явления сверхпроводимости по аналогии со сверхтекучестью наличием конденсированного состояния частиц, оказалось неправомерным. Действительно, в статистике Ферми-Дирака (формулы 2.6.7 и 2.6.14),

производные $\frac{dN}{dZ}$ и $\frac{dN}{d\varepsilon}$ не могут быть отрицательными ни при каких

условиях из-за отсутствия минуса перед единицей, стоящей в знаменателе функции распределения. Конденсироваться в какое-либо одно состояние электроны не могут, так как частицы с полуцелым спином подчиняются принципу запрета Паули. Первым шагом в теории БКШ было использование условия квантования поля в применении к твердому телу, как к сплошной среде. Так же как электромагнитная волна может быть представлена в виде потока движущихся фотонов, распространение возмущения в сплошной среде представляющее собой волновой процесс (звуковые волны), можно «проквантовать», то есть представить в виде движущихся частиц. Эти частицы были названы фононами (фонос(*греч.*)-звук), в отличии от фотонов (фотос(*греч.*)-свет).

Еще одной особенностью фононов является невозможность их самостоятельного существования в отрыве от среды. Такие объекты названы квазичастицами. Хаотические колебания ионов в узлах кристаллической решетки металлов создают хаос в движении фононов и можно говорить о фононном газе, который, как и фотонный газ, подчиняется бозонной статистике. При низких температурах амплитуды колебаний ослабевают, и некоторые ионы могут попадать в своеобразный резонанс, то есть могут начать колебаться согласованно. Эта ситуация похожа на согласованное резонансное движение некоторых математических маятников на одной струне, когда по ней распространяются колебания, идущие от одного из маятников, как от источника.

Взаимодействие ионов с электронами на квантовом языке представляется как электрон-фононное взаимодействие. Низкие температуры

обуславливают передачу согласованных колебаний ионов электронам с помощью фононов. При этом энергетические состояния электронов также согласуются. Но, согласованные состояния электронов возможны только в том случае, когда у них отличается хотя бы одно квантовое число. В результате, связанными оказываются два электрона с различными спинами. Образовавшаяся пара связанных электронов, названная **«куперовской парой»** обладает суммарным спином, равным нулю, то есть может служить объектом бозонной статистики, для которой не работает принцип Паули. Образуется бозе-конденсат, состоящий из куперовских пар. Под действием внешнего поля куперовские пары образуют направленное движение зарядов, то есть электрический ток в сверхпроводнике. Итак, *сверхпроводимость это сверхтекучесть куперовских пар.*

В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) переходить в сверхпроводящее состояние при 30К. Важнейшей чертой открытия высокотемпературных сверхпроводников можно назвать то, что сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных интерметаллидов, органических или полимерных структур, а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические и полупроводниковые свойства. Это позволило в течение короткого времени создать почти одновременно в США, Японии, Китае и России новые, более совершенные поколения структур металлоксидных сверхпроводников.

В феврале 1987 г. была синтезирована сверхпроводящая керамика из оксидов бария, иттрия и меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с критической температурой 93 К, то есть выше точки кипения жидкого азота. В 1988г. синтезирована серия соединений $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, среди которых фаза с $n=3$ имеет $T_c=108\text{K}$. Приблизительно в это же время получен сверхпроводник $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с $T_c=125\text{K}$. В 1993г. Антипов, Путилин и др. открыли ряд ртутьсодержащих сверхпроводников. В настоящее время фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ имеет наибольшее известное значение критической температуры (135К), причем при внешнем давлении 350 тысяч атмосфер температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает до 164К.

Часть III. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ЭКОЛОГИИ И ЭКОНОМИКЕ

Рассмотренные основы статистических распределений физических систем часто служат примером и способом моделирования в других науках. Такие примеры мы рассмотрим ниже. Предложенный для самостоятельного изучения материал студентам как физических, так и нефизических специальностей, с одной стороны, расширит кругозор первых, а с другой стороны могут быть полезными для любых специалистов, в частности при создании статистических моделей в экологии и экономике.

§ 3.1. Моделирование случайных событий в экологической системе

Представим широко известную задачу о травоядных и хищниках в единой экосистеме, когда неограниченной остается только пища для травоядных. Количество последних будет возрастать естественным путем, но и одновременно уменьшаться при "встрече" с хищником. Каждую такую встречу будем считать случайным событием. Вероятность таких встреч пропорциональна как числу N – травоядных, так и M – хищников, поэтому уравнение для скорости изменения количества травоядных запишется следующим образом: $\frac{dN}{dt} = \varepsilon_1 N - \gamma_{1,2} M$. Количество же хищников растет за счет "встреч" с травоядными. Тогда уравнение для скорости изменения количества хищников будет выглядеть так: $\frac{dM}{dt} = -\varepsilon_2 M + \gamma_{2,1} MN$. Количество хищников, конкурирующих друг с другом за «пищу», уменьшается пропорционально их числу (первое слагаемое в правой части уравнения). Все вводимые коэффициенты пропорциональности имеют вероятностный смысл, а события случайны. Поэтому, несмотря на детерминированность (однозначность) решения самих систем уравнений, их интерпретация носит статистический характер.

Итак, система уравнений для переменных N и M примет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = \varepsilon_1 N - \gamma_{1,2} M, \\ \frac{dM}{dt} = -\varepsilon_2 M + \gamma_{2,1} MN. \end{cases} \quad (3.1.1)$$

Фазовый портрет на диаграмме в переменных N и M имеет стационарное решение, при котором не происходит изменения числа животных, т.е. $N = N_0$ и $M = M_0$. Это возможно, если $\frac{dN}{dt} = \frac{dM}{dt} = 0$. Тогда

$$\varepsilon_1 N = \gamma_{1,2} M \text{ и } \varepsilon_2 M = \gamma_{2,1} MN.$$

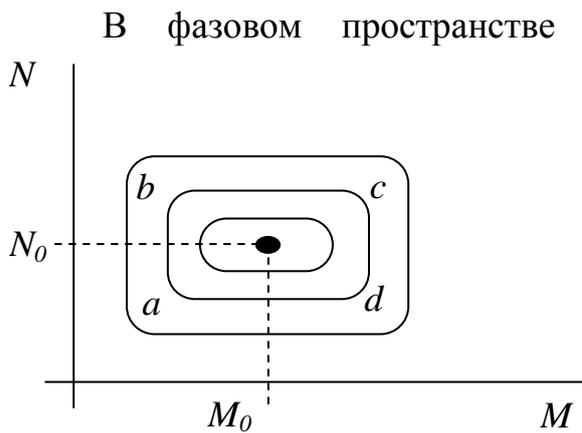


Рис. 39. Фазовая диаграмма системы «хищник-жертва»

В фазовом пространстве это будет соответствовать точке с координатами (M_0, N_0) (рис. 38). Если равновесие нарушено, то рост числа травоядных (ab) способствует увеличению количества хищников (направление bc на диаграмме) с некоторым запаздыванием, затем число травоядных уничтожается хищниками (cd), но это приводит к уменьшению количества хищников и восстановлению первоначальных условий (da). Образовался замкнутый цикл.

При различных константах $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_{1,2}$ и $\gamma_{2,1}$, циклические процессы имеют на диаграмме различные размеры. Полученный результат можно также изобразить на графиках $M(t)$ и $N(t)$ для одного из циклов при неизменных константах (рис. 40).

В литературе обычно приводится экспериментальная диаграмма изменений числа кроликов и рысей в Канаде за достаточно большой временной период. Вид графика хорошо согласуется с простой моделью процесса, рассмотренной теоретически.

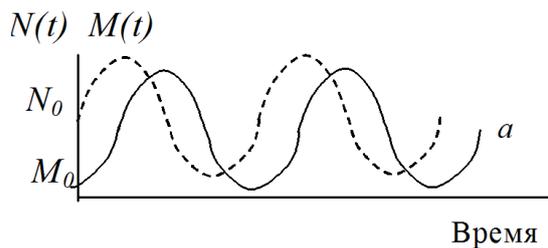


Рис. 40. Теоретические кривые в системе «хищник-жертва»

Открытые физические системы, так же давно и успешно изучаемые в синергетике, получили широкое распространение не только в физических науках, но и во всем естествознании. Основу их исследования составляют компьютерные модели, позволяющие решать системы нелинейных уравнений, иногда, не имеющие аналитических методов их решения. Вернемся к усложненной модели Лотки – Вольтерра («хищник - жертва»), рассмотренной выше:

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = \alpha_1 N - \beta_1 M, \\ \frac{dM}{dt} = -\alpha_2 M + \beta_2 NM, \end{cases} \quad (3.1.2)$$

где N – количество «кроликов-жертв» в системе с неограниченным резервом травяной пищи для них, а M – количество «рысей-хищников», рост которых зависит от вероятности встреч хищника с жертвой, которая пропорциональна произведению NM . Коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ и β_2 в этой системе являются константами, а их смысл мы обсуждали выше. Теперь введем в коэффициенты β_1 и β_2 зависимость от времени и будем считать их

связанными с функцией обучаемости $\varepsilon(t)$ в виде $\beta_1(t) = \beta_2(t) = \frac{\varepsilon_M(t)}{\varepsilon_N(t)}$, где $\varepsilon_N(t)$ – обучаемость кроликов, а $\varepsilon_M(t)$, соответственно, – обучаемость хищников.

Очевидно, что чем быстрее происходит обучаемость кроликов по сравнению с обучаемостью хищников, тем меньше величина $\beta_1(t) \text{ и } \beta_2(t)$, что в свою очередь приводит к благоприятным условиям «выживания» кроликов.

На рис. 40а представлены изменения популяций в зависимости от времени (три первых диаграммы, программа «MatCad») и фазовая траектория для величин N и M при $\varepsilon_1(t) = ct^2 + d$ и $\varepsilon_2(t) = at + b$, а на рис. 40б при $\varepsilon_1(t) = ct + d$ и $\varepsilon_2(t) = at + b$.

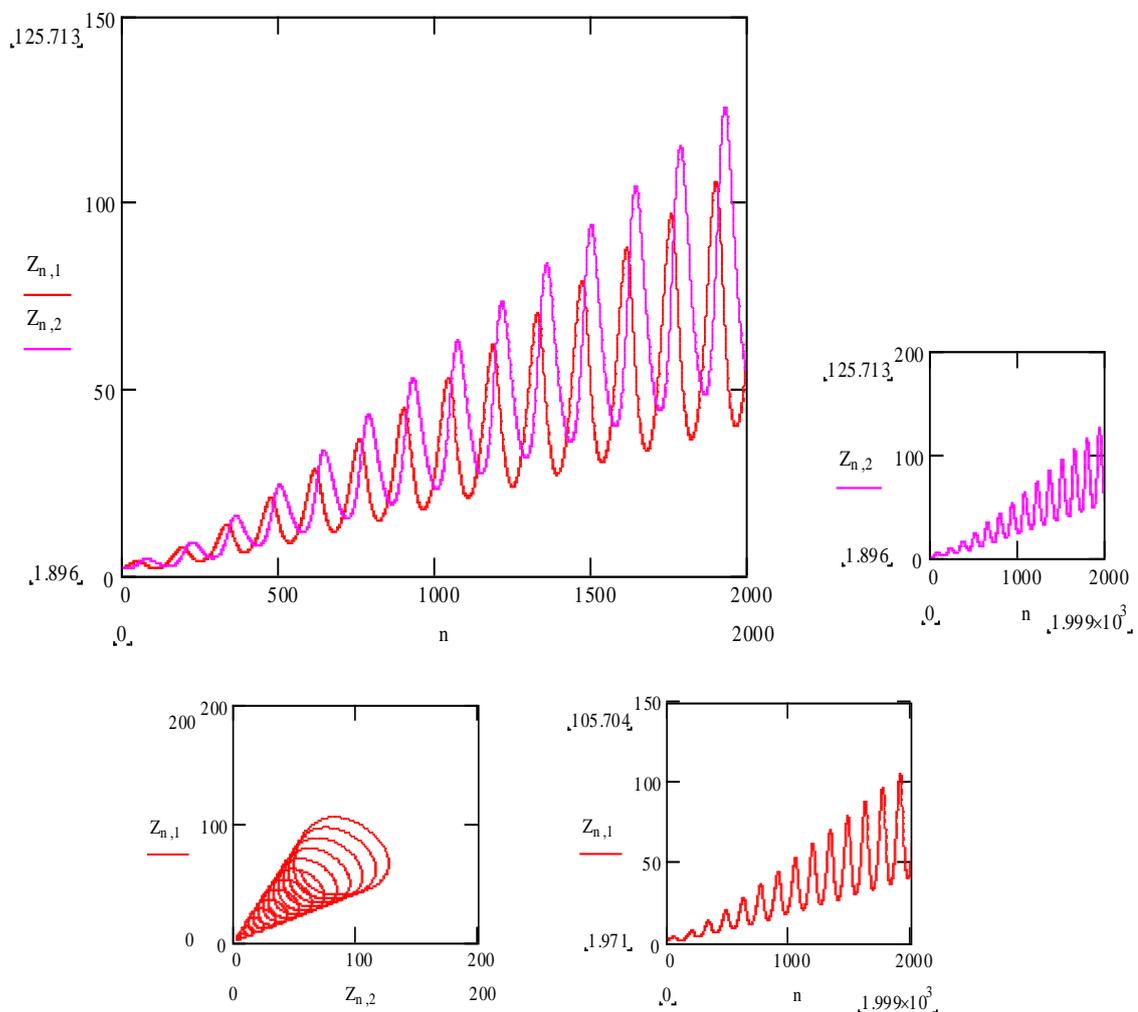


Рис. 40а. Результат решения системы (3.1.2) при $\varepsilon_1(t) = ct^2 + d$ и $\varepsilon_2(t) = at + b$

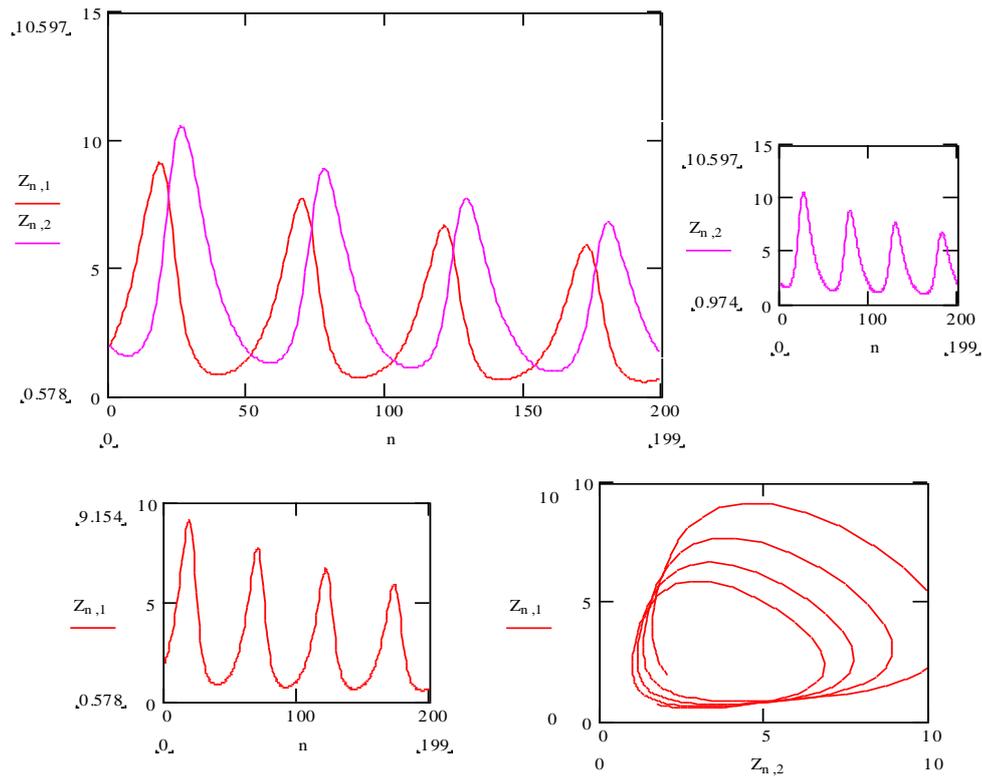


Рис. 40б. Результат решения системы (3.1.2) с параметрами $\varepsilon_1(t) = ct+d$ и $\varepsilon_2(t) = at + b$

§ 3.2. Модель колебательных процессов в экономике

Оценка соотношения между количеством товара определенного вида и его ценой на рынке товаров во времени довольно часто оказываются коррелированными таким образом, что дефицит товара приводит к росту цены, а его излишек к падению цены. При этом, высокие цены влияют на производителя таким образом, что ему выгодно поставлять на рынок больше

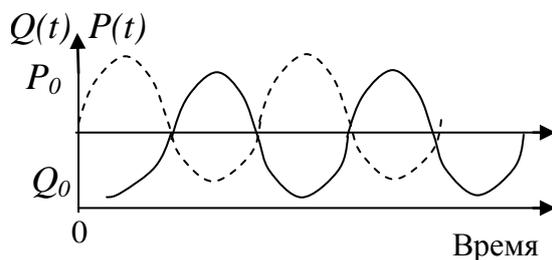


Рис. 41. Экспериментальные кривые изменения цены P и количества товара Q на рынке от времени

товаров для увеличения доходов, но это может привести к излишку товаров и новому падению цен. Таким образом, саморегуляция работы рынка, в определенном комплексе условий, происходит как бы автоматически (рис. 41).

Рядовой покупатель обнаруживает при этом, что цены на товары имеют характер изменений во времени, но в то же время, приходя на рынок в «случайные моменты времени», он не может анализировать эти изменения

детально. В лучшем случае, покупатель имеет набор случайных величин и даже может построить частотное распределение. Изобразим один из

возможных вариантов гистограммы изменения цены, как случайной величины, равной отклонению от ее среднего значения.

Обозначим эту случайную величину отклонения цены на товар переменной, так же как и саму цену P . Тогда отклонение принимает как отрицательные, так и положительные значения.

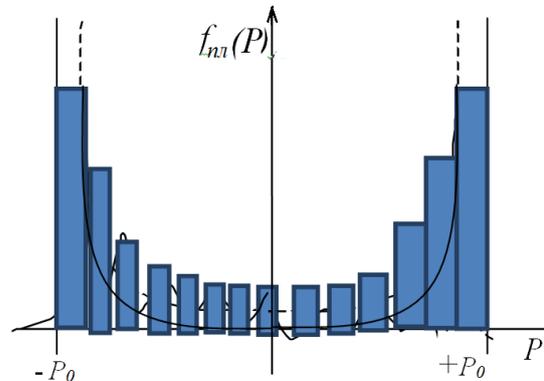


Рис. 42. Гистограмма распределения вероятностей для отклонения P

Эта гистограмма (рис. 42.) легко аппроксимируется графиком функции

Коши:
$$f(P) = \frac{dp}{dP} = \frac{1}{\pi \sqrt{P_0^2 - P^2}}.$$

Вероятность наблюдения отклонения цены P за фиксируемый малый интервал времени dt при условии, что существует полный интервал наблюдения T_0 , может быть записана по определению вероятности как $dp(P) = \frac{dt}{T_0}$. С другой стороны, исходя из определения функции плотности вероятности, имеем: $dp(P) = f(P)dP$. Поэтому справедливо следующее

равенство:
$$\frac{dt}{T_0} = \frac{dP}{\pi \sqrt{P_0^2 - P^2}}.$$

Так как переменные в этом уравнении уже разделены, то легко получить результат $P(t)$ интегрированием левой и правой части. Правая часть содержит функцию, интеграл от которой дан в справочнике по математике. Тогда имеем:

$$\begin{aligned} \int \frac{dt}{T_0} &= \frac{1}{\pi} \int \frac{dP}{\sqrt{P_0^2 - P^2}} \Rightarrow \frac{t}{T_0} + C = \frac{1}{\pi} \arcsin \frac{P}{P_0} \Rightarrow \frac{\pi t}{T_0} + \varphi_0 = \arcsin \frac{P}{P_0} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{P}{P_0} = \sin \left(\frac{\pi t}{T_0} + \varphi_0 \right) \Rightarrow P(t) = P_0 \sin(\omega t + \varphi_0), \text{ где } \omega = \frac{\pi}{T_0}. \end{aligned}$$

Очевидно, что рассматриваемая модель процесса изменения цены на товар, функция плотности вероятности которой подчиняется распределению Коши, является динамической моделью периодического процесса. В экспериментах, связанных с построением гистограммы, самым важным для прогнозирования цены во времени, необходимо найти две характеристики процесса: период T_0 и начальную фазу φ_0 .

Если основными параметрами системы рынка считать *цену* товара P и *скорость* ее изменения, то в фазовом пространстве состояний системы для каждого момента времени можно ввести вектор состояния $\vec{R}(P, P')$. Так как связь переменных со временем выражается через тригонометрические функции, то можно записать:

$$\begin{cases} P = P_0 \sin(\omega t + \varphi_0) = a \sin \varphi, \\ P' = \omega P_0 \cos(\omega t + \varphi_0) = b \cos \varphi, \end{cases}$$

откуда следует (при $\sin \varphi = \frac{P}{a}$, $\cos \varphi = \frac{P'}{b}$): $\frac{P^2}{a^2} + \frac{(P')^2}{b^2} = \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$.

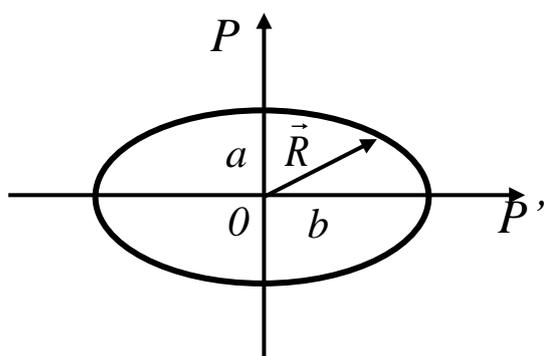


Рис. 43. Фазовая траектория процесса изменения случайной величины P и скорости ее изменения P'

На диаграмме состояний рынка, построенной в переменных P и P' , полученное уравнение будет представлять собой эллипс (рис. 43). Эта кривая второго порядка в данном случае называется фазовой траекторией и представляет собой еще одну модель рассматриваемого процесса. Так как основные переменные на фазовой траектории согласованы во времени, то процесс называется стационарным. Не изменяющимися характеристиками процесса являются полуоси эллипса, то есть величины P_0 и $P_0\omega$, а также

величина площади эллипса $S = \pi ab = \pi \omega P_0^2$. При нестационарном процессе (например, инфляционном росте цен) фазовая траектория будет представлять собой спираль.

§ 3.3. Модель распределения вероятностей для посетителей рынка

Пусть большое количество посетителей рынка N , в момент его открытия хаотично двигаются по рыночной площади (рис. 44). Если известны размеры всей площади S , можно определить вероятность попадания ровно n -числа посетителей из N в произвольно выбранную торговую s - палатку (площадью s), находящуюся на территории рынка. Будем решать задачу при условии, что среди палаток нет предпочтительных по своим товарам и ценам. В этом случае все торговые точки являются равноправными. Так как движение людей хаотично, то их количество – n , посетившее выбранную палатку является случайной величиной, для которой можно найти распределение $P(n)$.

Мысленно пронумеруем всех посетителей и тогда вероятность попадания одного из них, выбранного под номером №1 в палатку s будет равна $p_{, 1}(s) = s/S$; вероятность попадания двух первых по номеру людей в

торговую точку (по теореме умножения вероятностей) будет равна $p_{1, 1, 2}(s) = (s/S)^2$. Наконец, вероятность попадания от первого по номеру посетителя до n -го в выбранной палатке окажется равной $p_{1, 1, 2, \dots, n}(s) = (s/S)^n$.

Остальные посетители не должны попасть в выбранную точку. Вероятность этого события по аналогии с предыдущими вариантами будет равна $p_{1, (n+1), (n+2), \dots, N}(S-s) = \left(\frac{S-s}{S}\right)^{N-n}$. Для того, чтобы **только n** первых

по номеру посетителей попали в выбранную палатку, должны выполняться два последних события совместно с вероятностью, равной произведению вероятностей этих событий: $p(n) = \left(\frac{s}{S}\right)^n \left(\frac{S-s}{S}\right)^{N-n}$. Для расчета вероятности

попадания **любых n** посетителей, а не только первых по номеру, в выбранную торговую точку, необходимо сложить вероятности $p(n)$ столько раз, сколько существует вариантов выбора числа n – посетителей с неповторяющимися номерами из общего их количества N .

Из комбинаторики известно, что это число определяется сочетаниями из N по n . Тогда окончательно, так же, как это было сделано при выводе распределения молекул идеального газа по сосуду будем иметь:

$$P(n) = C_N^n \left(\frac{s}{S}\right)^n \left(\frac{S-s}{S}\right)^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{s}{S}\right)^n \left(1 - \frac{s}{S}\right)^N \left(1 - \frac{s}{S}\right)^{-n}.$$

Для того, чтобы вести расчет только через количество посетителей рынка, введем параметр распределения m - как такое количество людей, которое пропорционально размеру выбранной палатки. Тогда всей площади рынка будет соответствовать полное число людей N и можно от отношения площадей перейти к отношению чисел посетителей: $s/S = m/N$. Полученное выше распределение можно упростить, считая, что, во-первых, N велико и, во-вторых, справедлива формула приближенного вычисления Стирлинга для $N! \approx (N/e)^N$ (см. справочники по математике). Тогда получим для $P(n)$

следующее выражение: $P(n) = \frac{m^n}{n!} e^{-m}$.

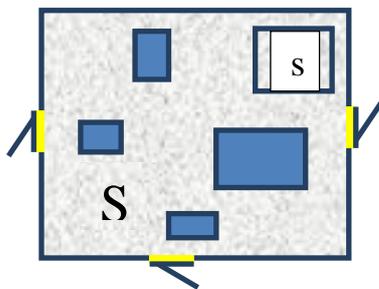


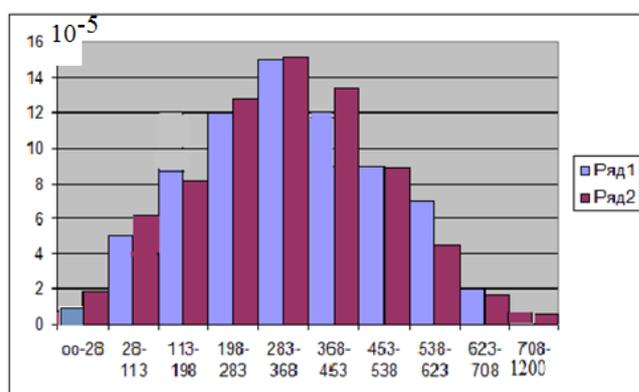
Рис. 44. Рыночная площадь

Полученная формула **распределения**, такая же как и для распределения молекул по сосуду, является математической моделью одной из проблем рынка, и ее можно применять для решения задач.

§ 3.4. Модель распределения вероятностей по доходам участников рынка

Рассмотрим следующую модель статистического распределения участников рынка (владельцев торговых точек) N по получаемым каждым из них доходом R , величина которого является случайной. В комплекс условий входит «однородность» рынка, которую можно предложить, выбрав, например «рынок продовольственный», или «книжный рынок», доходы от продаж у участников которого сопоставимы. Соответствующая доля участников с определенным доходом, приходящимся на единицу дохода (например, на 1 руб.) определит распределение частотной плотности вероятности. Это распределение при большой выборке или даже при полном опросе всех N участников может быть аппроксимирована некоторой функцией, позволяющей ответить на вопросы, возникающие при работе рынка.

Приведем конкретный пример работы небольшого продовольственного рынка по результатам выборки в разное время года, когда сезонная активность покупателей сказывается на распределении. Проводился месячный опрос участников рынка, результаты которого в виде гистограммы приведены на рис. 45. Наиболее часто встречаемый ежедневный доход, который в статистике называется модой, оказался близким к величине 400 руб. Размеры интервалов подбирались таким образом, чтобы в каждом интервале, начиная со второго, присутствовали данные не менее, чем 10 участников рынка. Вид гистограммы легко аппроксимируется графиком



функции распределения, который подробно анализирует распределение для молекул идеального газа по скоростям (Статистика, Часть 1.). Этот анализ, проведенный нами выше, проведем еще раз, заменив случайные величины скоростей молекул на случайные величины дохода участников рынка.

Рис. 45. Гистограмма распределения участников рынка по доходам

Запись функции распределения и основные характеристики распределения, полученные с учетом условия нормировки, должны соответствовать расчетам, проведенным нами ранее. В итоге имеем (3.4.1):

$$f(R) = \frac{dp}{dR} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} R^2 e^{-\alpha R^2},$$

$$R_i = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \quad \langle R \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}}; \quad R_{\text{éâ}} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2\alpha}}. \quad (3.4.1)$$

Знание распределения позволяет построить функцию общего вида при различных значениях наиболее вероятной величины дохода (рис. 46):

$$f(R) = \frac{dp}{dR} = 4\pi \left(\frac{1}{R_i^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} R^2 e^{-\frac{R^2}{R_i^2}} \quad (3.4.2)$$

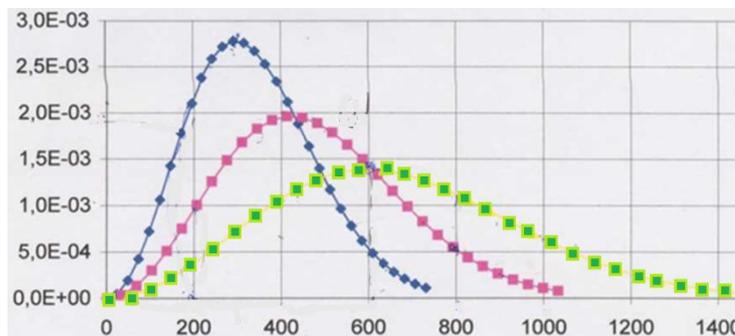


Рис. 46. Графики функции распределения по доходам при $R_n=300$ руб.; $R_n=400$ руб.; $R_n=600$ руб.

В качестве закрепления материала, рекомендуется найти ответы на следующие вопросы.

1. Что показывает конкретная точка на графике по отношению к отдельному участнику рынка и ко всем участникам «в целом»?
2. Как по графику оценить долю участников, доходы которых попадают в интервал от R_1 до R_2 ?
3. Что показывает условие нормировки функции распределения?
4. Как изменится вид графика распределения при увеличении активности покупателей, или при ее понижении?

§ 3.5. Модель экономической системы межотраслевого баланса

Для описания операций в экономике рассмотрим в качестве математического языка – «язык» матриц. В конечном счете, взаимодействие экономических структур в системе, выраженное в матричной форме, позволяет давать обоснование самого факта рождения устойчивой системы. Именно межотраслевой баланс, как яркий пример экономической системы был впервые описан Леонтьевым на языке матриц.

Статистические, производственные показатели, а также расчеты, производимые на основе полученной информации, часто требуют сохранения результатов для их дальнейшего использования. В этом случае создаются числовые таблицы, в которых информация в той или иной степени упорядочена. В таблицу могут быть внесены характеристики элементов какого-либо множества, параметры состояния системы и порядок применения операций, так как и операции могут являться элементами определенных множеств (например, в теории групп симметрии – операции симметрии). Возникает проблема оптимального использования таблиц, то

есть проблема операций (действий) с таблицами данных. Рассмотрим конкретные примеры.

Пусть, в простейшем случае, ежемесячные затраты из семейного бюджета Y складываются из трех основных видов товара $((Q_1, Q_2, Q_3))$, приобретаемых в трех различных магазинах (M_j) по различным ценам (разного сорта). Количество товаров Q_β , купленных в январе и Q_δ , купленных в феврале, составят таблицы следующего вида:

$$Q_\beta = \begin{array}{c|ccc} Q_i \setminus M_j & M_1 & M_2 & M_3 \\ \hline Q_1 & 10 & 15 & 20 \\ Q_2 & 2 & 3 & 5 \\ Q_3 & 1 & 2 & 1 \end{array}; Q_\delta = \begin{array}{c|ccc} Q_i \setminus M_j & M_1 & M_2 & M_3 \\ \hline Q_1 & 10 & 10 & 15 \\ Q_2 & 3 & 4 & 5 \\ Q_3 & 2 & 1 & 3 \end{array}.$$

Численное значение в каждой таблице, то есть ее элемент q_{ij} , определяется двумя параметрами – индексами при Q_i и M_j . Так, например, из первой таблицы $q_{12} = 15$, а из второй таблицы $q_{22} = 4$. Если количество индексов в строке таблицы или в столбце будет более десяти, то между индексами придется писать запятую. В общем виде, каждая из таблиц может быть представлена следующим образом (таблица товаров):

$$Q = \{q_{ij}\} = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} \end{pmatrix}.$$

Таблица элементов q_{ij} , расписанных по m строкам и n столбцам, называется матрицей. Если число строк и столбцов совпадают ($m=n$), то матрица называется квадратной. Наибольшее число строк (или столбцов) в квадратной матрице определяют ее порядок.

Таблица товаров является, таким образом, квадратной матрицей третьего порядка (матрицей товаров). Рассмотрим действия (операции), которые можно производить с матрицами.

Имея матрицы закупок товаров за каждый месяц, легко подсчитать количество товаров, приобретенных за два месяца. Для этого, действуя по смыслу, необходимо сложить числа в соответствующих местах обеих матриц. В результате получаем общую матрицу товаров.

$$Q = Q_\beta + Q_\delta = \begin{pmatrix} 10 & 15 & 20 \\ 2 & 3 & 5 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 10 & 10 & 15 \\ 3 & 4 & 5 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 20 & 25 & 35 \\ 5 & 7 & 10 \\ 3 & 3 & 4 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, матрицы можно складывать по правилу: $q_{ij} = q_{ij}(\beta) + q_{ij}(\delta)$.

Очевидно, что если матрицы закупок за каждый месяц одинаковы, то при поиске общего количества товаров за k месяцев, каждый элемент матрицы необходимо сложить k раз, то есть умножить на k . В общем виде это

записывается следующим образом: $Q = kQ_B$. Поэтому матрицы *можно умножать на число*.

Пусть теперь нас интересуют ежедневные затраты, производимые за три дня покупок товаров трех сортов в трех различных магазинах, то есть, в общем случае, по разной цене. Теперь мы имеем две матрицы: матрицу закупок товаров $Q = \{q_{ij}\}$ за три дня и матрицу цен $P = \{p_{ij}\}$ товаров различного сорта в трех магазинах. Очевидно, что произведение количества товаров на соответствующие им цены, позволит определить произведенные затраты Y .

$$\begin{array}{r}
 \begin{array}{cccc}
 \tilde{A} \backslash \tilde{N} & 1\tilde{n} & 2\tilde{n} & 3\tilde{n} \\
 \tilde{N} \backslash \tilde{I} & 1\tilde{i} & 2\tilde{i} & 3\tilde{i}
 \end{array} \\
 Y = Q \cdot P = \begin{array}{cccc}
 1\tilde{a} & q_{11} & q_{12} & q_{13} \\
 2\tilde{a} & q_{21} & q_{22} & q_{23} \\
 3\tilde{a} & q_{31} & q_{32} & q_{33}
 \end{array} \times \begin{array}{ccc}
 1\tilde{n} & p_{11} & p_{12} & p_{13} \\
 2\tilde{n} & p_{21} & p_{22} & p_{23} \\
 3\tilde{n} & p_{31} & p_{32} & p_{33}
 \end{array} = \\
 = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} & y_{13} \\ y_{21} & y_{22} & y_{23} \\ y_{31} & y_{32} & y_{33} \end{pmatrix}.
 \end{array}$$

В таблицах закупок товара и цен использованы следующие обозначения: Д – дни; С – сорт товара; М – номер магазина. Теперь опишем матрицу $Y = \{y_{ij}\}$, которая получилась в результате предварительных расчетов. Для этого выберем произвольный элемент, например y_{23} , и рассмотрим процедуру его вычисления. Индексы при элементе указывают, что речь идет о затратах второго дня при покупке товаров всех сортов в третьем по номеру магазине. Для того, чтобы получить соответствующее число, необходимо выбрать из матрицы товара за второй день товары первого сорта (q_{21}) и умножить это количество на цену товаров первого сорта по ценам третьего магазина (p_{13}). Затем сюда прибавить затраты на закупку во второй день товаров второго сорта (q_{22}) по ценам третьего магазина (p_{23}) и, наконец, сложить с затратами за второй день по закупке товаров третьего сорта (q_{23}) по ценам третьего магазина (p_{33}). В итоге имеем: $y_{23} = q_{21}p_{13} + q_{22}p_{23} + q_{23}p_{33}$. Можно заметить, что при сложении, первый и последний индексы не изменяются, а суммирование производится по промежуточному индексу, стоящему между первым и последним. Поэтому для произвольного элемента матрицы затрат следует составить равенство:

$q_{ij} = \sum_{k=1}^n q_{ik} p_{kj}$, где n – порядок матрицы Y . Таким образом, матрицы *можно умножать* и правилом умножения является полученное равенство. В матричной форме это можно записать так:

$$\begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_{11} \\ p_{21} \\ p_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{11} \\ y_{21} \\ y_{31} \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим, в качестве примера, систему линейных уравнений в виде: $\begin{cases} a_1x + b_1y = c_1 \\ a_2x + b_2y = c_2 \end{cases}$, которую перепишем следующим образом: $\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = y_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = y_2 \end{cases}$,

где произведена замена: $a_1 = a_{11}$, $b_1 = a_{12}$, $a_2 = a_{21}$, $b_2 = a_{22}$, $x = x_1$, $y = x_2$, $c_1 = y_1$, $c_2 = y_2$. При этом смысл системы уравнений не изменился, а запись получила новую интерпретацию в матричной форме. Действительно, по

правилу умножения матриц, будем иметь: $\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}$.

Теперь очевидно, что записано равенство, в котором использованы квадратная матрица второго порядка $A = \{a_{ij}\}$ и две матрицы – столбцы – для переменных (x_1, x_2) и (y_1, y_2) . Первую из них обозначим $X = \{x_i\}$, а вторую $Y = \{y_i\}$. Тогда вместо системы уравнений, приведенной выше, будем иметь

матричное уравнение: $AX=Y$.

Рассмотрим теперь применение матричного исчисления к задачам межотраслевого баланса в экономической сфере. Для простоты ограничимся анализом взаимодействия двух предприятий, принадлежащих различным отраслям производства товаров. Совокупный продукт, производимый каждым предприятием, можно разделить на три части, одна из которых идет на собственные нужды (π_{ii}), вторая – на обмен с предприятиями другой отрасли производства (π_{ij}) и, наконец, третья часть (y_i) представляет собой объем продукции, идущей к потребителю. Каждая из этих частей имеет денежное выражение, поэтому все величины можно будет сравнивать без какого-либо переводного коэффициента. Система, состоящая из двух предприятий (также можно говорить и о двух отраслях) представлена на схеме (рис. 47). Обозначая совокупный продукт первого предприятия x_1 , а второго предприятия x_2 , получаем систему уравнений, верхнее из которых

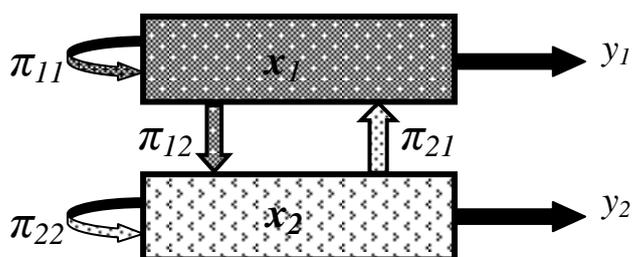


Рис. 47. К межотраслевому балансу двух предприятий

относится первому, а нижнее ко второму предприятию:

$$\begin{cases} x_1 = \pi_{11} + \pi_{12} + y_1 \\ x_2 = \pi_{21} + \pi_{22} + y_2 \end{cases}.$$

На собственные нужды затрачивается доля a_{11} от совокупного продукта x_1 , равная π_{11}/x_1 , то есть можно записать равенство: $a_{11} = \pi_{11}/x_1$.

Соответственно, $a_{12} = \pi_{12}/x_2$, так

как полученный вторым предприятием от первого предприятия поток промежуточного продукта π_{12} составит долю от совокупного продукта x_2 второго предприятия.

Аналогично рассуждая, имеем: $a_{22} = \pi_{22}/x_2$, $a_{21} = \pi_{21}/x_1$. Поэтому систему уравнений можно переписать следующим образом:

$$\begin{cases} x_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + y_1 \\ x_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + y_2. \end{cases}$$

Полученная система уравнений, представляющая собой баланс предприятий, может быть записана в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} \Rightarrow X = AX + Y. \quad (3.5.1)$$

Вектор X в этом уравнении представляет собой валовой продукт, вектор Y конечный продукт совместной деятельности предприятий, а матрица A является матрицей прямых затрат. Если в системе совместного выпуска продукции участвует много предприятий и целые отрасли, то векторы становятся многомерными, а матрица затрат имеет высокий порядок.

Матричная модель межотраслевого баланса была впервые предложена в экономике нобелевским лауреатом В. Леонтьевым и уравнение (3.5.1) называется *уравнением Леонтьева*. Рассмотрим пример на решение уравнения Леонтьева.

Допустим, что необходимо определить конечный продукт деятельности предприятий (или диктуемое спросом, предложение на рынке) Расчет производится при заданных условиями затратах и знании совокупного продукта предприятий, участвующих в совместной деятельности. Тогда, как это делается с обычными уравнениями, переносится в одну сторону «неизвестное», а в другую – «известное». Из уравнения Леонтьева, в этом случае, получим матричное уравнение: $Y = X - AX$, которое необходимо решить.

Для решения введем *единичную* матрицу I , то есть такую, произведение которой на любую матрицу A не меняет ее коэффициентов a_{ij} . Поэтому такая матрица и названа единичной, поскольку она, так же как обычная единица среди чисел, при умножении не меняет соответствующей величины. По определению единичной матрицы, можно записать, в частности, для матрицы X следующее выражение: $X = I \cdot X$. Легко показать, что свойствами единичной матрицы обладает «диагональная» матрица, у которой все элементы с одинаковыми индексами ($i = j$) равны единице, а с различными индексами ($i \neq j$) равны нулю. Действительно, 0. Тогда решаемое матричное уравнение можно записать следующим образом: $Y = IX - AX = (I - A)X$.

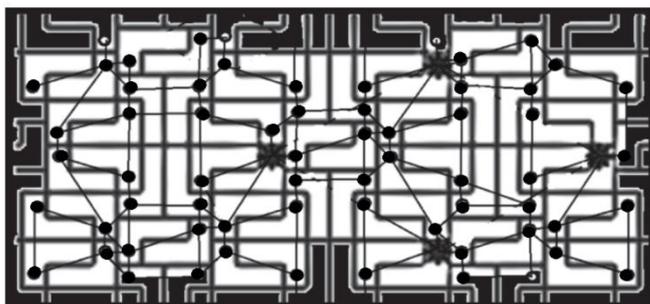
В скобках этого уравнения разность матриц, которая, как и сумма матриц, также является матрицей. Обозначим эту матрицу B . Тогда

$$B = \begin{pmatrix} 1 - a_{11} & -a_{12} \\ -a_{21} & 1 - a_{22} \end{pmatrix}$$

и после вычисления соответствующих коэффициентов, по известной матрице A , можем найти матрицу Y , используя правило умножения матриц: $Y = BX$.

§ 3.6. Модель экономической системы, основанной на связях

Рассмотренную модель Леонтьева легко обобщить на систему, образованную связями между предприятиями или финансовыми структурами. Пусть мы имеем фазовое пространство состояний эволюционирующей системы, для которой определены основные социально-экономические параметры выраженные в определенных единицах измерения. Пусть также в этом пространстве могут существовать *элементарные* производители, объединяющиеся между собой внутренними и внешними связями. Под словом «существовать» будем понимать «иметь определенные параметры». Наличие внутренней связи между элементарными производителями будет указывать на их объединение в одну *подсистему*, а наличие внешних связей будет характеризовать взаимодействие подсистем между собой (как в модели Леонтьева).



Для элементарной подсистемы количество внешних связей ограничено и возникает стремление к расширению, то есть к увеличению числа связей, путем их объединения в подсистему.

Рис. 48. Граф сети для разбиения пространства на области

Процесс «накопления» параметров в фазовом пространстве будет означать переход всей системы из условно выбранного начального состояния (с малыми параметрами) на новый уровень с другими параметрами.

Если параметры меняются дискретно, то совокупность большого числа переходов приведет фазовое пространство, в котором зафиксированы все этапы эволюции, к **разбиению** на отдельные, в общем случае, не элементарные области. Этот процесс назовем «кластеризацией». Условно выбранные точки – центры областей – задают математическую структуру сети, называемую графом (рис. 48).

Общие границы между отдельными подсистемами в разбиении выделяют «соседей» выбранной подсистемы, другими словами, количество внешних связей (ребер графа). Таким образом, результат развития системы, будет геометрически представлять собой своеобразную «карту местности»,

на которую наложен «растущий» из условно выбранной начальной области, граф.

Тем не менее, развитие системы, происходящее без разрыва связей должно выглядеть как переход от первого «окружения» исходной области ко второму окружению и т.д. с соблюдением принципа сохранения локальных (индивидуальных) правил соседства, основанных на связях. **Исследование разбиений показало, что хаотически распределенные локальные связи между подсистемами не приводят к устойчивой динамике роста, пока в качестве согласования на связи не будет наложено условие симметрии.** Учитывая важность периодических процессов в природе, выберем в качестве симметрического преобразования элементарные трансляции, образующие решетку так, как это принято в физике твердого тела. Для конечного числа подсистем это приводит к понятию фундаментальной области периодического разбиения, кластера, состоящего из ограниченного набора этих подсистем, трансляционно размноженных (перенесенных) в основных направлениях изменения параметров системы.

Процесс эволюции системы начинается с выбора исходной подсистемы, ее первого окружения ближайшими соседями, затем второго окружения и так далее, пока не начинает выявляться стационарная структура роста (рис. 49).

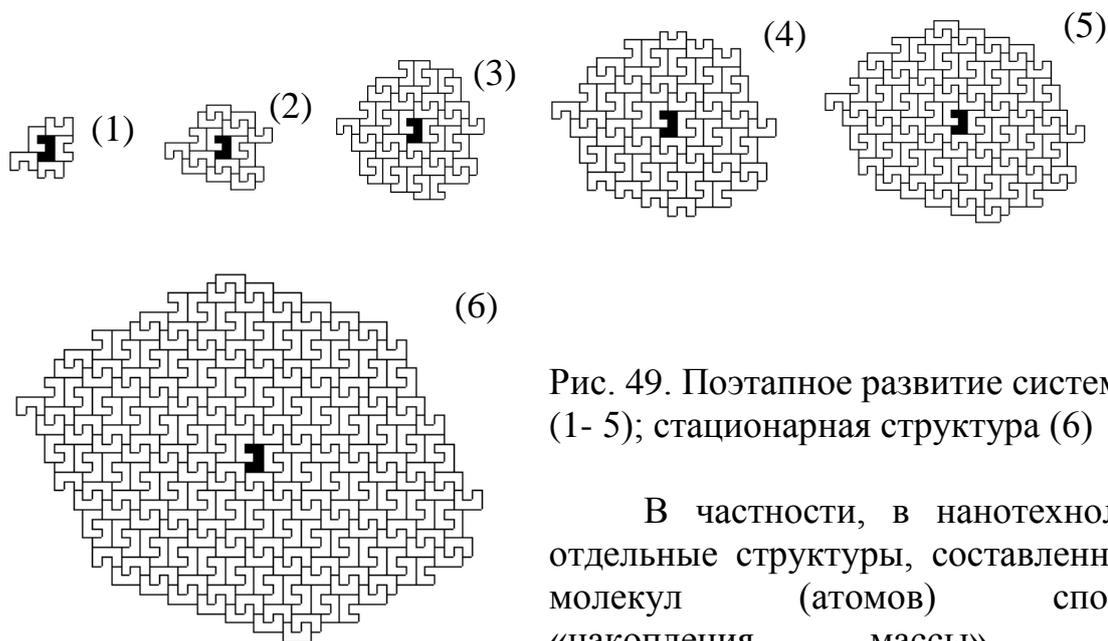


Рис. 49. Поэтапное развитие системы (1- 5); стационарная структура (6)

В частности, в нанотехнологии, отдельные структуры, составленные из молекул (атомов) способом «накопления массы», давно исследуются и называются «нанокластерами» (§1.12). Устойчивость нанокластеров достигается тогда, когда на каждом слое (или на поверхности сферы в трехмерном пространстве) создается плотная «упаковка», то есть построение слоя завершено. Количество молекул на завершеном слое называется «магическими числами» и они определяют **устойчивость** каждого кластера. Информация о структуре определяется по картине рассеяния волн на нанокластере (когда это возможно) и, при больших размерах, выстраивается в «обратную решетку». Эта решетка определяет

многие **свойства** кластеров и теоретически рассчитывается с помощью математических методов, называемых преобразованиями Фурье. Справедливо и обратное, когда расчет с применением преобразования Фурье от обратной решетки определяет структуру самого кластера.

Для периодических структур доказана теорема В. Журавлева об устойчивой форме послойного роста структур, определяющей форму кристалла в виде многогранника (многоугольника в двумерном случае). Из неперiodических структур особый интерес представляют квазипериодические, которые можно рассматривать как модели квазикристаллов.

Простейшим с точки зрения их устройства следует считать одномерные квазипериодические разбиения. Самым известным из них является так называемый одномерный кристалл Фибоначчи – одномерное квазипериодическое разбиение, построенное на основе золотого сечения.

Золотым сечением $\tau = (\sqrt{5} - 1)/2 \approx 0.618034\dots$ называют один из корней

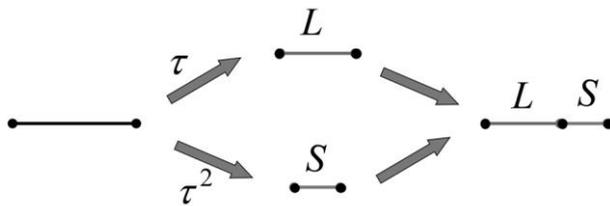


Рис. 50. Деление отрезка с использованием золотого сечения

квадратного уравнения $x^2 + x - 1 = 0$. С помощью золотого сечения можно разбить произвольный единичный отрезок на два отрезка длиной τ и τ^2 (рис. 50). Построим с помощью этого разбиения последовательность отрезков по следующей рекуррентной процедуре.

В качестве начальной последовательности выберем один отрезок единичной длины. Каждую следующую последовательность будем получать из предыдущей последовательности разбиением всех единичных отрезков с последующим растяжением всей последовательности в $1/\tau$ раз. Разбиение отрезков называют инфляцией, а последующее растяжение – дефляцией, поэтому сам метод называют методом инфляции-дефляции. На рис. 51

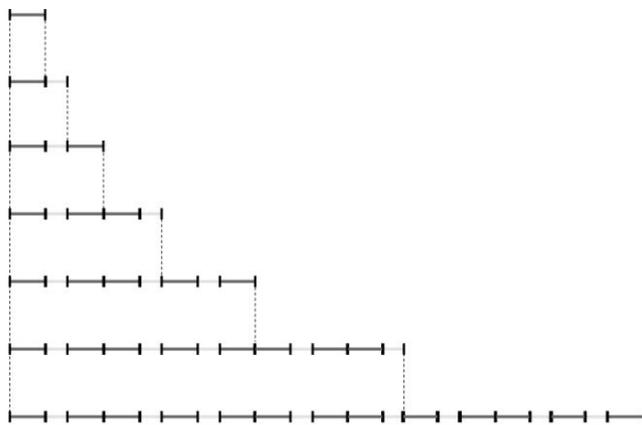


Рис. 51. Первые шесть итераций построения последовательности отрезков

показаны первые 6 итераций построения последовательности отрезков.

Заметим, во-первых, что каждая полученная последовательность отрезков содержит предыдущую как часть, во-вторых, количества коротких и длинных отрезков на k -ом шаге соответствуют двум последовательным членам t_k и t_{k+1} последовательности Фибоначчи $(1, 1, 2, 3, 5, 8, \dots)$. Поэтому, если рассмотренную

процедуру продолжить в бесконечность, в пределе получим бесконечное разбиение на отрезки двух типов, которое не может содержать параллельный перенос, так как в пределе отношение количеств отрезков разного типа

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t_n}{t_{n+1}} = \tau - \text{иррациональное число.}$$

В двумерном случае аналогом одномерного квазикристалла Фибоначи можно считать двумерное квазипериодическое разбиение Розы. Для его построения рассмотрим кубическое уравнение $x^3 + x^2 + x - 1 = 0$, которое

имеет один действительный корень $\zeta \approx 0.543689\dots$ и два комплексных корня $\beta \approx -0.771844 - 1.115142i$ и комплексно сопряженный к нему. В качестве исходного элемента выберем фигуру T с фрактальными границами, которую называют фракталом Розы. Умножая множество точек на комплексной плоскости, принадлежащих T , на β^{-1} , β^{-2} и β^{-3} , получим фигуры T_R , T_G и

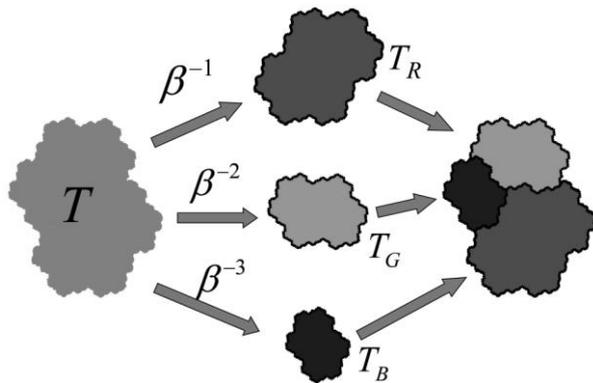


Рис. 52. Разбиение фрактала Розы на три подобные фигуры

T_B , соответственно, которые разбивают исходную фигуру T на подобные ей фигуры (рис. 52).

Это разбиение задает инфляцию, а в качестве дефляции возьмем умножение на β . Если в качестве исходного элемента взять так называемое ядро – совокупность фигур T_R , T_G и T_B вблизи начала координат, то, применяя инфляцию-дефляцию, получим последовательность конечных разбиений на плоскости, которая в пределе дает квазипериодическое разбиение всей плоскости, названное разбиением Розы. На рис. 53

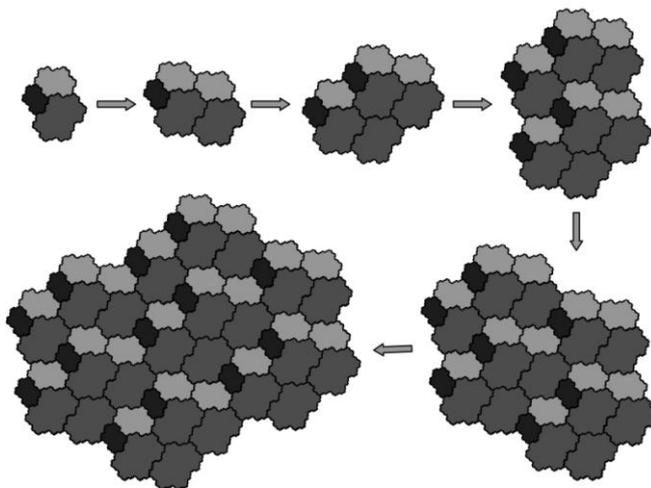


Рис. 53. Первых 5 итераций построения квазипериодического разбиения Розы

представлены 5 первых итераций построения квазипериодического разбиения Розы.

Интересным представляется исследование послойного роста квазипериодического разбиения Розы. Выберем, для определенности, в

качестве затравки послойного роста одну из фигур T_R - фигуру первого типа. На рис. 54 показан процесс послойного роста и формирующийся при этом

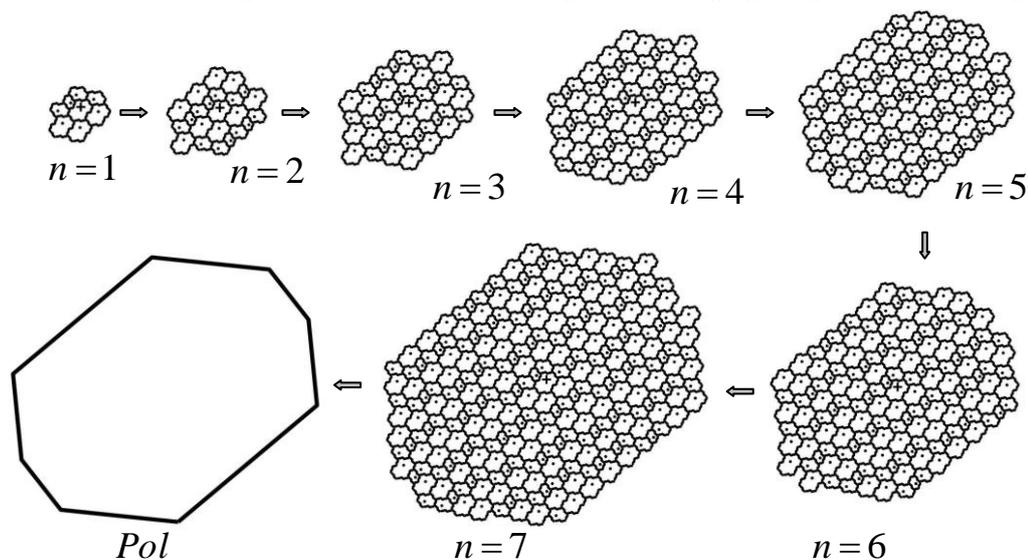


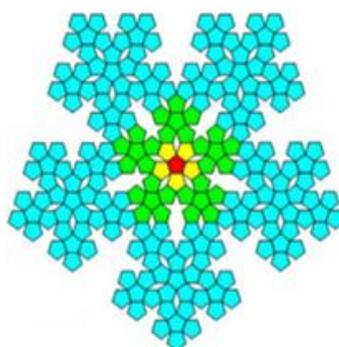
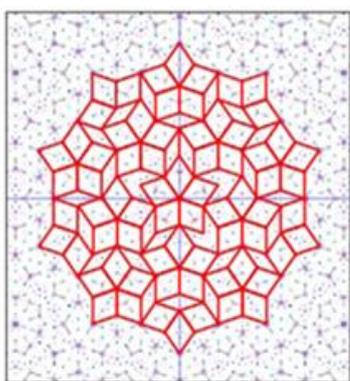
Рис. 54. Первые 7 координационных окружений и восьмиугольник роста разбиения Розы

многоугольник послойного роста для разбиения Розы. Разбиение Розы имеет многоугольный рост в форме выпуклого центрально-симметричный восьмиугольник

Для сложных экономических систем, связанных с финансовыми накоплениями, их состояние находит отражение в биржевых индикаторах, которые меняются так, что задача прогнозирования значительно отличается своей сложностью от задачи роста наноструктур, тем более, что и в этой области многие задачи еще не решены. Тем не менее, симметрия, как наиболее продуктивный метод анализа систем, регулирует все сферы научного подхода к любой системе и уже давно используется при анализе состояния рынка («волны Элиотта», то есть наличие периодичности или трансляционной симметрии; «числа Фибоначчи», определяемые вращательной симметрией оси пятого порядка, циклы Кузнецца и др.). Следует учесть, что при анализе симметрии экономических систем, так же как и при анализе структур вещества, существует большое разнообразие и в самих типах внутренних симметрий, поэтому получение информации в этой области требует *индивидуального подхода к каждой задаче*. При внедрении компьютерных методов математического моделирования самих систем и их свойств, то есть создании так называемых «торговых или биржевых роботов», ситуация может измениться в сторону увеличения вероятности прогнозирования, адекватного будущей реальности. В основу многих методов моделирования кладется модель разбиения пространства состояния системы на отдельные кластеры.

§ 3.7. Модель экономической системы, основанная на неперiodической симметрии

В заключение, рассмотрим модель экономической системы с симметрией пятого порядка, приводящей, как известно из математики, к числам Фибоначчи. При этом будем основываться на тех же принципах, которые применены к системам в предыдущей модели. В математике модель разбиения пространства с симметрией 5-го порядка была предложена Пенроузом и часто называется «мозаикой Пенроуза» (рис.50). В физических исследованиях так же были обнаружены квазикристаллы, нарушающие своим строением симметрию решетки, но имеющие симметрии осей поворота пятого, седьмого и др. порядков.



Для моделирования кластеров, в качестве исходной структуры выберем модель накопления по Пенроузу (рис. 50, слева), Фурье – образ которой приводит к фрактальной структуре роста с симметрией оси пятого порядка (см. рис. 50, справа).

Рис. 50. Модели накопления и роста

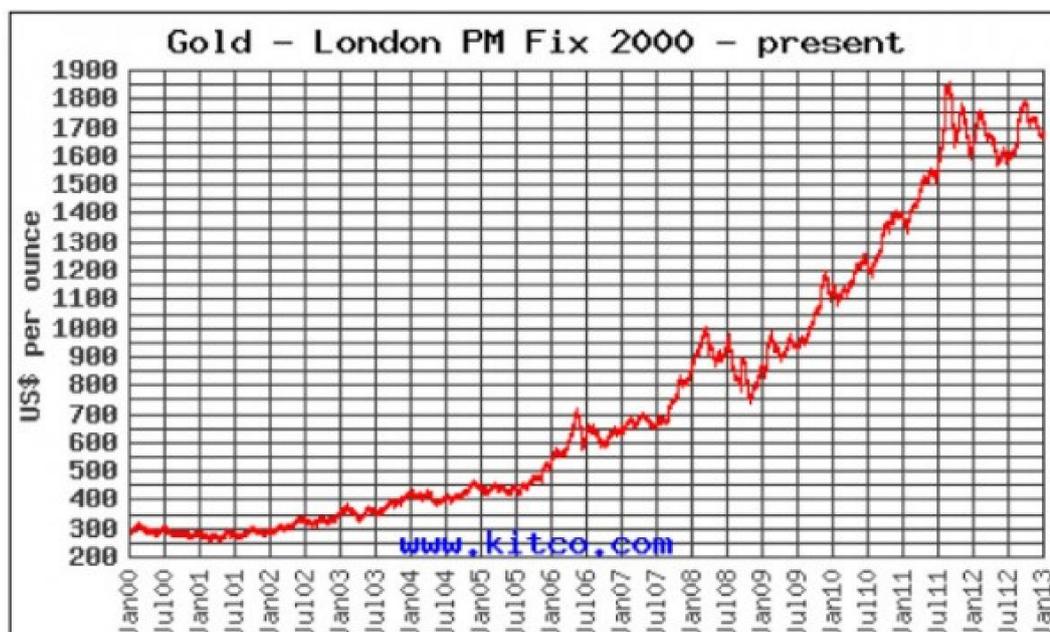


Рис. 51. Диаграмма роста цены на золото с 2000 до 2013 года

Применим рассмотренные модели накопления и роста к ситуации на рынке золота, рост цены которого на Лондонской бирже графически представлен на рис. 51. Золото накапливается государствами и является эквивалентом устойчивости финансовой системы и индикатором уровня благосостояния. Как мы видим, начиная с 2003 года, происходит скачкообразное изменение цены, но при стабильном среднем росте.

Основываясь на магических числах устойчивой последовательности роста фрактальной структуры (рис. 50) с симметрией 5-го порядка, сопоставив модельные и реальные положения максимумов (рис. 52). Можно дать обоснованный прогноз взлета цены в 2016-17 году, а затем через период времени 8 лет.

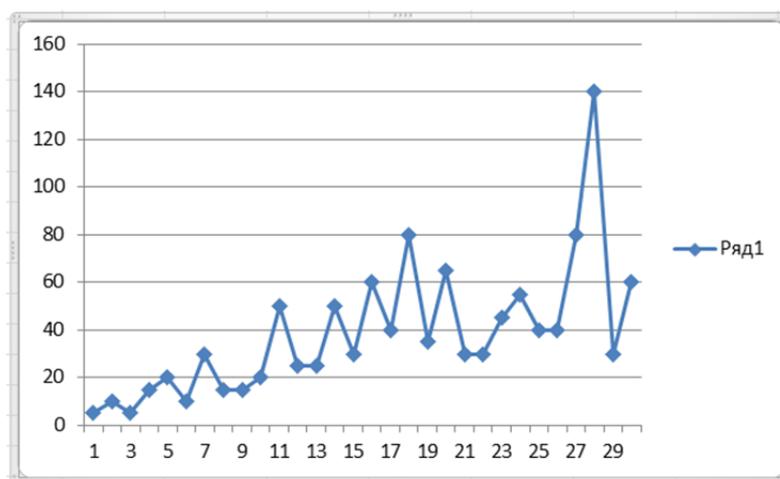


Рис. 52. Динамика роста (магические числа) в структуре с симметрией 5-го порядка

В заключение, еще раз следует обратить внимание на тот факт, что Рынок подобен квантовой системе: всякая информация (деловая, социальная, политическая и др.) резко меняет состояние системы и изменяет устойчивость процессов. Если в финансовых кругах вера в правоту модели будет слишком велика, то эта вера и соответствующие действия «игроков» погубят адекватность прогнозов и реальности. В то же время, возможность прогнозирования в «хаосе» событий существует всегда вследствие общего принципа нарушения симметрии. Как было сказано нобелевским лауреатом П. Кюри: «Это она, диссимметрия творит явление». Под термином «диссимметрия» подразумевается недостаточная или нарушенная симметрия системы. Важно только определить, возникло это явление естественным путем или вызвано направленным действием интеллекта: в первом случае, природа «играет» с нами, а во втором, мы играем друг с другом.

Изложение материала этого пособия в учебном процессе Вуза предусматривает активное участие студентов, как на практических занятиях, так и при самостоятельной работе, в соответствии с учебными планами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

I. Основная литература

1. Шпольский Э.В. Атомная физика. – М.: Наука, -1974. т.1. – 576 с., т.2. – 448 с. .
2. Мау В.А. Экономическая теория и экономическая политика./Сочинение в 6 томах, Книга 1./ – М., издательский дом «Дело»., 2013, т. 5., – 840с.
3. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – М.: Высшая школа, 2002.– 718 с.
4. Рау В.Г. Практический курс математики и общей теории статистики. – М. : Высшая школа, 2006. –126 с.

II. Дополнительная литература

5. Рау Т.Ф. Квантовая физика в курсе «Общая физика».– Владимир. – изд. «ВГПУ». – 2006. – 40 с.
6. Экономическая теория: основные понятия, тесты, задачи /под ред. д.э.н., профессора В.И. Кушлина и д.э.н., профессора Г.Ю. Ивлевой. – М. изд. РАГС, 2011, –338с.

Учебное издание

Рау Валерий Георгиевич
Рау Тамара Федоровна
Малеев Андрей Владимирович

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
В КВАНТОВОЙ ФИЗИКЕ ЭКОЛОГИИ И ЭКОНОМИКЕ**

Учебное пособие



Компьютерный набор, корректура
и форматирование автора
Технический редактор Кулакова Г.А.
Подписано в печать 15.07.2015
Бумага офсетная.
Гарнитура NewtonС
Формат 60×84 1/16
Печать трафаретная. Печ. л. 9.
Тираж 500 экз. Заказ № 030-15.

Отпечатано в типографии ИД «Академия Естествознания»,
440026, г. Пенза, ул. Лермонтова, 3