

***INTERMEDIATE
QUANTUM MECHANICS***

***HANS A. BETHE
Cornell University***

W. A. BENJAMIN, INC. NEW YORK — AMSTERDAM 1964

Г. БЕТЕ

***КВАНТОВАЯ
МЕХАНИКА***

Перевод с английского

Под редакцией

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «М И Р» • МОСКВА 1965

Настоящая книга написана одним из ведущих зарубежных физиков-теоретиков Гансом Бете. Она содержит подробное изложение приближенных расчетных методов, постоянно применяемых в квантовой теории атомов и молекул. Знакомство с этими методами совершенно необходимо физическому-теоретику и полезно экспериментатору при интерпретации опытных данных.

Книгу можно рекомендовать студентам старших курсов — физикам (в качестве дополнительного пособия по курсу квантовой механики), а также аспирантам и научным работникам — физикам и химикам.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Один из выдающихся мастеров современной теоретической физики, Ганс Бете, прочитал недавно курс лекций по квантовой механике. В результате появилась эта весьма своеобразная книга, названная автором «Intermediate Quantum Mechanics» (буквально «Квантовая механика на промежуточном уровне»). На самом деле она представляет собой учебник по приближенным методам квантовой теории атомов и молекул. Квантовая механика как таковая считается здесь известной и ставится, по существу, только один вопрос: как фактически решать уравнения квантовой механики в различных конкретных случаях? Хорошо известно, что подавляющее большинство задач квантовой теории атома и молекулы пока что можно решать только приближенно, и личный опыт исследователя здесь весьма важен. Опыт Бете — вычислителя в этом смысле громаден. С конца двадцатых годов и вплоть до последнего времени он вычислял едва ли не все, что вообще можно вычислять в атомной механике. По этой причине книга, им написанная, вызывает естественный интерес. Как и следовало ожидать, книга написана в стиле, присущем всем работам Бете. Читатель не найдет здесь, например, почти ничего об интерпретации квантовой механики. Зато можно найти подробное «рецептурное» описание многих и многих вычислительных приемов, излагаемых так, как их только и можно изучать — на примере конкретных задач, разбираемых до конца. В этом отношении настоящая книга, будучи совершенно независимой, естественно примыкает к хорошо известному у нас труду того же автора «Квантовая механика простейших систем», М., 1935 г. (имеется также новое издание: Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, М., 1960 г.). Как правило, все расчеты здесь доводятся до чисел и тщательно сопоставляются с эксперименталь-

ными данными. Это обстоятельство делает отдельные части книги интересными и для экспериментаторов. Что же касается теоретиков, особенно начинающих, то для них эта работа Г. Бете будет хорошим — и пока уникальным — дополнением к стандартным курсам квантовой механики.

Можно надеяться, что книга окажется столь же полезной студентам старших курсов, аспирантам и научным работникам, как и другие изданные у нас ранее труды Г. Бете по квантовой механике (цитированные выше), по теории атомного ядра и электронной теории металлов.

Перевод выполнен П. Е. Зильберманом (предисловие, гл. 1—7), Н. С. Рытовой (гл. 8—11), А. Г. Мироновым (гл. 12—17) и В. Л. Гуревичем (гл. 18—21).

В. Бонч-Бруевич

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга задумана как учебник для студентов старших курсов — теоретиков и экспериментаторов, — изучающих «второй концентр» квантовой механики. Предполагается, что читатель знаком с основами квантовой механики в объеме первых восьми глав «Квантовой механики» Шиффа [1] или в объеме всей книги Мерцбахера¹⁾. Я считаю, что за общим изложением теории в том виде, как оно дано в упомянутых книгах, должны следовать применения ее к задачам, в которых качественная сторона вопроса уже известна и понятна (это особенно относится к строению атома и к атомным столкновениям). Тем самым полнота и обоснованность теории станет наиболее очевидной. После этого студент будет лучше подготовлен к изучению ядерной физики, где неизвестны силы, или физики твердого тела, где используются аппроксимации, законность которых не всегда очевидна. Я делал упор на связь с экспериментом и на физическую картину, а не на формальные выводы теории. Некоторые современные книги слишком много внимания уделяют формальной стороне дела.

В распоряжении читателей имеется ряд хороших книг, написанных на том же уровне, что и настоящая книга; к числу их относятся, например, монографии Кондона и Шортли [2], Слэтера [3], Мотта и Месси [4] и Гайтлера [5]. Эти книги, однако, рассчитаны главным образом на специалистов или по крайней мере студентов, желающих специализироваться в данной конкретной области квантовой механики. Первый том книги Слэтера, по-моему, недостаточно полон для студента-физика, в то время как второй — содержит слишком много.

Настоящая книга рассчитана на то, чтобы дать студенту-физику достаточно знаний по крайней мере

¹⁾ См. также курсы [56—58]. — *Прим. ред.*

в одной области, именно в теории строения атома, чтобы в дальнейшем он мог разобраться в различных схемах связи в атомах, ядрах и элементарных частицах. Книга дает ему рабочие знания коэффициентов Клебша — Гордана. Она дает также детальное знакомство с вычислением вероятностей оптических переходов, включая численные расчеты.

К сожалению, эта книга неполна, ибо практически не содержит теории столкновений. Дело в том, что книга возникла из обычного лекционного курса, занимающего один семестр. Необходимо было произвести отбор материала. Большинство преподавателей хотели, чтобы теории столкновений было уделено гораздо больше внимания, чем это сделано в данной книге. Однако имеется книга Шиффа, где теория столкновений изложена значительно более подробно, чем теория строения атома.

Во второй и третьей частях книги рассматривается релятивистское волновое уравнение и дается введение в теорию поля. Эти части можно рассматривать как семестровый курс для физиков-экспериментаторов, специализирующихся в данной области. Материал излагается в той же последовательности, как и в книге Шиффа. Трактровка теории поля остается близкой к классической статье Ферми [6]. Автор пытался избежать тех усложнений (как в аппарате, так и в идеях), которые не являются абсолютно необходимыми.

Г. Бете

Итака, Нью-Йорк,
январь 1964 г.

Ч а с т ь I

***ТЕОРИЯ
СТРОЕНИЯ АТОМА***

Существуют по крайней мере три важных соображения в пользу тщательного изучения строения атомов. Прежде всего квантовая механика позволяет объяснить любую известную нам особенность электронной структуры атомов. Знание этой структуры важно для химии, физики твердого тела, спектроскопического определения свойств ядер (сверхтонкая структура и т. д.) и для многих других применений. Количественная точность теории ограничена здесь лишь вычислительными трудностями. Во-вторых, превосходное согласие теории с опытом в необычайно широком диапазоне атомных явлений дает решающую проверку справедливости квантовой механики. Наконец, теория строения атома представляет собой «теоретическую лабораторию», в которой можно познакомиться со многими физическими идеями и математическими приемами, пригодными и в других областях физики. Некоторые аспекты теории атомного ядра, например, вполне аналогичны теории атома.

УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА И ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ЕГО РЕШЕНИЯ

Исходным пунктом нерелятивистской квантовой теории атома с зарядом ядра Ze является уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi. \quad (1.1)$$

Пусть гамильтониан не зависит от времени; тогда можно обычным образом отделить переменную t , полагая

$$\Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}, \quad (1.2)$$

$$H\psi = E\psi. \quad (1.3)$$

Здесь E — полная энергия электронов. Если мы пренебрегаем всеми спиновыми взаимодействиями электронов и всеми ядерными эффектами (например, конечностью размеров и массы ядра), то уравнение (1.3) имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - E - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi = 0. \quad (1.4)$$

Здесь m есть масса электрона, e — его заряд, r_j — абсолютная величина радиус-вектора j -го электрона, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Суммирование в первом и третьем слагаемых ведется по всем N электронам. В последнем слагаемом суммирование идет по всем парам ($i \neq j$), причем каждая пара встречается однократно, т. е.

$$\sum_{i>j} = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=i-1}.$$

Первое слагаемое в уравнении (1.4) описывает кинетическую энергию электронов; третье слагаемое — кулоновское взаимодействие электронов с ядром; последнее слагаемое — кулоновское взаимодействие электронов друг с другом.

Для одного электрона уравнение (1.4) можно решить точно. Решение описывается тремя квантовыми числами n , l , m , называемыми соответственно главным, азимутальным и магнитным квантовыми числами [7]. Для большего числа электронов точные решения уравнения (1.4) не найдены. Для двух электронов существуют весьма точные приближенные методы; для многоэлектронных систем есть лишь заметно менее точные методы расчета.

Методы теории возмущений

Для приближенного рассмотрения нам потребуется теория возмущений. Ниже излагаются основные результаты ее для *связанных состояний*. Пусть при решении уравнения (1.3) оказалось возможным представить гамильтониан в виде

$$H = H^0 + H^1,$$

где влияние оператора H^1 мало и $H^0 u_n = E_n u_n$. Иными словами, мы предполагаем, что невозмущенная система находится в определенном состоянии u_n с энергией E_n , а влияние возмущения H^1 таково, что E гораздо ближе к E_n , чем к $E_{n\pm 1}$.

Если собственное значение E_n не вырождено, то мы можем написать

$$\begin{aligned} E &\approx E^0 + E^1 + E^2, \\ E^0 &= E_n, \\ E^1 &= H_{nn}^1, \\ E^2 &= \sum'_m \frac{|H_{nm}^1|^2}{E_n - E_m}, \\ H_{nm}^1 &= \int u_n^* H^1 u_m d\tau. \end{aligned} \tag{1.5}$$

Штрих у знака суммы означает, что слагаемое с $m=n$ опущено. Если невозмущенное состояние вырождено, то необходимо найти правильную линейную комбинацию невозмущенных собственных функций, такую,

чтобы матрица гамильтониана возмущения была диагональна [1].

В нестационарной теории возмущений уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.1)$$

заменяется системой

$$i\hbar \frac{\partial a_k}{\partial t} = \lambda \sum_n H_{kn}^1 e^{i\omega_{kn}t} a_n. \quad (1.6a)$$

При этом

$$\begin{aligned} H &= H^0 + \lambda H^1, \\ H^0 u_n &= E_n u_n, \\ \Psi &= \sum_n a_n u_n e^{-iE_n t/\hbar}, \\ \omega_{kn} &= \frac{E_k - E_n}{\hbar}. \end{aligned} \quad (1.6b)$$

Система уравнений (1.6a) (содержащая все коэффициенты a_k) полностью эквивалентна уравнению (1.1). Ее можно решать последовательными приближениями, т. е. подстановкой выражения

$$a_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i a_n^{(i)} \quad (1.7)$$

с последующим приравниванием членов с одинаковыми степенями λ . Если предположить, что в начальный момент система находилась в состоянии m , то мы получим

$$\begin{aligned} a_k^{(0)} &= \delta_{km}, \\ a_k^{(1)} &= (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^t H_{km}^1(t') e^{i\omega_{km}t'} dt'. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Пусть гамильтониан H^1 не зависит от времени (не считая «включения» и «выключения» в моменты 0 и t). Тогда

$$a_k^{(1)} = -\frac{H_{km}^1}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{km}t} - 1}{\omega_{km}}, \quad (1.9a)$$

$$|a_k^{(1)}(t)|^2 = 4 |H_{km}^1|^2 \frac{\sin^2 \omega_{km}t/2}{\hbar^2 \omega_{km}^2}. \quad (1.9b)$$

Выражение (1.9б) дает (в первом приближении) вероятность перехода из состояния m в состояние $k \neq m$. Таким образом, *вероятность перехода в единицу времени* будет

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{km}^1|^2 \frac{1}{\hbar} \left(\frac{2 \sin^2(\omega_{km}t/2)}{\pi \omega_{km}^2 t} \right). \quad (1.10a)$$

В пределе при $t \rightarrow \infty$ множитель в круглых скобках представляет не что иное, как δ -функцию Дирака. (Мы предполагаем, что возмущающий гамильтониан «включен» в течение достаточно продолжительного периода времени так, чтобы оба состояния k и m можно было считать заданными без какой-либо неопределенности.)

Соответственно предыдущее соотношение можно переписать в виде

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{km}^1|^2 \frac{1}{\hbar} \delta(\omega_{km}), \quad (1.10б)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{km}^1|^2 \delta(E_n - E_m). \quad (1.10в)$$

Эти выражения ясно демонстрируют тот факт, что при переходах первого порядка энергия сохраняется. Если переход происходит в непрерывный (или квазинепрерывный) спектр вблизи состояния k , то следует ввести плотность конечных состояний $\rho(E_k)$. При этом δ -функция заменяется плотностью состояний, и мы получаем хорошо известное *золотое правило Ферми*

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{km}^1|^2 \rho(E_k). \quad (1.11)$$

Вариационные методы

Вариационный принцип состоит в том, что функция Ψ выбирается из условия стационарности величины $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. При этом варьирование производится любым способом, подчиненным условию $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Такой подход находит весьма разнообразные применения, которые можно классифицировать по виду применяемой пробной функции и способу ее варьирования. Один крайний слу-

чай состоит в произвольном выборе пробной функции. Тогда вариация приводит нас к уравнению Шредингера

$$\delta \int \psi^* H \psi d\tau = 0, \quad \int \psi^* \psi d\tau = 1. \quad (1.12)$$

Дополнительное условие нормировки учитывается с помощью множителя Лагранжа E , т. е. мы получаем

$$\delta \left[\int \psi^* H \psi d\tau - E \int \psi^* \psi d\tau \right] = 0, \\ \delta \int \psi^* (H - E) \psi d\tau = 0, \quad (1.13)$$

$$0 = \int \delta \psi^* (H - E) \psi d\tau + \int [(H - E) \psi^*] \delta \psi d\tau.$$

В последнем уравнении (1.13) использовано свойство эрмитовости оператора $H - E$. Считая вариации ψ^* и ψ произвольными и независимыми, получаем

$$(H - E) \psi = 0, \\ (H - E) \psi^* = 0. \quad (1.14)$$

В другом крайнем случае берется некоторая заданная пробная функция с несколькими параметрами и варьируются эти параметры. Это есть не что иное, как метод Ритца. Всякий раз, когда применяется специальный вид пробной функции или частный метод варьирования, стационарное значение $\langle H \rangle$ уже не является точным собственным значением гамильтониана H . Следующая ниже система уравнений показывает, что вариационная оценка $\langle H \rangle$ всегда дает верхнюю границу для наименьшего собственного значения энергии:

$$\psi = \sum_n a_n u_n, \\ \langle \psi | \psi \rangle = 1 = \sum_n |a_n|^2, \\ H u_n = E_n u_n, \\ H \psi = \sum_n a_n u_n E_n, \\ \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_n |a_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0. \quad (1.15a)$$

Здесь E_0 — энергия основного состояния. Следовательно,

$$\langle H \rangle \geq E_0. \quad (1.15 б)$$

Можно получить также верхние границы и для энергии возбужденного уровня, если пробная функция ортогональна ко всем собственным функциям более низких состояний.

Мы будем пользоваться в дальнейшем методом Ритца так же, как и другими более общими вариационными методами.

ИНТЕГРАЛЫ ДВИЖЕНИЯ

Диагонализация гамильтониана облегчается, если известны интегралы движения. В самом деле, если P есть такой интеграл, то операторы P и H коммутируют. Пусть матрица P диагональна. Тогда

$$\begin{aligned} 0 &= [P, H]_{mn} = P_{mm}H_{mn} - H_{mn}P_{nn} = \\ &= H_{mn}(P_{mm} - P_{nn}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

В представлении, в котором матрица P диагональна, гамильтониан H имеет отличные от нуля матричные элементы лишь между состояниями с одним и тем же собственным значением P . Иными словами, матрица H разбивается на «блоки», связывающие только состояния с одним и тем же P . Поскольку из симметрии задачи часто оказывается возможным найти диагональное представление для P , то секулярное уравнение для собственных значений H в значительной степени упрощается.

Пусть гамильтониан H инвариантен по отношению к инверсии. Это заведомо имеет место для сферически симметричного потенциала и может быть справедливо также и для других потенциалов более общего вида. Тогда интегралом движения будет четность состояния. Для изолированных систем интегралом движения всегда будет полный момент количества движения \mathbf{J} . Действительно, оператор \mathbf{J} осуществляет бесконечно малые повороты, а мы предполагаем, что пространство изотропно.

Рассматривая бесконечно малые повороты, можно найти правила перестановки для компонент \mathbf{J}

$$[J_i, J_j] = i\hbar J_k. \quad (2.2a)$$

Эти равенства можно объединить в символической записи

$$\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\hbar \mathbf{J}. \quad (2.2b)$$

Отсюда следует, что

$$[J_x, J^2] = 0 \quad (2.3)$$

и аналогично для y - и z -компонент J . Выберем представление, в котором операторы J^2 и J_z диагональны, и будем обозначать строки и столбцы парами символов j и m . Тогда окажется, что собственные значения J_z при фиксированном j будут равны $m\hbar$, где m меняется с единичным шагом от $-j$ до j . Собственные значения J^2 для любого m будут равны $j(j+1)\hbar^2$, где $2j$ — положительное целое число или нуль.

Матричные элементы J_x и J_y можно получить из матрицы J_+ , определяемой равенством

$$J_+ = J_x + iJ_y. \quad (2.4)$$

Единственный отличный от нуля матричный элемент J_+ имеет вид

$$\langle j, m+1 | J_+ | j, m \rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)}. \quad (2.5)$$

Иначе говоря, J_+ для любого состояния $|j, m\rangle$

$$J_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle. \quad (2.6)$$

Сопряженный оператор $J_+^\dagger = J_-$ обладает свойством

$$J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle. \quad (2.7)$$

Операторы J_+ и J_- называются соответственно *повышающим* и *понижающим операторами*.

Представления J_x , J_y и J_z , соответствующие целочисленным значениям j , могут возникать при рассмотрении орбитального момента количества движения L . Последний определяется равенством

$$L = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i, \quad (2.8)$$

где \mathbf{p}_i — импульс i -й частицы. Оператор L удовлетворяет правилам перестановки (2.2), а его собственные функции суть сферические гармоники. Для произвольной квантовой системы, например для атома, значение L не обязано сохраняться, ибо этот оператор осуществляет повороты только в пространстве координат; относительно

таких поворотов изолированная система не обязана быть инвариантной. Если оператор L^2 все же оказывается интегралом движения, то это вытекает из частных физических особенностей гамильтониана задачи, а не из общих геометрических свойств пространства. Например, значение L^2 сохраняется для центральносимметричного гамильтониана в отсутствие спин-орбитальной связи [1].

Спин

Частицы могут обладать собственным моментом количества движения, который нельзя выразить через классические координаты и импульс. Компоненты этого момента количества движения могут быть полуцелыми, так как представление $(\hbar/i)(\partial/\partial\phi)$ для оператора J_z здесь неприменимо.

Спин не имеет аналога в классической механике. В частности, ранние модели электрона, вращающегося подобно волчку, совершенно бессмысленны. Рассматривая спин, мы будем заменять оператор \mathbf{J} на \mathbf{S} , j на s и m на m_s . Каждая элементарная частица имеет определенный спин s , т. е.

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 I,$$

$$S_z = m_s \hbar I, \quad -s \leq m_s \leq s,$$

где $2s$ — нуль или положительное целое число, I — единичный оператор в спиновом пространстве.

Поскольку для каждой частицы значение s фиксировано, то $\lim_{\hbar \rightarrow 0} \hbar \sqrt{s(s+1)} = 0$, что указывает на отсутствие классического аналога для спина. Каково значение спина конкретных частиц — это вопрос опыта. (Хотя релятивистская теория Дирака и предсказывает для электронов спин $1/2$, но можно построить в равной мере последовательную теорию, которая предсказывает нулевой спин.) Электроны, нуклоны и μ -мезоны имеют спин $1/2$; π -мезоны имеют спин 0; фотоны, в той мере, в какой их можно считать частицами, имеют спин 1. Очевидно, оператор \mathbf{S} коммутирует с \mathbf{r} и \mathbf{p} ; следовательно, если одночастичный гамильтониан не содержит спиновых членов, то \mathbf{S} будет интегралом движения (см. также гл. 8).

Функция, описывающая состояние частицы, должна зависеть от $2s + 1$ компонент спина. Вообще говоря, если гамильтониан сильно связывает пространственное и спиновое движения, то для характеристики такой частицы потребуется $2s + 1$ функций пространственных и спиновых координат $\psi(\mathbf{r}, m_s)$. Если же названную связь можно игнорировать, то волновая функция факторизуется

$$\psi(\mathbf{r}, m_s) = \psi(\mathbf{r}) \chi(m_s). \quad (2.9)$$

Поскольку спиновое пространство состоит всего из $2s + 1$ -й точек, то функция $\chi(m_s)$ полностью определяется $2s + 1$ -м числом. В качестве $\chi(m_s)$, очевидно, можно взять набор собственных функций матриц S^2 и S_z . Например, для случая $s = 3/2$

$$\begin{aligned} \chi\left(\frac{3}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \chi\left(\frac{1}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \chi\left(-\frac{1}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \chi\left(-\frac{3}{2}\right) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Для нас основной интерес представляют функции и спиновые матрицы для спина $1/2$, так как именно они описывают отдельные электроны. Полагая $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$, находим из общих выражений (2.6), (2.7) для J_+ , J_- :

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ \chi\left(\frac{1}{2}\right) &\equiv \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Матрицы σ_x , σ_y , σ_z называются *спиновыми матрицами Паули*. Легко проверить, что они удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= i \sigma_k \quad (ijk \text{ — любая циклическая перестановка } xyz), \\ \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i &= 2\delta_{ij}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Для двух (или более) моментов количества движения мы можем составить оператор $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$

$$[J_x, J_y] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] = i\hbar J_z + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}]. \quad (2.12)$$

Следовательно, если все компоненты \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 коммутируют, то \mathbf{J} вновь оказывается оператором момента количества движения. Поскольку спиновые операторы двух электронов коммутируют, то $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ опять будет спиновым оператором. Четыре ортонормированные спиновые функции для пары электронов можно выбрать в виде $\alpha_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$, $\alpha_1\beta_2$, $\beta_1\alpha_2$. В этих произведениях спиновых функций \mathbf{S}_1 действует только на первую спиновую функцию, а \mathbf{S}_2 — только на вторую. Указанные четыре спиновые функции отвечают соответственно следующим значениям m_s : 1, -1, 0, 0. Так как оператор \mathbf{S} описывает момент количества движения, то можно найти представление, в котором матрицы S_z и S^2 диагональны. Легко проверить, что произведения $\alpha_1\alpha_2$, $\beta_1\beta_2$ суть собственные функции S^2 . Чтобы построить остальные собственные функции из произведений $\alpha_1\beta_2$ и $\alpha_2\beta_1$, заметим, что функция $\alpha_1\alpha_2$ симметрична и отвечает значениям $s = 1$, $m_s = 1$. Поэтому, применив к ней понижающий оператор S_- , мы получим волновую функцию, отвечающую $s = 1$, $m_s = 0$; получающаяся таким путем волновая функция также будет симметричной. В явном виде мы имеем

$$\begin{aligned} S_- \alpha_1\alpha_2 &= \sqrt{2} \hbar |s = 1, m_s = 0\rangle = \\ &= \hbar [\beta_1\alpha_2 + \alpha_1\beta_2], \\ |s = 1, m_s = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Четвертую собственную функцию можно найти, заметив, что единственная нормированная линейная комбинация $\alpha_1\beta_2$ и $\beta_1\alpha_2$, ортогональная к выражению (2.13), имеет антисимметричный вид

$$|s = 0, m_s = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2]. \quad (2.14)$$

В табл. 1 записаны четыре базисных вектора диагонального представления S^2 и S_z , а также собственные значения S^2 , полный спин s и полная z -компонента m_s . Первые три состояния, отвечающие $s = 1$, описываются симметричными спиновыми функциями и называются *триплетом*. Последнее состояние, соответствующее $s = 0$, описывается антисимметричной функцией и называется *синглетом*. (При сложении двух равных, отличных от нуля моментов количества движения $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ собственные функции операторов J^2 и J_z всегда будут либо симметричны, либо антисимметричны. Для суммы произвольных моментов количества движения это, вообще говоря, уже не обязательно.)

Таблица 1

	S^2	s	m_s
$(\alpha_1\alpha_2)$	$2\hbar^2$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_1\beta_2) + (\beta_1\alpha_2)]$	$2\hbar^2$	1	0
$(\beta_1\beta_2)$	$2\hbar^2$	1	-1
$\frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha_1\beta_2) - (\beta_1\alpha_2)]$	0	0	0

Строго говоря, такие суммы, как $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$, и такие произведения как $\alpha_1\alpha_2$, надо интерпретировать следующим образом. Выражения \mathbf{J}_1 и \mathbf{J}_2 , α_1 и α_2 определены в двух различных векторных пространствах V_1 и V_2 . Сумма \mathbf{J} и векторы, на которые этот оператор действует, определены в произведении пространств $V_1 \otimes V_2$. Поэтому сумму $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ следует рассматривать как сокращенное выражение для $\mathbf{J}_1 \otimes I + I \otimes \mathbf{J}_2$, а $\alpha_1\alpha_2$ есть, строго говоря, $\alpha_1 \otimes \alpha_2$. Тогда получается, что \mathbf{J}_1 действует только на α_1 , а \mathbf{J}_2 — только на α_2 . Например, скалярное произведение двух таких векторов равно

$$\alpha_1\alpha_2 \cdot \beta_1\beta_2 = (\alpha_1 \cdot \beta_1)(\alpha_2 \cdot \beta_2). \quad (2.15)$$

ТОЖДЕСТВЕННОСТЬ ЧАСТИЦ И СИММЕТРИЯ

Гамильтониан системы из n тождественных частиц, т. е. частиц, которые можно заменять друг на друга без каких-либо физических изменений, должен быть совершенно симметричен относительно любой перестановки своих аргументов. Обозначим через $\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$ любое решение уравнения Шредингера, зависящее от пространственных и спиновых координат n тождественных частиц (нумеруемых числами $1, \dots, n$). Пусть P есть любая перестановка n чисел от 1 до n . Тогда функция $P\Psi(1, \dots, n) \equiv \Psi(P1, P2, \dots, Pn)$ зависит от координат частицы Pi точно так же, как первоначальная функция Ψ зависела от координат частицы i . Оператор P коммутирует с гамильтонианом

$$H(P\Psi) = P(H\Psi). \quad (3.1)$$

Поэтому, если Ψ есть решение уравнения Шредингера, то и $P\Psi$ также будет некоторым решением (оно принадлежит тому же собственному значению, что и Ψ , если решение стационарно). Всего таким путем мы получим $n!$ волновых функций, так как существует $n!$ различных перестановок n объектов. Некоторые из этих функций могут быть (и обычно являются) линейными комбинациями остальных, но, как правило, таким путем мы найдем и несколько линейно независимых решений. Таким образом, в случае гамильтониана, симметричного по n частицам, большинство собственных значений будет вырождено. Это явление, называемое *обменным вырождением*, будет более подробно рассмотрено ниже.

Некоторые собственные значения гамильтониана H будут невырождены. Для таких собственных значений функции $P\Psi$ и Ψ отличаются друг от друга лишь множителем, так как, по условию, данному собственному

значению не могут отвечать две линейно независимые функции. Кроме того, поскольку функции $P\Psi$ и Ψ одинаково нормированы,

$$P\Psi = e^{i\alpha}\Psi, \quad (3.2)$$

где α — вещественная величина. Рассмотрим теперь простейшую перестановку P_{ij} , меняющую местами i -ю и j -ю частицы,

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \\ = \Psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, n). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Применяя эту перестановку дважды, мы возвращаемся к исходной функции, поэтому с учетом формулы (3.2) мы получаем $e^{2i\alpha} = 1$ и, следовательно,

$$P_{ij}\Psi = \pm \Psi. \quad (3.4)$$

Установленный многими наблюдениями экспериментальный факт состоит в том, что все фактически существующие в физике волновые функции удовлетворяют соотношению (3.4) либо со знаком плюс, либо со знаком минус. Иными словами, из огромного числа математических решений уравнения $H\Psi = E\Psi$ природа отбирает только невырожденные. Свойства невырожденных решений зависят от того, какой знак выбран в формуле (3.4); знак плюс приводит к волновой функции, симметричной по всем частицам, знак минус соответствует антисимметричной волновой функции.

Выбор той или иной симметрии зависит от типа рассматриваемых тождественных частиц: опыт показывает, что волновая функция Ψ антисимметрична для электронов, протонов, нейтронов, μ -мезонов, гиперонов и симметрична для π -мезонов, K -мезонов и фотонов. В состав системы может входить и несколько типов частиц, например протоны, нейтроны и π -мезоны. В таком случае ее волновая функция изменит знак, если мы переставим координаты любых двух протонов или любых двух нейтронов, но она останется неизменной, если мы переставим два π -мезона; наконец, если мы переставим координаты двух частиц различного типа, например протона

и нейтрона, то результирующая волновая функция не будет, вообще говоря, простым образом связана с исходной.

Доводы в пользу простой симметрии

Как мы уже указывали, определенная симметрия волновой функции, например антисимметрия по координатам всех электронов системы, не вытекает из симметрии гамильтониана, а является дополнительным требованием, отбирающим физически различные решения среди намного большего числа математически возможных решений уравнения Шредингера. Приведем теперь некоторые соображения в пользу именно такой «простой» симметрии физических решений.

Если волновая функция обладает какой-либо симметрией в начальный момент, то она будет обладать той же симметрией и во все последующие моменты времени. Это немедленно следует из того факта, что оператор P_{ij} коммутирует с гамильтонианом H ; оператор P_{ij} поэтому не зависит от времени и представляется матрицей, не зависящей от времени. Это означает, что выражение $H\Psi$ имеет ту же симметрию по отношению к любой перестановке P , что и сама волновая функция Ψ ; следовательно, производная $\partial\Psi/\partial t$ имеет такую же симметрию, и, интегрируя уравнение Шредингера по последовательным малым интервалам времени, мы видим, что функция Ψ сохраняет во времени свою начальную симметрию. (Это рассуждение применимо также и к вырожденным решениям, симметрия которых, как показано ниже, может быть сложной.) Таким образом, если «вначале» волновая функция вселенной была антисимметрична по всем электронам, она останется таковой и во все времена. (Вышеизложенное не является доводом в пользу простой симметрии. Показано лишь, что утверждения, касающиеся симметрии, имеют разумный смысл.)

Прежде всего постулируем, что все физические свойства, определяемые волновой функцией системы, не меняются при перестановке двух тождественных частиц. Такое понимание термина «тождественность» имеет

точный смысл. Оно означает, что имеет место равенство $|P_{ij}\Psi|^2 = |\Psi|^2$, эквивалентное соотношению (3.2) и, следовательно, приводящее к формуле (3.4).

Для дальнейшего надо исследовать другие возможные типы симметрии волновой функции, помимо полной симметрии или антисимметрии. Для этой цели проще всего рассматривать приближенный гамильтониан, который будет также весьма полезен при изучении атомов. Именно, пусть гамильтониан представляется в виде суммы членов, каждый из которых относится к одной отдельной частице,

$$H_0 = H'_0(1) + H'_0(2) + \dots + H'_0(n). \quad (3.5)$$

Пусть ϕ_a , ϕ_b и т. д. суть нормированные собственные функции оператора H'_0 , так что

$$H'_0(1)\phi_a(1) = E_a\phi_a(1). \quad (3.6)$$

Тогда возможная собственная функция гамильтониана H_0 будет иметь вид

$$\Psi = \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_k(n). \quad (3.7)$$

Эта функция соответствует собственному значению

$$E = E_a + E_b + \dots + E_k. \quad (3.8)$$

В самом деле, оператор $H'_0(1)$ коммутирует с функциями от всех координат, кроме координат 1-й частицы. Наряду с функцией (3.7) функция

$$P\Psi = \phi_a(P1)\phi_b(P2)\dots\phi_k(Pn), \quad (3.9)$$

где P — произвольная перестановка n чисел $1, \dots, n$, также является собственной функцией H_0 , отвечающей тому же самому собственному значению (3.8). (С тем же успехом можно было бы переставлять не аргументы, а сами функции ϕ_a и т. д.). Так как общее число перестановок равно $n!$, то формула (3.9) дает $n!$ линейно независимых собственных функций, если только все одночастичные функции ϕ_a, \dots, ϕ_k различны. Эти одночастичные функции иногда называют *орбиталями*¹⁾.

¹⁾ Английский термин «orbitals». — Прим. ред.

Все $n!$ функций $P\Psi$ оказываются вырожденными. Это явление называется *обменным вырождением*. Эти функции антисимметричны; составляя линейные комбинации их, мы можем получить функции более симметричного вида. Однако полностью симметричной и антисимметричной будут только две функции. Остающиеся $n! - 2$ линейные комбинации должны поэтому обладать меньшей симметрией. Только в специальном (но важном) случае $n = 2$ симметричная и антисимметричная функции действительно исчерпывают все линейно независимые комбинации.

Чтобы проиллюстрировать другие возможные типы симметрии, достаточно рассмотреть случай трех частиц с двумя одинаковыми орбиталями. В этом случае мы имеем три функции:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \phi_b(1) \phi_a(2) \phi_a(3), \\ \Psi_2 &= \phi_a(1) \phi_b(2) \phi_a(3), \\ \Psi_3 &= \phi_a(1) \phi_a(2) \phi_b(3).\end{aligned}\quad (3.10)$$

Полностью симметричная нормированная функция

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3). \quad (3.11a)$$

Полностью антисимметричной функции в данном случае не существует. Две другие нормированные линейные комбинации, ортогональные к Ψ_s , имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi_4 &= 6^{-1/2} (2\Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3), \\ \Psi_5 &= 2^{-1/2} (\Psi_2 - \Psi_3).\end{aligned}\quad (3.11b)$$

Очевидно, что функция Ψ_4 симметрична, а Ψ_5 антисимметрична относительно перестановки второй и третьей частиц. Применяя к функции Ψ_4 перестановку P_{12} , мы получим

$$P_{12}\Psi_4 = -\frac{1}{2}\Psi_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_5 \quad (3.12)$$

(аналогично для величины $P_{13}\Psi_4$ и т. д.). Итак, функции Ψ_4 и Ψ_5 очевидным образом связаны друг с другом: перестановки P_{12} и P_{13} преобразуют каждую из них в их линейные комбинации. Эти перестановки представляются

матрицами размерности 2×2 в «подпространстве» функций Ψ_4, Ψ_5 . Симметричная функция Ψ_s стоит особняком. Она преобразуется сама в себя при любой перестановке P , так что в подпространстве Ψ_s все перестановки представляются матрицами размерности 1×1 , т. е. просто единицей.

Проблему матричного представления перестановок лучше всего исследовать с помощью теории групп. Такое изучение было проведено Вигнером и его сотрудниками в конце двадцатых годов [54]. При этом матричное представление группы перестановок было обобщено на случай произвольного гамильтониана H , который уже не разделяется на одночастичные гамильтонианы (подобно H_0), но, конечно, остается симметричным по всем частицам. В случае симметричного гамильтониана общего вида, описывающего три частицы, для решений, соответствующих двум одинаковым и одному отличному одночастичным состояниям, получаются два типа собственных функций: первый тип — полностью симметричные функции, подобные Ψ_s , причем такие собственные функции оказываются невырожденными; другой тип — всегда двукратно вырожденные функции, преобразующиеся при перестановках подобно Ψ_4 и Ψ_5 [см. (3.12)]. Для гамильтониана общего вида дважды вырожденные собственные значения, как правило, отличаются от невырожденных, соответствующих полностью симметричным собственным функциям; совпадение этих собственных значений могло бы произойти лишь в силу чистой случайности (в противоположность простому гамильтониану H_0). Таким образом, обменное вырождение (кратность которого равна $n!$) частично снимается при переходе от H_0 к H , но некоторое вырождение все же остается. Этот результат справедлив и в общем случае для любого числа частиц и независимо от того, совпадают или нет какие-либо из одночастичных состояний. Таким образом, с математической точки зрения уравнение Шредингера для n тождественных частиц имеет много решений различной симметрии, и большинство его собственных значений вырождено.

Теперь можно привести второй аргумент в пользу того, что физические решения должны быть либо пол-

ностью симметричны, либо полностью антисимметричны. Пусть волновая функция вселенной обладает одной из сложных симметрий, которые мы только что рассмотрели применительно к электронам. Это значит, что названная волновая функция будет симметричной по отношению к перестановке местами некоторых пар электронов и антисимметричной по отношению к перестановке других пар и будет сохранять эту симметрию во времени. Рассмотрим два атома гелия, из которых один содержит два электрона с симметричной волновой функцией, а другой — с антисимметричной. Эти два атома будут иметь различные собственные значения энергии, а следовательно, и различные оптические спектры. Таким образом, мы должны были бы находить в природе два различных типа атомов гелия и еще большее разнообразие любых более тяжелых атомов, например атомов углерода. Но мы знаем, что все атомы с данным зарядом ядра одинаковы как с точки зрения химии, так и с точки зрения спектроскопии. Следовательно, в определенном атоме может быть допустима лишь одна симметрия волновой функции электронов, а это означает, что волновая функция вселенной должна обладать одной из простых симметрий, т. е. быть либо полностью симметричной, либо полностью антисимметричной.

Чтобы прийти к этому выводу, нам пришлось апеллировать к опыту. Мы воспользовались простым, давно установленным фактом — тождественностью поведения всех атомов одного и того же химического элемента. Поскольку атомы представляют собой сложные системы, содержащие электроны, из тождественности их физического поведения следует, что симметрия волновой функции по отношению ко всем электронам во вселенной является простой. Какая именно симметрия имеет здесь место, т. е. является ли волновая функция полностью симметричной или полностью антисимметричной, таким простым путем установить нельзя. Для ответа на этот вопрос требуется более детальная информация. Подобные же соображения устанавливают простую симметрию и по отношению к другим элементарным частицам, например протонам и нейтронам.

Симметрия сложных систем

Ниже будет показано, что частицы, описываемые симметричной волновой функцией, подчиняются статистике Бозе, а частицы, описываемые антисимметричной волновой функцией, — статистике Ферми. Поэтому их обычно называют соответственно *бозонами* и *фермионами*. Рассмотрим теперь прочно связанный сложный объект, вроде атомного ядра. Тогда имеет смысл вопрос о симметрии волновой функции системы, содержащей много тождественных объектов такого типа, например много ядер He^4 . Ответ можно получить, если мысленно представить себе, что перестановка двух сложных систем осуществляется последовательной перестановкой входящих в их состав элементарных частиц.

Каждая перестановка фермионов меняет знак волновой функции. Следовательно, сложная система будет фермионом тогда и только тогда, когда она содержит нечетное число фермионов; такая система будет бозоном, если число фермионов в ней четно. Число бозонов, содержащихся в сложной системе, не играет роли. Если волновая функция содержит координаты нескольких типов частиц, то определенная симметрия существует лишь по отношению к перестановкам частиц каждого отдельного типа.

Построение симметризованных волновых функций

Подходящим образом симметризованную (ненормированную) волновую функцию для n тождественных частиц можно построить из одного несимметричного решения. Для этой цели, переставляя индексы, получим $n!$ решений и образуем суммы

$$\sum_P \Psi [P(1, 2, \dots, n)], \quad (3.13)$$

$$\sum_P \epsilon_P \Psi [P(1, 2, \dots, n)]. \quad (3.14)$$

Здесь суммирование ведется по всем перестановкам, а величина $\epsilon_P = -1$ для нечетных перестановок и $\epsilon_P = +1$ для четных перестановок. Нечетной перестановкой назы-

вается такая, которую можно получить в результате нечетного числа простых перемен местами пар частиц. Видно, что выражение (3.13) описывает симметричную волновую функцию, а выражение (3.14) — антисимметричную.

В случае системы из n тождественных частиц со слабым взаимодействием между ними гамильтониан H_0 , определяемый выражением (3.5), представляет собой хорошее приближение к истинному гамильтониану, а волновая функция (3.7) — хорошее приближение к истинной собственной функции системы. Поэтому мы можем составить симметричную или антисимметричную волновую функцию, воспользовавшись соответственно формулами (3.13) и (3.14). Нормированную антисимметричную функцию удобно записать в виде детерминанта из n строк и столбцов, так называемого *детерминанта Слэтера*,

$$(n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \dots & \phi_a(n) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \dots & \phi_b(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_k(1) & \phi_k(2) & \dots & \phi_k(n) \end{vmatrix}. \quad (3.15)$$

Перемена мест двух координат приведет к перестановке двух столбцов и изменит знак детерминанта. Тем самым будет обеспечена требуемая антисимметрия. Кроме того, перестановка двух *состояний*, т. е. двух одночастичных функций, переставит местами две строки, что также изменит знак детерминанта. Поэтому детерминант обратится в нуль, если две частицы находятся в одинаковом состоянии, т. е. если две одночастичные функции совпадают. Это следует также и из хорошо известной теоремы о том, что детерминант с двумя одинаковыми строками должен обращаться в нуль. Тем самым доказан знаменитый *принцип исключения Паули*, который утверждает, что в данной системе никакие два электрона не могут занимать одно и то же квантовое состояние. Этот принцип был постулирован Паули в 1924 г. для объяснения периодической таблицы элементов.

В квантовой механике он автоматически вытекает из свойства антисимметрии волновой функции. Наоборот, зная о существовании периодической системы, мы должны заключить, что собственная функция электрона должна быть антисимметричной, а не симметричной.

Статистическая механика

Для системы слабо взаимодействующих частиц нет необходимости записывать волновую функцию в явном виде, как это сделано выше [см. формулу (3.15)]. Достаточно лишь указать, какие одночастичные состояния заняты частицами и сколько частиц приходится на одно состояние. Это — метод *статистической механики*: задаются «числа заполнения» n_a, n_b, \dots одночастичных состояний a, b, \dots . Если волновая функция антисимметрична, то возможны лишь значения: $n_a = 0$ или 1; этот тип статистики впервые был постулирован Ферми и носит его имя, поэтому и частицы, подчиняющиеся такой статистике, называются *фермионами*. В случае симметричной волновой функции возможны любые значения чисел заполнения; этот факт известен как статистика Бозе (*бозоны*). Для любого заданного набора чисел заполнения n_a, n_b, \dots возможна одна и только одна симметричная волновая функция, следовательно, в статистике Бозе все такие наборы имеют одинаковый статистический вес, равный единице.

Выше уже были названы частицы, которые на опыте оказались фермионами. Заметим теперь, что все они имеют спин $1/2$. Подобным же образом, все бозоны имеют спин 0 (π - и K -мезоны) или 1 (фотоны). Паули [50] показал, что релятивистские теории могут быть непротиворечивы, только если частицы с полуцелым спином являются фермионами, а с целым спином — бозонами.

Экспериментальное определение симметрии

Характер симметрии волновой функции приводит к непосредственно наблюдаемым физическим следствиям. Вероятно, наибольшую информацию в этом отношении дает волновая функция пространственного движения

двух ядер в молекуле из одинаковых ядер, такой, как C_2^{12} . Легко показать (см., например, [8]), что вращательные состояния такой молекулы могут характеризоваться только четным моментом количества движения j , если ядра суть бозоны без спина, и только нечетным j , если ядра — бесспиновые фермионы (если бы такие объекты существовали). Наблюдение полос вращательного спектра действительно показывает, что молекула C_2^{12} имеет только четные вращательные состояния, следовательно, ядро C^{12} является бозоном. Что еще важнее, эти наблюдения показывают, что все ядра C^{12} совершенно тождественны. Те же наблюдения можно провести, например, с молекулами типа H_2^3 , в составе которых есть два радиоактивных ядра H^3 . Опыт показывает, что все ядра H^3 тождественны, поскольку вращательный спектр H_2^3 как раз такой, какого следует ожидать для фермионов со спином $1/2$. Если бы ядра не были тождественны, то волновая функция была бы асимметрична по их координатам и все значения вращательных квантовых чисел были бы равновероятны. Далее, ядро H^3 радиоактивно и распадается на ядро He^3 и β -частицу с периодом полураспада 12 лет. При этом два ядра H^3 в молекуле H_2^3 распадутся, вообще говоря, в различные моменты времени. И тем не менее прямой опыт показывает, что эти ядра тождественны; таким образом, не существует «скрытых переменных» ядра, которые указывают, когда именно ядро распадется. Если бы такие переменные существовали, то даже при условии, что они не оказывают никакого влияния на энергию и динамику системы, они все же проявлялись бы в симметрии волновой функции. Квантовая механика действительно дает нам особый прием для установления тождественности частиц, не сводящийся просто к констатации факта отсутствия наблюдаемых различий между ними.

В последние 10 лет предпринимались попытки заметить вероятностные предсказания квантовой механики строго причинными¹⁾. Предполагалось (Бом, де-Бройль),

¹⁾ Как обычно в таких случаях, под «строгой причинностью» автор понимает чисто «механическую причинность». — Прим. ред.

что существуют скрытые переменные, в терминах которых может быть проведено такое «причинное» описание. Эти переменные являются «скрытыми» в том смысле, что они не влияют на собственные значения энергии системы. Существование тождественных частиц и сложных систем показывает, однако, что такие скрытые переменные не могут привести к каким-либо наблюдаемым следствиям (как в только что рассмотренном примере) и потому являются бессодержательными. Это убеждает нас в том, что существующее описание должно быть полным.

Тот факт, что для описания возможных состояний не нужно вводить никаких дополнительных квантовых чисел, особенно ясно виден в случае электронов. Если бы существовали какие-то неучтенные нами степени свободы, то следовало бы ожидать, что в природе можно найти электроны, описываемые различными значениями этих скрытых переменных. Иными словами, наблюдаемая степень вырождения электронных состояний была бы больше, чем предсказываемая на основании существующей теории. Блестящий успех в объяснении периодической системы элементов в рамках существующей теории показывает, однако, что это не так, т. е. никаких дополнительных степеней свободы не существует.

Другим применением симметрии волновой функции вращательного движения двухатомной молекулы из одинаковых атомов было определение статистики ядер, входящих в ее состав. В частности, Разетти [9] нашел, что ядро N^{14} подчиняется статистике Бозе. Это помогло опровергнуть гипотезу «ядерных электронов», которая утверждала, что ядро N^{14} состоит из 14 протонов и 7 электронов (при этом оно должно было бы подчиняться статистике Ферми [8]).

Симметрия волновой функции играет большую роль в статистической механике. Так, статистика Ферми для электронов играет решающую роль для понимания поведения металлов. Бозе-статистика атомов He^4 (4 нуклона и 2 электрона) приводит к особым свойствам «жидкого He^4 » (гелия II) при низких температурах (сверхтекучесть). Атом He^3 представляет собой фермион, и соответственно жидкий He^3 ведет себя иначе.

Классический предел

Рассмотрим теперь поведение системы тождественных частиц в предельном случае классической механики. Единственный способ различить классические тождественные частицы состоит в том, чтобы проследить за их траекториями, которые, конечно, четко определены. Именно отсутствие четко определенных траекторий для частиц, подчиняющихся квантовой механике, приводит к обменным эффектам. В частности, если волновые функции двух частиц перекрываются в пространстве, мы не можем более различить их траектории. В классическом пределе функции, описывающие состояния частиц, превращаются в неперекрывающиеся волновые пакеты. Строго говоря, если две частицы описываются функцией

$$\Psi(1, 2) \pm \Psi(2, 1), \quad (3.16)$$

то плотность вероятности их координат будет

$$|\Psi(1, 2)|^2 + |\Psi(2, 1)|^2 \pm 2 \operatorname{Re} [\Psi(1, 2) \Psi^*(2, 1)]. \quad (3.17)$$

Если функция $\Psi(1, 2)$ обращается в нуль, когда координата 1 находится вне определенной области A , а координата 2 — вне области B , причем области A и B не перекрываются, то интерференционный член пропадает. В этом случае плотность вероятности координат становится такой же, как и для различимых частиц. Следовательно, при классическом описании мы не обнаружим никаких обменных эффектов.

Следует представлять себе, что даже при неклассическом описании тождественные частицы могут быть различимы, если их волновые функции не перекрываются, т. е. если они находятся в состояниях, различающихся достаточно сильно. Если же волновые функции перекрываются, то в выражении (3.17) появляется «обменная плотность», которая приводит к наблюдаемым следствиям. Так, например, при рассеянии друг на друге двух тождественных частиц их волновые функции в течение некоторого времени перекрываются и свойства симметрии волновой функции приводят к возникновению интерференционных членов.

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ. РАСЧЕТ ПО ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Будем решать уравнение (1.4) для двух электронов с помощью теории возмущений. В теории атома удобно пользоваться так называемыми атомными единицами (Хартри). При этом масса и заряд измеряются в единицах массы покоя и заряда электрона, длины — в единицах первого боровского радиуса атома водорода, \hbar^2/me^2 . В этих единицах уравнение (1.4) для двух электронов принимает вид

$$\left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + 2 \left(E + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \right] \psi = 0. \quad (4.1)$$

Это уравнение не допускает разделения переменных. Так как гамильтониан не содержит спиновых переменных, то полная волновая функция $\psi(1,2) = U(1,2)\chi(1,2)$, где U — пространственная, а χ — спиновая часть волновой функции. Функция ψ должна быть антисимметрична при перестановке двух электронов. Гамильтониан симметричен при перестановке пространственных координат. Таким образом, можно выбрать пространственные функции либо полностью симметричными, либо антисимметричными. В первом случае мы имеем *пара*-состояния, во втором — *орто*-состояния

$$\begin{aligned} U_p(1, 2) &= U_p(2, 1), \\ U_o(1, 2) &= -U_o(2, 1). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Из общей антисимметрии волновой функции ψ определяются свойства симметрии спиновой функции

$$\begin{aligned} \chi_p(1, 2) &= -\chi_p(2, 1), \\ \chi_o(1, 2) &= \chi_o(2, 1). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Из табл. 1 видим, что единственная антисимметричная спиновая функция двух электронов представляет собой синглет

$$\chi_p(1, 2) = 2^{-1/2} [(\alpha_1\beta_2) - (\beta_1\alpha_2)]. \quad (4.4a)$$

Существуют три линейно независимые симметричные спиновые (*орто*-) функции. В качестве их удобно выбрать собственные функции операторов S^2 и S_z

$$\begin{aligned} \chi_o^{+1}(1, 2) &= (\alpha_1\alpha_2), \\ \chi_o^0(1, 2) &= 2^{-1/2} [(\alpha_1\beta_2) + (\beta_1\alpha_2)], \\ \chi_o^{-1}(1, 2) &= (\beta_1\beta_2). \end{aligned} \quad (4.4b)$$

Так как существуют три такие функции, *орто*-состояния называются также *триплетными*.

Для использования теории возмущений полный гамильтониан, фигурирующий в уравнении (4.1), можно записать в виде $H^0 + \lambda H^1$, причем

$$\begin{aligned} H^0 &= -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1(r_1) + V_2(r_2), \\ \lambda H^1 &= -\frac{Z}{r_1} - V_1(r_1) - \frac{Z}{r_2} - V_2(r_2) + \frac{1}{r_{12}}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Степени параметра λ отмечают порядки возмущения. Критерий выбора величин V_1 и V_2 состоит в том, чтобы уравнение Шредингера с оператором H^0 можно было явно решить и вместе с тем влияние возмущения H^1 было мало. Если через u_1 и u_2 обозначить любые два нормированные решения u_{nlm} одночастичного уравнения

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{E}_{nl} - V(r) \right] u_{nlm} = 0, \quad (4.6)$$

то волновое уравнение нулевого приближения

$$(H^0 - E^0) U^0 = 0 \quad (4.7)$$

решается подстановкой

$$\begin{aligned} E^0 &= \mathcal{E}_{1n_1} + \mathcal{E}_{2n_2}, \\ U^0 &= u_1(\mathbf{r}_1) u_2(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Поскольку потенциал $V(r)$ обладает центральной симметрией, решение (4.6) можно представить в виде

$$u_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega),$$

$$Y_{lm}(\Omega) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{2l+1}{4\pi}} (-1)^{(m+|m|)/2} \times \quad (4.9) \\ \times P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

где $P_l^{|m|}$ есть присоединенный полином Лежандра. Далее, если функция $V(r)$ имеет кулоновский вид, то

$$V(r) = -\frac{(Z-s)}{r}, \quad \varepsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{(Z-s)^2}{n^2}. \quad (4.10)$$

По излагаемым ниже причинам для гелия (и гелиеподобных ионов) практическое значение имеют лишь такие состояния системы, при которых по крайней мере один электрон находится в основном состоянии. Дело в том, что энергия любого состояния атома He, в котором оба электрона возбуждены, выше энергии основного состояния иона He⁺ плюс свободный электрон. Поэтому такие дважды возбужденные состояния быстро распадутся на ион He⁺ и свободный электрон; иначе говоря, они попадают в область непрерывного спектра. Соответственно мы будем рассматривать лишь случай, когда один электрон находится в состоянии 1s. Состояния таких атомов описываются лишь тремя квантовыми числами n , l , m и указанием на *орто*- или *пара*-состояние.

Симметризованные и нормированные волновые функции нулевого приближения будут

$$U_{nlm}^0 = 2^{-1/2} [u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm u_1(\mathbf{r}_2) u_{nlm}(\mathbf{r}_1)]. \quad (4.11)$$

Здесь знак «+» относится к *пара*-, а знак «-» — к *орто*-состояниям. Индекс 1 обозначает основное состояние. Видим, что если оба электрона находятся в основном состоянии, то волновая функция нулевого приближения в *орто*-случае тождественно обращается в нуль, так что мы не получаем решения. Отсюда следует, что низшее по энергии состояние должно быть *пара*-состоянием. Вообще для *орто*-состояний функция $U^0 = 0$ всякий раз, когда два электрона берутся в одной точке, т. е. $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Для *пара*-состояний это не так. Поэтому

вероятность того, что два электрона очень близки друг к другу, для *орто*-состояний много меньше, чем для *пара*-состояний. Это в свою очередь означает, что энергия *пара*-состояний должна быть меньше, чем энергия *орто*-состояний. Кроме того, следует ожидать, что оптические переходы из *орто*-состояний в *пара*-состояния (или наоборот) будут запрещены по следующей причине. Оператор электрического дипольного момента $(x_1 + x_2)$ и пространственная волновая функция *пара*-состояния не изменяются при перестановке двух электронов, в то время как пространственная волновая функция *орто*-состояния меняет знак. В матричный элемент перехода входит интеграл по пространственным координатам обоих электронов. Из соображений симметрии этот интеграл должен обращаться в нуль.

Суммируем сказанное. Схема уровней гелия или ионов с двумя электронами состоит из двух систем уровней, оптически не связанных друг с другом, причем одна система содержит триплетные, а другая — синглетные уровни. Основным является *пара*-состояние. Для всех возбужденных уровней собственные значения энергии *пара*-состояний больше, чем соответствующих *орто*-состояний.

Специализируем теперь вид операторов V_1 и V_2 , входящих в (4.5), следуя Гейзенбергу [10]. Разумное предположение относительно эффективного одночастичного потенциала состоит в следующем. При достаточно малых r первый электрон «чувствует» весь заряд ядра Z . Для достаточно больших r заряд ядра экранируется вторым электроном и первый «чувствует» заряд $Z - 1$. На фиг. 1 схематически изображен потенциал, описывающий эту ситуацию. Следуя Гейзенбергу, мы предположим теперь, что первый электрон находится в основном состоянии, а второй — в возбужденном. Тогда

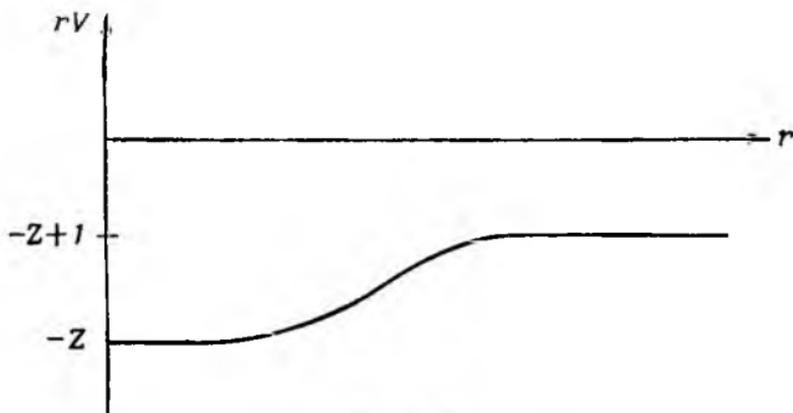
$$V_1(r_1) = -\frac{Z}{r_1}, \quad V_2(r_2) = -\frac{Z-1}{r_2}. \quad (4.12)$$

При этом два электрона рассматриваются несимметрично, и необходимо видоизменить формулы первого порядка теории возмущений на предмет учета этой асимметрии. Разобьем гамильтониан H на нулевой гамиль-

тониан и малую возмущающую добавку двумя путями:

$$H = H_a^0 + \lambda H_a^1 = H_b^0 + \lambda H_b^1. \quad (4.13)$$

Все четыре гамильтониана здесь эрмитовы. Два гамильтониана нулевого порядка отличаются друг от друга



Фиг. 1.

только членом первого порядка по λ

$$H_a^0 - H_b^0 = \lambda (H_b^1 - H_a^1). \quad (4.14)$$

Обозначим через U_a^0 и U_b^0 некоторые нормированные собственные функции операторов H_a^0 и H_b^0

$$(H_a^0 - E_a^0) U_a^0 = (H_b^0 - E_b^0) U_b^0 = 0. \quad (4.15)$$

Ограничимся случаем $E_a^0 = E_b^0 = E^0$. Поскольку H_a^0 и H_b^0 тождественны в нулевом порядке по λ , то и их собственные функции тождественны в нулевом порядке. Предполагая, что спектр собственных значений вырожден, выберем U_a^0 и U_b^0 ортогональными друг к другу в нулевом порядке по λ . Положим

$$\begin{aligned} (H - E)U &= 0, \quad E = E^0 + \lambda E^1, \\ U &= U^0 + \lambda U^1 = 2^{-1/2} (U_a^0 + U_b^0) + \lambda U^1. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Из соотношений (4.13), (4.15) и (4.16) мы получаем $\lambda 2^{1/2} (H - E)U^1 + \lambda (H_a^1 U_a^0 + H_b^1 U_b^0) - \lambda E^1 (U_a^0 + U_b^0) = 0$.

$$(4.17)$$

Умножая равенство (4.17) на $(U_a^0 + U_b^0)^*$ и интегрируя, находим

$$\begin{aligned} \lambda 2^{1/2} \int (U_a^0 + U_b^0)^* (H - E) U^1 d\tau + \\ + \lambda \int (U_a^0 + U_b^0)^* (H_a^1 U_a^0 + H_b^1 U_b^0) d\tau - \\ - \lambda E^1 \int (U_a^0 + U_b^0)^* (U_a^0 + U_b^0) d\tau = 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Поскольку $(H - E)$ — эрмитовый оператор, первый интеграл здесь можно переписать в виде

$$\lambda 2^{1/2} \int [(H - E)(U_a^0 + U_b^0)]^* U^1 d\tau.$$

Далее,

$$\begin{aligned} (H - E)(U_a^0 + U_b^0) &= (H - E) 2^{1/2} U - (H - E) 2^{1/2} \lambda U^1 = \\ &= -2^{1/2} \lambda (H - E) U^1. \end{aligned}$$

Так как мы удерживаем лишь члены первого порядка по λ , то первый интеграл исчезает. Третий интеграл будет равен

$$\begin{aligned} -\lambda E^1 \left[\int |U_a^0|^2 d\tau + \int |U_b^0|^2 d\tau + \right. \\ \left. + \int U_b^{0*} U_a^0 d\tau + \int U_a^{0*} U_b^0 d\tau \right] = 2\lambda E^1, \end{aligned}$$

так как U_a^0 и U_b^0 ортогональны в нулевом порядке по λ . Таким образом, выражение (4.18) принимает вид

$$E^1 = \frac{1}{2} \int (U_a^0 + U_b^0)^* (H_a^1 U_a^0 + H_b^1 U_b^0) d\tau. \quad (4.19)$$

Возвращаясь теперь к нашей конкретной задаче, положим

$$\begin{aligned} H_a^0 &= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z-1}{r_2}, \\ \lambda H_a^1 &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}, \\ H_b^0 &= -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z-1}{r_1} - \frac{Z}{r_2}, \\ \lambda H_b^1 &= \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1}, \\ E^0 &= -\frac{1}{2} Z^2 - \frac{1}{2n^2} (Z-1)^2. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Далее,

$$\begin{aligned} U_a^0 &= u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2), \\ U_b^0 &= \pm u_1(\mathbf{r}_2) u_{nlm}(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (4.21)$$

где $u_1(\mathbf{r})$ — нормированная волновая функция основного состояния водородоподобного атома с зарядом Z ; $u_{nlm}(\mathbf{r})$ — нормированная водородоподобная волновая функция возбужденного состояния в атоме с зарядом $Z-1$. Знак «плюс» относится к *пара*-состояниям; знак «минус» — к *орто*-состояниям.

Чтобы функции U_a^0 и U_b^0 были ортогональны, надо предположить ортогональность функций u_1 и u_{nlm} . (Это всегда верно для $l \neq 0$. При $l = 0$ мы рассматриваем две функции, ортогональные в нулевом порядке.) Согласно (4.11) и (4.16), волновые функции нулевого порядка равны

$$U_{\pm}^0 = 2^{1/2} [u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm u_{nlm}(\mathbf{r}_1) u_1(\mathbf{r}_2)]. \quad (4.22)$$

и поправка первого порядка к энергии есть

$$\begin{aligned} E^1 &= 2^{-1/2} \int U_{\pm}^{0*} \left[\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_1} \right) u_1(\mathbf{r}_2) u_{nlm}(\mathbf{r}_1) \right] d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Пользуясь условием ортогональности функций u_1 и u_{nlm} , мы можем привести это выражение к виду

$$E^1 = J \pm K, \quad (4.24)$$

$$J \equiv \int d\tau_1 d\tau_2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right) u_1^2(\mathbf{r}_1) |u_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2,$$

$$K \equiv \int d\tau_1 d\tau_2 u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_2(\mathbf{r}_2) u_{nlm}(\mathbf{r}_2).$$

Интеграл J называется прямым. Он описывает кулоновское взаимодействие между распределениями заряда двух электронов плюс взаимодействие внешнего электрона с единичным положительным зарядом, сконцентрированным в ядре. Интеграл K называется *обменным*. Он определяет частоту, с которой происходит обмен электронов между квантовыми состояниями.

Действительно, пусть в момент $t=0$ первый электрон находится в основном состоянии, а второй — в возбужденном. Тогда волновая функция при $t=0$ будет

$$\Psi(0) = u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2) = 2^{-1/2} (U_+ + U_-).$$

В любой более поздний момент времени

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= 2^{-1/2} (\Psi_+(t) + \Psi_-(t)) = \\ &= 2^{-1/2} (U_+ e^{-i(E'+K)t} + U_- e^{-i(E'-K)t}) = \\ &= e^{-iE't} (u_1(\mathbf{r}_1) u_{nlm}(\mathbf{r}_2) \cos Kt - \\ &\quad - i u_1(\mathbf{r}_2) u_{nlm}(\mathbf{r}_1) \sin Kt), \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$E' \equiv E^0 + J.$$

По истечении интервала времени $\pi/2K$ два электрона меняются ролями: первый теперь возбужден, а второй находится в основном состоянии. (Это объяснение предполагает, что в момент $t=0$ мы можем отличить первый электрон от второго, что, конечно, нарушает принцип неразличимости. Следовательно, все это рассуждение не следует принимать слишком серьезно.)

Чтобы вычислить интеграл J , мы запишем его в виде

$$J = \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 R_{10}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2) J(r_1, r_2), \quad (4.26)$$

где

$$J(r_1, r_2) \equiv \int \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{00}^2(\Omega_1) |Y_{lm}(\Omega_2)|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Далее,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{1}{r_>} \sum_{l'=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^{l'} P_{l'}(\cos \theta) = \\ &= \frac{1}{r_>} \sum_{l'=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^{l'} \frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{m'=-l'}^{m'=l'} Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{l'm'}^*(\Omega_2), \end{aligned} \quad (4.27)$$

где

$$r_> = \max[r_1, r_2], \quad r_< = \min[r_1, r_2], \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}.$$

Тогда получаем

$$J(r_1, r_2) = \begin{cases} \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}, & r_1 > r_2, \\ 0, & r_1 < r_2. \end{cases} \quad (4.28)$$

Вспоминая, что $R_{10}(r) = 2Z^{3/2}e^{-Zr}$, находим

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\infty r_2^2 R_{nl}^2(r_2) dr_2 \int_{r_2}^\infty 4Z^3 r_1^2 e^{-2Zr_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) dr_1 = \\ &= - \int_0^\infty \left(Z + \frac{1}{r_2} \right) e^{-2Zr_2} r_2^2 R_{nl}^2(r_2) dr_2. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Интеграл (4.29) можно оценить [7] для конкретных значений n и l . В частности, для больших n получаем

$$J \approx \frac{1}{n^3} F(Z, l), \quad (4.30)$$

где функция $F(Z, l)$ быстро убывает с l .

Чтобы убедиться в этом, воспользуемся квазиклассической аппроксимацией («метод ВКБ» — Вентцеля—Крамерса — Бриллюэна), справедливой при больших n . Положим $v = Rr$, тогда

$$\frac{d^2v}{dr^2} + \Phi v \equiv \frac{d^2v}{dr^2} + \left(-\frac{Z^2}{n^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) v = 0. \quad (4.31)$$

Коэффициент Φ при v представляет кинетическую энергию электрона; он положителен при $r_1 < r < r_2$, где

$$r_{1,2} = \frac{n^2}{Z} \pm \frac{n}{Z} [n^2 - l(l+1)]^{1/2}. \quad (4.32)$$

В этой области собственные функции могут быть представлены в виде

$$v = a\Phi^{-1/4} \cos \left[\int^r \Phi^{1/2} dr' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (4.33)$$

Чтобы вычислить нормировочный множитель, надо рассмотреть в нормировочном интеграле лишь область $r_1 < r < r_2$.

При $n \gg 1$ косинус быстро осциллирует и \cos^2 можно заменить его средним значением $1/2$. Тогда

$$1 = \int_0^{\infty} v^2 dr \approx \frac{1}{2} a^2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\Phi^{1/2}} \approx \frac{1}{2} a^2 \pi Z^{-2} n^3.$$

Последнее равенство можно получить либо путем интегрирования, либо замечая, что $\Phi^{-1/2} \sim n/Z$ и $r_2 - r_1 \sim n^2/Z$. Таким образом,

$$a \sim n^{-3/2}. \quad (4.34)$$

Далее, при малых r (порядка $1/Z$) и больших n член Z^2/n^2 пренебрежимо мал по сравнению с другими слагаемыми в (4.31). Тогда легко видеть, что как функция (4.33), так и точное решение уравнения (4.31) будут иметь вид

$$rR_{nl} \equiv v = af(r, Z, l), \quad (4.33a)$$

где от n зависит только a , а не f .

Поскольку в интеграл (4.29) дают вклад только значения r_2 порядка $1/Z$, мы получаем

$$J \approx \frac{1}{n^3} F(Z, l). \quad (4.30)$$

Функция $F(Z, l)$ быстро убывает при больших l , так как в соответствии с (4.28) в J дает вклад только область $r_2 < r_1$. Электроны с малым орбитальным квантовым числом имеют большую вероятность проникнуть в оболочку $1s$, чем электроны с большим l (вероятность найти электрон в окрестности ядра пропорциональна r^{2l}). Вводя обозначение $\delta_c = F(Z, l)/(Z-1)^2$, мы можем сложить невозмущенную энергию и энергию возмущения J для внешнего электрона в поле ядерного заряда $(Z-1)$:

$$\begin{aligned} -\frac{(Z-1)^2}{2n^2} + J &= -\frac{(Z-1)^2}{2n^2} \left[1 - \frac{2\delta_c}{n} \right] \approx \\ &\approx -\frac{(Z-1)^2}{2n^2} \left[1 + \frac{\delta_c}{n} \right]^{-2} = -\frac{(Z-1)^2}{2(n+\delta_c)^2}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Это — уровни энергии в форме Ридберга, обычной в спектроскопии.

Чтобы вычислить обменный интеграл K , напомним его в виде

$$K = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1) R_{10}(r_2) \times \\ \times R_{nl}(r_2) K(r_1, r_2), \quad (4.36)$$

$$K(r_1, r_2) = \int \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) \times \\ \times Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) \frac{1}{r_{12}}.$$

Разлагая $1/r_{12}$ по сферическим гармоникам, видим, что вклад дает лишь член с $l' = l$ и $m' = m$; все остальные члены уничтожаются в силу ортогональности сферических гармоник.

Таким образом, получаем

$$K(r_1, r_2) = \frac{1}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \quad (4.37)$$

и

$$K = \frac{2}{2l+1} \int_0^{\infty} r_2^{l+2} dr_2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \times \\ \times \int_{r_2}^{\infty} r_1^{-l+1} dr_1 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_1). \quad (4.38)$$

Здесь использована симметрия подынтегрального выражения относительно перестановки аргументов r_1 и r_2 .

Далее можно воспользоваться теми же качественными соображениями, что и в случае интеграла J . Очевидно,

$$K \approx \frac{G(Z, l)}{n^3}, \quad (4.39)$$

где $G(Z, l)$ быстро падает при больших l . Полагая

$$\delta_A = \frac{G(Z, l)}{(Z-1)^2},$$

можем написать

$$E + \frac{1}{2} Z^2 = -\frac{1}{2} \frac{(Z-1)^2}{(N + \delta_C \pm \delta_A)^2}. \quad (4.40)$$

Положительный знак относится к пара-гелию, отрицательный — к орто-гелию. Член $\delta_C \pm \delta_A$ называется поправкой Ридберга. Наши расчеты показывают, что при больших n она достигает некоторого предела.

В действительности точные волновые функции He нельзя представить просто в виде произведения двух независимых одночастичных волновых функций. Наличие одного электрона в некотором определенном положении влияет на волновую функцию другого. Кулоновское отталкивание одного электрона поляризует распределение заряда другого так, чтобы по возможности раздвинуть заряды. Влияние поляризации на кулоновскую δ_C и обменную δ_A поправки было рассчитано. Поправка к δ_A оказалась весьма малой [7], но поправка δ_π к кулоновскому члену заметна. Окончательный результат гласит:

$$E + \frac{1}{2} Z^2 = -\frac{1}{2} \frac{(Z-1)^2}{(n + \delta_C + \delta_\pi \pm \delta_A)^2}, \quad (4.41)$$

где δ_π постоянно при больших n и уменьшается с ростом l , но не так быстро, как δ_C [7].

В табл. 2 приведены наблюдаемые и вычисленные значения поправки Ридберга $\delta_C + \delta_\pi \pm \delta_A$ для гелия. Через δ_p и δ_o обозначены наблюдаемые поправки Ридберга для пара- и орто-гелия соответственно. Столбцы $\delta_C + \delta_\pi$ и $\frac{1}{2}(\delta_o + \delta_p)$ представляют рассчитанные и наблюдаемые усредненные поправки Ридберга, которые и должны совпадать; должны совпадать также цифры в двух последних столбцах таблицы.

Таблица 2

ПОПРАВКИ РИДБЕРГА ДЛЯ СОСТОЯНИЙ He с БОЛЬШИМ ГЛАВНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛОМ

	$-(\delta_C + \delta_\pi)$	$-\frac{1}{2}(\delta_o + \delta_p)$	δ_A	$\frac{1}{2}(\delta_p - \delta_o)$
S	0,216	0,218	0,376	0,078
P	0,0248	0,0279	0,0351	0,0398
D	0,00262	0,00252	0,00066	0,00035
F	$8 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

Согласие оказывается хорошим для *P*- и *D*-состояний. Для обменной части δ_A в *S*-состояниях метод Гейзенберга явно непригоден. (Точное согласие для кулоновской части является случайным.) Если принять во внимание неортогональность функций типа $1s$ и ns , то результат для обменного члена имеет даже неправильный знак. Необходимы поэтому лучшие волновые функции. Такие функции дает метод Фока, детально обсуждаемый ниже. Рассчитанные поправки Ридберга равны тогда $-0,289$ и $-0,160$ соответственно для *орто*- и *пара*-гелия. Экспериментальные значения суть $-0,298$ и $-0,140$.

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ. РАСЧЕТ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Атом гелия

В применении к расчету основного состояния двух-электронных атомов наиболее успешным оказался вариационный метод Ритца.

Простейшая пробная функция представляет собой произведение двух водородных волновых функций

$$\psi = e^{-\alpha(r_1+r_2)}, \quad (5.1)$$

где α — вариационный параметр. При этом простые выкладки дают [1]

$$\langle H \rangle = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha. \quad (5.2)$$

Первый член в правой части (5.2) представляет собой среднее значение кинетической энергии, второй — среднее значение потенциальной энергии электронов в поле ядра. Третий член есть среднее значение энергии взаимодействия между электронами. Интеграл, относящийся к этому члену, был оценен с помощью обычного разложения $1/r_{12}$ по сферическим гармоникам.

Минимизация правой части (5.2) как функции α дает

$$\alpha = Z - \frac{5}{16}. \quad (5.3)$$

Таким образом, водородные волновые функции дают наилучшую энергию, когда Z заменяется на $Z - 5/16$ (каждый электрон экранирует ядро от другого электрона). Для энергии основного состояния находим

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \text{ ат. ед.} \quad (5.4)$$

Если бы мы провели самый наивный расчет по теории возмущений, считая $1/r_{12}$ возмущением, то для ненормированной волновой функции нулевого порядка

получилась бы формула (5.1), а для энергии основного состояния с точностью до первого порядка — формула (5.2) (и то и другое при $\alpha=Z$). Это дало бы энергию $-Z^2 + \frac{5}{8}Z$. Вариационный расчет понизил это значение на $(\frac{5}{16})^2 = 0,098$.

Экспериментально измеряемая величина — это не полная энергия E гелиеподобного атома, а его потенциал ионизации I . Последний равен $E_0 - E$, где E_0 — энергия основного состояния однократно ионизованного водородоподобного атома, $E_0 = -Z^2/2$:

$$I = \frac{Z^2}{2} - \frac{5Z}{8} + \frac{25}{256} \text{ ат. ед.} = Z^2 - \frac{5Z}{4} + \frac{25}{128} \text{ ридберг.} \quad (5.5)$$

(Напомним, что 1 ридберг равен половине атомной единицы энергии.)

Для $Z=2$ вычисленный потенциал ионизации составляет 1,693 ридберг, а наблюдаемый 1,807 ридберг. Упомянутый выше наивный расчет по теории возмущений дал бы 1,500 ридберг. В табл. 3 приведен перечень рассчитанных (вариационно) и измеренных значений потенциалов ионизации в ридбергах. Интересно отметить, что разность между этим простым, вариационным результатом и экспериментальным значением не зависит от Z .

Таблица 3

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ АТОМОВ,
ПОДОБНЫХ ГЕЛИУ

	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺
Теория	-0,055	1,695	5,445	11,195
Опыт	0,055	1,807	5,560	11,312
Разность	0,110	0,112	0,115	0,117

Более высокие приближения вариационного метода получаются, если положить

$$\psi(r_1, r_2) = e^{-a(r_1+r_2)} P(r_1, r_2). \quad (5.6)$$

Первое приближение (5.1) соответствует $P=1$. Более высокие приближения соответствуют разложению $P(r_1, r_2)$. Можно было бы попробовать представить P в виде

$$P(r_1, r_2) = \sum_l f_l(r_1, r_2) P_l(\cos \theta_{12}). \quad (5.7)$$

Такая попытка, однако, оказалась неудачной по причинам, которые будут ясны из дальнейшего.

Хиллераас [11] предложил явно ввести в пробную функцию расстояние между электронами r_{12} . Определим симметричные координаты равенствами

$$s = \alpha(r_1 + r_2), \quad t = \alpha(r_1 - r_2), \quad u = \alpha r_{12}. \quad (5.8)$$

Тогда, согласно Хиллераасу,

$$\psi = e^{-s/\alpha} P(s, t, u). \quad (5.9)$$

«Эффективный заряд» α фиксирован условием минимальности $\langle H \rangle$. Теперь ясно, почему разложение (5.7) оказалось неудовлетворительным: трудность в том, что разложение r_{12} по полиномам Лежандра $P_l(\cos \theta_{12})$ сходится очень медленно.

Функция P разлагается в степенной ряд по s , t и u .

$$P = \sum_{l, n, m=0}^{\infty} c_{n, 2l, m} s^n t^{2l} u^m. \quad (5.10)$$

Здесь фигурируют только четные степени t , поскольку функция ψ должна быть симметрична по r_1, r_2 . Далее стандартным путем получаем $\langle H \rangle$ как квадратичную функцию $c_{n, 2l, m}$ и α . Ее надо минимизировать. Коэффициент c и «эффективный заряд ядра» α определяются из условий

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_{n, 2l, m}} = 0, \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha} = 0. \quad (5.11)$$

Недавно Киношита использовал вариационные волновые функции более общего вида, чем (5.10). Помимо слагаемых, входящих в (5.10), он учел также члены вида

$$c_{h, l, j} s^{h+1} \left(\frac{u}{s}\right)^l \left(\frac{t}{u}\right)^{2j}. \quad (5.12)$$

Выражения (5.12) не имеют особенностей в области интегрирования при положительных значениях h, i, j , так как $|t| \leq u \leq s$.

Расчет с восемьюдесятью вариационными параметрами в сочетании с разумной экстраполяцией дает для потенциала ионизации

$$I = 198\,317,45 \pm 0,11 \text{ см}^{-1}. \quad (5.13)$$

В табл. 4 указаны параметры, использованные в некоторых расчетах, и соответствующие коэффициенты (нормированные в соответствии с условием $c_{0,0,0} = 1$).

Таблица 4

ВАРИАЦИОННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ГЕЛИЯ

	Число параметров	$c(u)$	$c(s)$	$c(r^2)$	$c\left(\frac{u^2}{s}\right)$
Хиллераас . .	3	0,081		0,010	
	6	0,097	-0,028	0,010	
Киношита . .	10	0,121	-0,052	0,0055	-0,024

Дальнейшим усовершенствованием этих методов мы обязаны Пекерису [12]. Он использовал 210 членов разложения, проводя его по степеням $(r_1 + r_2 - r_{12})$, $(r_{12} + r_1 - r_2)$ и $(r_{12} - r_1 + r_2)$. Это позволило ему определять коэффициенты степенного ряда с помощью рекуррентных формул, что упростило численный расчет. Его результат для потенциала ионизации гласит:

$$I = 198\,317,374 \pm 0,022 \text{ см}^{-1}. \quad (5.14)$$

Этот результат несколько меньше, чем у Киношита (5.13). Следует помнить, однако, что величина (5.13) получена не прямым вариационным расчетом, а с помощью экстраполяции, поэтому она вполне может быть завышена.

Результат (5.14) в пределах ошибки расчета совпадает с результатом Киношита. Оценивая точность формулы (5.14), следует указать, что ошибка в $0,012 \text{ см}^{-1}$ возникает за счет неточности постоянной Ридберга для

гелия и только $0,010 \text{ см}^{-1}$, или одна двадцатимиллионная часть, — за счет аппроксимаций Пекериса.

Экспериментальное значение потенциала ионизации таково:

$$I = 198\,310,82 \pm 0,15 \text{ см}^{-1}. \quad (5.15)$$

Видно, что оно ниже результата вариационного расчета (5.14) и находится далеко за двумя установленными пределами ошибки. Это на первый взгляд не слишком хорошо, так как вариационный метод должен давать нижнюю границу для I (вспомним, что $I = -E + E_0$).

Расхождение возникает частично из-за движения ядер, которое мы до сих пор игнорировали. Чтобы учесть его, запишем (в обычных единицах) полный оператор кинетической энергии

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{M} \nabla_R^2 + \frac{1}{m} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) \right]. \quad (5.16)$$

Здесь $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ — радиус-вектор ядра, M — масса ядра. Вводя координаты центра инерции

$$\rho = (\rho_x, \rho_y, \rho_z) = \frac{1}{M + 2m} (M\mathbf{R} + m\mathbf{r}_1 + m\mathbf{r}_2) \quad (5.17a)$$

и относительные координаты

$$\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i) = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}, \quad i = 1, 2, \quad (5.17b)$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} &= \frac{m}{M + 2m} \frac{\partial}{\partial \rho_x} + \frac{\partial}{\partial X_i}, \quad i = 1, 2 \\ \frac{\partial}{\partial X} &= \frac{M}{M + 2m} \frac{\partial}{\partial \rho_x} - \frac{\partial}{\partial X_1} - \frac{\partial}{\partial X_2} \end{aligned} \quad (5.18)$$

(аналогично для y - и z -компонент). Подставляя это в оператор (5.16), приведем последний к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{M + 2m} \nabla_\rho^2 + \frac{1}{m} (\nabla_{R_1}^2 + \nabla_{R_2}^2) + \frac{1}{M} \sum_{i, k} \nabla_{R_i} \cdot \nabla_{R_k} \right]. \quad (5.19)$$

Отделим теперь движение центра инерции и введем приведенную массу

$$\mu = \frac{mM}{M+m}. \quad (5.20)$$

Тогда уравнение Шредингера примет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla_{R_1}^2 + \nabla_{R_2}^2) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{R_1} \cdot \nabla_{R_2} + V(R_1, R_2 | R_1 - R_2 |) \right] \psi = E\psi. \quad (5.21)$$

Таким образом, движение ядра модифицирует уравнение Шредингера в двух отношениях. Во-первых, фактическая масса электрона m заменяется приведенной массой μ . Это принимается во внимание, когда мы выражаем энергию через приведенную единицу Ридберга

$$R_M = \frac{M}{M+m} R_\infty \approx R_\infty \left(1 - \frac{m}{M} \right). \quad (5.22)$$

Во-вторых, к энергии добавляется малое слагаемое $-(\hbar^2/M) \nabla_{R_1} \cdot \nabla_{R_2}$; его влияние может быть оценено по теории возмущений [7].

Существуют также релятивистские поправки и, кроме того, поправки за счет взаимодействия электрона с собственным полем (лэмбовский сдвиг). Пекерис с учетом движения ядра и релятивистских поправок дает результат $-5,348 \pm 0,0005 \text{ см}^{-1}$. Лэмбовский сдвиг был вычислен в работе [13] и оказался равным $1,360 \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$. Тогда исправленный потенциал ионизации

$$I_{\text{theor}}^{\text{tot}} = 198\,310,665 \pm 0,04 \text{ см}^{-1}. \quad (5.23)$$

Феноменальное согласие результатов (5.23) и (5.15) является одним из наиболее сильных доказательств справедливости квантовой механики в задаче, далеко нетривиальной.

Киношита дал следующую оценку точности пробной волновой функции. Он написал пробную функцию ψ в виде

$$\psi = \sqrt{1 - \eta^2} \psi_0 + \eta f. \quad (5.24)$$

где ψ_0 — точная волновая функция, а f определяется условиями

$$\int \psi_0 f d\tau = 0, \quad \int |f|^2 d\tau = 1. \quad (5.25)$$

Можно проверить при этом, что среднее значение $\langle H \rangle$ отличается от E членом порядка η^2 . Как показал Киношита, $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, η^2 порядка 10^{-6} .

Теперь видно, почему теория возмущений Гейзенберга не дает правильной энергии основного состояния. Симметризованная волновая функция того вида, какой мы использовали при расчетах по теории возмущений, никогда не могла бы зависеть от $u = r_{12}$. Однако мы видели из вариационных расчетов, что функция ψ должна зависеть от u . В частности, для $s=1, t=0$ волновая функция Киношита ведет себя как

$$\psi \sim 1 + 0,498u + \dots \quad (5.26)$$

Можно показать также, что в приближении больших r_1, r_2 и малого r_{12} уравнение Шредингера приводит к решению вида $\psi \sim 1 + 0,5u$, которое очень хорошо согласуется [3] с функцией (5.26).

Большие значения Z

Вариационный метод можно применить и для вычисления энергии основного состояния гелиеподобных ионов. При больших Z воспользуемся следующей процедурой. Заменяем переменные в уравнении Шредингера (4.1), полагая

$$\begin{aligned} \rho &= 2Zr, & \sigma &= 2Zs, & \tau &= 2Zt, \\ \nu &= 2Zu, & \epsilon &= \frac{E}{2Z^2}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Напишем далее уравнение Шредингера в виде

$$(H^0 + \lambda H^1 - \epsilon)U = 0,$$

где

$$H^0 = -\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right), \quad H^1 = \frac{1}{\rho_{12}}, \quad \lambda = \frac{1}{Z}. \quad (5.28)$$

Введем разложения

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{\epsilon^1}{Z} + \frac{\epsilon^2}{Z^2} + \dots,$$

$$U = U^0 + \frac{U^1}{Z} + \frac{U^2}{Z^2} + \dots$$

Тогда

$$\begin{aligned} U^0 &= \frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2}\sigma}, \\ \epsilon^0 &= -\frac{1}{2}, \\ \epsilon^1 &= \frac{5}{16}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Чтобы вычислить ϵ^2 , представим решение в виде

$$U^1 = U^0 \Phi$$

или

$$U \approx \frac{1}{2} e^{-Zs} \left(1 + \frac{\Phi}{Z} \right), \quad (5.30)$$

где функция Φ отыскивается с помощью вариационного метода. Тогда получаем [7] $\epsilon^2 = -0,0788278$.

В принципе можно рассчитать и поправки более высокого порядка. При этом, к сожалению, вариационные расчеты становятся очень громоздкими. В нашем распоряжении, однако, есть теперь точные значения для ϵ^0 и ϵ^1 и очень хорошая (вариационная) оценка для ϵ^2 . Пользуясь найденными величинами $\epsilon^0 \div \epsilon^2$ и подгоняя параметры $\epsilon^3 \div \epsilon^6$ к тем значениям, которые следуют из прямых расчетов Хиллерааса для $Z=1, 2, 3$ и 8 , можно получить прекрасное полуэмпирическое разложение для ϵ .

Тогда, согласно Хиллераасу, потенциалы ионизации (в *ридбергах*) равны

$$\begin{aligned} I = Z^2 - \frac{5}{4} Z + 0,315311 - 0,01707 \frac{1}{Z} + 0,00068 \frac{1}{Z^2} + \\ + 0,00164 \frac{1}{Z^3} + 0,00489 \frac{1}{Z^4}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Возбужденные состояния

Вариационным методом можно рассчитать и энергии возбужденных состояний атома гелия, если только пробную функцию возбужденного состояния выбрать ортогональной ко всем собственным функциям более низких состояний. В общем случае это дополнительное условие

делает вычисления очень трудными. Однако существуют случаи, в которых указанное дополнительное условие выполняется автоматически, если вид волновой функции навязывается свойствами вычисляемого термина. К таким случаям относится терм 2^3S . Пробная функция должна быть выбрана антисимметричной относительно перестановок двух электронных пространственных координат. Этого в свою очередь достаточно, чтобы обеспечить ортогональность к симметричной собственной функции основного состояния. Вообще собственные функции, описывающие два какие-либо состояния атома, будут автоматически ортогональны, если названные состояния характеризуются различными значениями полного орбитального момента количества движения L , либо полного спина S (либо и того и другого). Следовательно, состояния гелия 2^3S , 2^1P , 2^3P и т. д. можно рассматривать методом Ритца без дополнительных условий. Однако для термина 2^1S нужно специально предусмотреть ортогональность собственной функции к собственной функции основного состояния 1^1S .

Таблица 5
УРОВНИ ЭНЕРГИИ АТОМА ГЕЛИЯ

Состояние	E, ридберг	
	теория	опыт
2^3S	0,35044	0,35047
2^1S	0,2898	0,2920
2^3P	0,262	0,266
2^1P	0,245	0,247

В табл. 5 представлены теоретические и экспериментальные значения энергий различных состояний гелия (вычисления для $2S$ -состояний принадлежат Хиллераасу и Ундгейму, для $2P$ -состояний — Брейту и Эккарту). При этом степень согласия теории с опытом прямо связана с объемом вычислительной работы, затраченной в каждом конкретном случае.

САМОСОГЛАСОВАННОЕ ПОЛЕ

Предварительные интуитивные соображения

Следуя Хартри, предположим, что каждому электрону многоэлектронной системы можно приписать свою индивидуальную волновую функцию. Это означает, что на каждый электрон действует единый эквивалентный потенциал, создаваемый другими электронами и ядрами. Этот потенциал можно вычислить, постулируя, что каждому электрону можно сопоставить плотность заряда, равную заряду электрона e , помноженному на плотность вероятности положения электрона в пространстве. Тогда эквивалентный потенциал для j -го электрона будет

$$V(\mathbf{r}_j) = \sum_{k \neq j} \int |u_k(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{j2}} d\tau_2 - \frac{Z}{r_j}. \quad (6.1)$$

Здесь индекс k обозначает набор квантовых чисел, описывающих состояние k -го электрона. Суммирование распространяется на все электроны, кроме j -го.

В случае системы из N электронов мы приходим, таким образом, к системе N нелинейных интегродифференциальных уравнений

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \right] u_i(\mathbf{r}_j) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_j). \quad (6.2)$$

Следующее приближение состоит в замене потенциала $V(\mathbf{r}_j)$ его значением, усредненным по углам вектора \mathbf{r}_j . Таким образом, мы получаем сферически симметричный потенциал

$$V(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{4\pi} \int V(\mathbf{r}_j) d\Omega_j. \quad (6.3)$$

Это так называемая *аппроксимация центрального поля*. (Из дальнейшего будет видно, что это очень хорошая аппроксимация.) Решения уравнения (6.2) после

указанных упрощений можно представить в виде произведений радиальных функций и сферических гармоник

$$u_n(\mathbf{r}) = u_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{\mathcal{R}_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega). \quad (6.4)$$

При этом функция $\mathcal{R}_{nl}(r)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \mathcal{R}_{nl}}{dr^2} + \left[\epsilon_{nl} - V(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] \mathcal{R}_{nl} = 0; \quad (6.5)$$

целое число n определяется из условия, чтобы функция \mathcal{R}_{nl} имела $(n-l-1)$ узлов, не считая узлов в точках $r=0$ и $r=\infty$. Последнее условие приводит к упорядочению собственных значений ϵ_{nl} , а именно ϵ_{nl} увеличивается с увеличением n .

Ясно, что даже со всеми этими предположениями мы не сможем точно решить N уравнений вида (6.2). Процедура Хартри состоит в решении этой системы методом последовательных приближений, учитывающих требование самосогласования. Последнее означает, что потенциал, вычисленный с помощью решения (6.2), должен с достаточной точностью совпасть с начальным потенциалом.

Очевидно, в методе Хартри пренебрегают корреляциями между положениями электронов. Это пренебрежение содержится в допущении существования одночастичных волновых функций, т. е. в представлении полной волновой функции системы в виде произведения одноэлектронных волновых функций. Последнее означает также, что в методе Хартри игнорируются соображения симметрии. Принцип Паули, однако, можно учесть, выбирая подходящим образом квантовые числа одноэлектронных состояний.

Вариационный вывод

Хартри пришел к уравнениям (6.2) и (6.5) путем физически разумных рассуждений интуитивного характера. Покажем сейчас, как можно получить аналогичные результаты из вариационного принципа. При этом мы обобщим результаты Хартри, принимая во внимание

условие симметрии. Это обобщение было дано Фоком и Слэтером и известно как *теория Хартри — Фока*.

В качестве вариационной пробной функции возьмем детерминантную функцию вида

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_N(1) & u_N(2) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix}. \quad (6.6)$$

Каждая одночастичная функция, фигурирующая в детерминанте (6.6), представляет собой произведение пространственной и спиновой функций, причем последняя имеет вид либо α -, либо β -функции. Все одночастичные функции должны быть ортонормированы

$$u_i(j) = u_i(\mathbf{r}_j) \chi_i(\sigma_j), \quad (6.7)$$

$$\int u_i^*(1) u_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij}.$$

Интегрирование здесь проводится по пространственным и спиновым координатам. Поскольку одночастичные функции с различными спинами автоматически ортогональны, равенство (6.7) сводится к условию ортонормированности пространственных одночастичных функций, соответствующих одинаковым спиновым функциям. Этим обеспечивается нормировка функции Ψ , и вариационный принцип принимает вид

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = 0. \quad (6.8)$$

Матричные элементы между детерминантными волновыми функциями

Рассмотрим задачу о вычислении матричных элементов произвольного оператора F , действующего на все электроны, между детерминантными волновыми функциями. (Эта задача представляет и общий интерес.) За-

метим для этой цели, что функцию (6.6) можно записать в виде

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \sum_P \varepsilon_P \prod_{i=1}^N u_{P_i}(i) = (N!)^{-1/2} \sum_P \varepsilon_P \prod_{i=1}^N u_i(P_i). \quad (6.9)$$

Здесь сумма распространяется на все перестановки, и значок ε_P есть либо $+1$, либо -1 в зависимости от того, является ли P_1, P_2, \dots, P_N четной или нечетной перестановкой чисел $1, 2, \dots, N$.

Чтобы вычислить интеграл $\int \Psi_b^* F \Psi_a d\tau$, обозначим одночастичные функции, соответствующие Ψ_b , через $u_i(j)$, а функции, соответствующие Ψ_a , через $v_i(j)$. Тогда

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N!} \int \sum_Q \varepsilon_Q \prod_{i=1}^N u_i^*(Q_i) F \sum_P \varepsilon_P \prod_{j=1}^N [v_{P_j}(j) d\tau_j]. \quad (6.10)$$

Заметим, что в конечной волновой функции мы переставили электроны, а в начальной волновой функции переставили состояния. Выражение (6.9) можно упростить, замечая, что оператор F должен быть симметричен по координатам всех электронов (в силу тождественности последних).

Чтобы упростить выражение (6.10), удобно сгруппировать вместе члены, относящиеся к одинаковым электронным координатам. Поэтому в произведении по j положим $j=Q_i$; это ничего не изменит, так как Q_i будет пробегать все значения от 1 до N , когда те же значения пробегает индекс i . Таким образом,

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N!} \int \sum_Q \sum_P \varepsilon_Q \varepsilon_P \prod_{i=1}^N u_i^*(Q_i) F v_{P Q_i}(Q_i) d\tau_{Q_i}. \quad (6.10a)$$

Заметим, что $\varepsilon_Q \varepsilon_P = \varepsilon_{PQ}$. Но Q_i есть лишь «немая» переменная интегрирования, поэтому интеграл (при любых заданных P и Q) не изменится, если заменить обозначение Q_i на i (здесь важна симметрия F по всем электронным координатам). Далее, при заданном Q можно просуммировать по всем перестановкам PQ и перебрать

таким образом все перестановки P . Тогда

$$\langle F \rangle = \frac{1}{N!} \sum_Q \sum_{PQ} \varepsilon_{PQ} \int \prod_{i=1}^N u_i^*(i) F v_{PQi}(i) d\tau_i. \quad (6.106)$$

Теперь интеграл (и коэффициент ε_{PQ}) совершенно не зависит от Q для каждого данного PQ ; поэтому полный вклад равен произведению $N!$ на вклад простейшей (т. е. тождественной) перестановки. Принимая во внимание нормировочный множитель $(N!)^{-1}$ и заменяя опять обозначение PQ на P , получаем

$$\langle F \rangle = \sum_P \varepsilon_P \int \prod_{i=1}^N u_i^*(i) F v_P(i) d\tau_i. \quad (6.11)$$

Рассмотрим теперь частные виды оператора F :

1. Оператор $F=1$. Вследствие ортогональности одноэлектронных волновых функций $\langle F \rangle = 0$, если нет такого оператора P , что $v_{Pi} = u_i$ для всех i . В силу условий (6.7) может быть не более одного оператора P . Будем считать (здесь и в дальнейшем), что детерминант Ψ_a упорядочен определенным образом. Именно, пусть тождественные функции v и u расположены в одном и том же порядке. Тогда упомянутая перестановка P является тождественной и

$$\langle F \rangle = 1. \quad (6.12)$$

2. Оператор $F = \sum_{i=1}^N f_j$, где f_j — одноэлектронный оператор, действующий на электрон j . Если $u_i \neq v_i$ более чем для одного i , то $\langle F \rangle = 0$. Если $u_i \neq v_i$ для какого-то значения i , но $u_j = v_j$ для всех j , кроме $j=i$, то

$$\langle F \rangle = \langle i | f | i \rangle = \int u_i^*(1) f_1 v_i(1) d\tau_1. \quad (6.13)$$

Если $u_i = v_i$ для всех i , то

$$\langle F \rangle = \sum_i \langle i | f | i \rangle. \quad (6.14)$$

В выражения (6.13) и (6.14) дает вклад только тождественная перестановка $P=I$.

3. Оператор $F = \sum_{i < j} g_{ij}$. Суммирование здесь распространяется на все различные пары индексов $i \neq j$, и величина g_{ij} есть оператор, действующий на электроны i и j . Если $u_i \neq v_i$ более чем для двух значений i , то $\langle F \rangle = 0$. Предположим теперь, что $u_i = v_i$ для всех i . Тогда

$$\langle F \rangle = \sum_{i < j} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle], \quad (6.15)$$

где суммирование идет по всем парам индексов и

$$\langle ij | g | kl \rangle = \int u_i^*(1) u_j^*(2) g_{12} v_k(1) v_l(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (6.16)$$

Первый член в (6.15) происходит от перестановки $P=I$, второй — от перестановки $P=P_{ij}$, т. е. от перемены мест i -го и j -го электронов. Это, конечно, нечетная перестановка, т. е. $\epsilon_P = -1$. Интегрирование в (6.16) идет по пространственным и спиновым координатам, и индексы 1, 2 отмечают «немые» переменные. Если при каком-то значении i выполняется неравенство $u_i \neq v_i$, но при всех j , кроме $j=i$, мы имеем $u_j = v_j$, то

$$\langle F \rangle = \sum_{j \neq i} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (6.17)$$

Если для каких-то значений i и j справедливы неравенства $u_i \neq v_i$, $u_j \neq v_j$, но при всех k , кроме $k=i$, $k=j$, мы имеем $u_k = v_k$, то

$$\langle F \rangle = \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle. \quad (6.18)$$

Вывод уравнений Хартри — Фока

Возвратимся теперь к частной задаче о вычислении интеграла $\int \Psi^* H \Psi d\tau$. Здесь $\Psi_a = \Psi_b = \Psi$. Следовательно, $u_i = v_i$ для всех i . Запишем гамильтониан в виде

$H = F_1 + F_2$, где

$$\begin{aligned} F_1 &= \sum_i f_i, \\ F_2 &= \sum_{i < j} g_{ij}, \\ f_i &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \\ g_{ij} &= \frac{1}{r_{ij}}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Тогда из равенств (6.14) и (6.15) следует

$$\langle F_1 \rangle = \sum_i \langle i | f | i \rangle, \quad (6.20a)$$

$$\langle F_2 \rangle = \sum_{i < j} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (6.20b)$$

Запишем формулу (6.20b), указывая явно пространственное интегрирование и суммирование по спиновым переменным

$$\begin{aligned} \langle F_2 \rangle &= \sum_{i < j} \left[\sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\tau_1 d\tau_2 u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) g_{12} u_i(\mathbf{r}_1) u_j(\mathbf{r}_2) \times \right. \\ &\quad \times |\chi_i(\sigma_1)|^2 |\chi_j(\sigma_2)|^2 - \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int d\tau_1 d\tau_2 u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) \times \\ &\quad \times g_{12} u_i(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) \chi_i^*(\sigma_1) \chi_j^*(\sigma_2) \chi_i(\sigma_2) \chi_j(\sigma_1) \left. \right]. \quad (6.21) \end{aligned}$$

[Здесь принято во внимание равенство $u_i(j) = u_i(\mathbf{r}_j) \chi_i(\sigma_j)$.]
Вспоминая, что

$$\sum_{\sigma} \chi_i^*(\sigma) \chi_j(\sigma) = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}),$$

мы получаем

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_i \int d\tau u_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) u_i(\mathbf{r}) + \\ &+ \sum_{i < j} \left[\int d\tau_1 d\tau_2 |u_i(\mathbf{r}_1)|^2 |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \times \right. \\ &\quad \times \left. \int d\tau_1 d\tau_2 \frac{1}{r_{12}} u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2) \right]. \quad (6.22) \end{aligned}$$

Первый член во второй сумме называется прямым, а второй — обменным. Заметим, что обменный член равен нулю, если спины в двух состояниях каждой пары различны. (Это есть еще один пример отсутствия обменных эффектов для тождественных частиц, если их волновые функции не перекрываются; см. стр. 35.)

В соответствии с условиями (6.8) и (6.7) напомним

$$\delta \langle H \rangle = 0 \quad (6.8a)$$

при дополнительных условиях, налагаемых на одночастичные функции с одинаковым спином,

$$\int u_i^*(\mathbf{r}_1) u_j(\mathbf{r}_1) d\tau_1 = \delta_{ij}. \quad (6.7a)$$

Чтобы удовлетворить этим условиям, воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Именно, потребуем, чтобы выполнялось равенство

$$\delta \left(\langle H \rangle + \sum_i \lambda_{ii} \int |u_i|^2 d\tau + \sum_{i < j} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \times \right. \\ \left. \times \left[\lambda_{ij} \int u_i^* u_j d\tau + \lambda_{ji} \int u_j^* u_i d\tau \right] \right) = 0. \quad (6.23a)$$

Положим $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$. Тогда два члена во второй сумме комплексно сопряжены друг другу.

Выполним теперь вариацию по некоторой функции u_i . Поскольку среднее значение $\langle H \rangle$ стационарно, равенство (6.23a) должно быть справедливо и по отношению к вариациям любой из функций u_i . Пользуясь стандартной вариационной техникой и принимая во внимание свойства эрмитовости и симметрии операторов, приходим к выражению

$$\delta \langle H \rangle = \int \delta u_i^*(\mathbf{r}_1) \left\{ f_1 u_i(\mathbf{r}_1) + \sum_j \int u_j^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \times \right. \\ \left. \times [u_i(\mathbf{r}_1) u_j(\mathbf{r}_2) - \delta(m_{s_1}, m_{s_2}) u_i(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1)] d\tau_2 \right\} d\tau_1 + \\ \dagger \text{Компл. сопр.} \quad (6.23b)$$

Складывая это с вариацией членов, остающихся в формуле (6.23а), приходим к выражению вида

$$\int \delta u_i^*(\mathbf{r}_1) R d\tau_1 + \text{Компл. сопр.} = 0. \quad (6.23в)$$

Мы удовлетворим этому равенству, если потребуем, чтобы каждый член в отдельности был тождественно равен нулю. Тогда, поскольку вариации произвольны, подинтегральное выражение также должно равняться нулю. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla_1^2 u_i(\mathbf{r}_1) - \frac{Z}{r_1} u_i(\mathbf{r}_1) + \left(\sum_j \int |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right) u_i(\mathbf{r}_1) - \\ - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \left(\int u_j^*(\mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right) u_j(\mathbf{r}_1) = \\ = - \sum_j \lambda_{ij} \delta(m_{si}, m_{sj}) u_j(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (6.24)$$

Это — уравнение Хартри — Фока [3]¹⁾.

Произведем теперь унитарное преобразование функций u_i . Очевидно, оно не изменит результатов минимизации, так как такие преобразования оставляют неизменными детерминанты (а, следовательно, и детерминантные волновые функции). Пусть

$$u'_j = \sum_k c_{kj}^* u_k, \quad u_k = \sum_j c_{kj} u'_j. \quad (6.25)$$

Далее, чтобы не перепутывать спины, потребуем чтобы $c_{kj} = 0$, если $m_{sk} \neq m_{sj}$. Умножим уравнение (6.24) на c_{ik}^* и просуммируем его по i ; в результате получаем уравнение Хартри — Фока для u'_k . Воспользуемся соотношениями [3]

$$\begin{aligned} \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) u_j^*(2) u_j(1) &= \sum_p \delta(m_{si}, m_{sp}) u_p'^*(2) u'_p(1), \\ \sum_j u_j^*(2) u_j(2) &= \sum_p u_p'^*(2) u'_p(2), \\ \sum_i c_{ik}^* \sum_j \lambda_{ij} u_j(1) \delta(m_{si}, m_{sj}) &= \sum_p \lambda'_{kp} u'_p(1) \delta(m_{sk}, m_{sp}), \\ \lambda'_{ij} &= \sum_{kl} c_{ki}^* \lambda_{kl} c_{lj}. \end{aligned} \quad (6.26)$$

¹⁾ См. также [56—58]. — Прим. ред.

Применяя их к преобразованному уравнению Хартри — Фока, замечаем, что его вид остается неизменным, а коэффициенты λ_{ij} преобразуются как матричные элементы. Поскольку матрица $\{\lambda_{ij}\}$ эрмитова ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$), мы можем выбрать унитарное преобразование, которое диагонализует ее. Введем обозначения $-\varepsilon_i = \lambda'_{ii}$. Тогда преобразованное уравнение Хартри — Фока будет иметь вид (мы опускаем штрих и полагаем $k=i$)

$$-\frac{1}{2} \nabla_1^2 u_i(\mathbf{r}_1) - \frac{Z}{r_1} u_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_j \int d\tau_2 |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \right] u_i(\mathbf{r}_1) - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \left[\int u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(\mathbf{r}_2) d\tau_2 \right] u_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i u_i(\mathbf{r}_1). \quad (6.27)$$

Уравнение Хартри — Фока отличается от уравнения Хартри (6.1) или (6.2) добавочным членом

$$\int \frac{|u_i(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 u_i(\mathbf{r}_1) - \sum_j \delta(m_{si}, m_{sj}) \left[\int \frac{u_j^*(\mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] u_j(\mathbf{r}_1) = - \sum_{j \neq i} \delta(m_{si}, m_{sj}) \left[\int \frac{u_j^*(\mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] u_j(\mathbf{r}_1). \quad (6.28)$$

Второе слагаемое в левой части равенства есть *обменный интеграл*. Выражение (6.28) возникло потому, что мы пользовались детерминантными пробными функциями [см. (6.15)]. Если бы мы воспользовались пробной волновой функцией в виде произведения одночастичных функций, то член (6.28) не появился бы, и мы получили бы уравнение Хартри. Обсудим теперь физический смысл обменного члена.

Рассмотрение обменного члена

Та часть уравнения Хартри — Фока, которая совпадает с уравнением Хартри, имеет и тот же самый физический смысл: она описывает электрон, движущийся

в эквивалентном поле, созданном другими электронами и ядрами.

Обменный член, который мы перепишем в виде

$$- \int \sum_j u_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_j(\mathbf{r}_1) u_l(\mathbf{r}_2) d\tau_2, \quad (6.29)$$

есть частный случай нелокального потенциала. [Для удобства мы опустили здесь множитель $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$. Это означает, что последующее суммирование проводится по одночастичным состояниям, соответствующим одному и тому же спину.] Входящий в уравнение Шредингера для u_l член вида

$$\int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_l(\mathbf{r}_2) d\tau_2, \quad (6.30)$$

где

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = U^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),$$

называется *нелокальным потенциалом*. В нашем случае

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \frac{1}{r_{12}} \sum_j u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1). \quad (6.31)$$

Любой локальный потенциал $V(\mathbf{r}_1)$ можно рассматривать как нелокальный, полагая

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (6.32)$$

Определим *средний потенциал*

$$\bar{V}(\mathbf{r}_1) = \int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_2, \quad (6.33)$$

а также *эффективный потенциал*

$$V_{\text{эфф}}(\mathbf{r}_1) u_l(\mathbf{r}_1) = \int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_l(\mathbf{r}_2) d\tau_2. \quad (6.34)$$

Тогда уравнение Шредингера примет вид

$$\frac{1}{2} \nabla^2 u_l(\mathbf{r}_1) + [\epsilon_l - V(\mathbf{r}_1)] u_l(\mathbf{r}_1) - \int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_l(\mathbf{r}_2) d\tau_2 = 0. \quad (6.35)$$

Общие свойства решений уравнения (6.35) следующие. Лапласиан от u_i теперь не обязательно обращается

в нуль при $u_i = 0$. Следовательно, точки перегиба функции u_i не обязаны совпадать с нулями u_i .

Величины ε_i вещественны, а решения уравнения (6.35), принадлежащие различным значениям ε_i , ортогональны. В этом можно убедиться обычным путем. Именно, умножим уравнение для u_i на u_k^* , а уравнение для u_k^* на u_i и вычтем одно из другого. Получим

$$(\varepsilon_i - \varepsilon_k^*) \int u_k^* u_i d\tau = \int [u_k^*(\mathbf{r}_1) U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) - u_i(\mathbf{r}_1) U^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_k^*(\mathbf{r}_2)] d\tau_1 d\tau_2. \quad (6.36)$$

Пользуясь эрмитовостью оператора U и переобозначая немые переменные интегрирования во втором слагаемом в правой части равенства, получаем желаемый результат. Видно также, что наш метод множителей Лагранжа удачен, ибо эти множители как раз и были явно введены для того, чтобы сделать функции ортогональными. Кроме того, величины ε_i оказываются вещественными.

Определим величину $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, называемую *матрицей плотности*,

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_j u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1). \quad (6.37)$$

Если бы все состояния j были заняты, мы получили бы, в силу условия полноты,

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (6.38)$$

и, следовательно,

$$\int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_2 = 1. \quad (6.39)$$

Мы покажем, что формула (6.39) остается в силе, даже если не все состояния заняты.

На языке матрицы плотности мы имеем

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (6.40)$$

Таким образом, величину $\bar{V}(\mathbf{r}_1)$ можно интерпретировать как потенциал в точке \mathbf{r}_1 , созданный плотностью

заряда — $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Так как $\int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau = 1$, то ∇ есть потенциал в точке \mathbf{r}_1 , возникающий из-за отсутствия одного электрона. Полная потенциальная энергия электрона в теории Хартри — Фока обусловлена взаимодействием его с ядрами, со всеми электронами с противоположным спином и, наконец, с распределением заряда электронов с тем же спином, что и у данного. Последнее распределение создано зарядом, на единицу меньшим, чем у полного числа электронов в данном спиновом состоянии. Получается так, как если бы рассматриваемый электрон вел за собой дырку. Эта так называемая *фермиевская дырка* связана с принципом Паули (с антисимметрией волновой функции), благодаря которому электроны с одинаковым спином удерживаются вдалеке друг от друга. В модели Хартри — Фока потенциальная энергия меньше, чем в модели Хартри, так как в первой модели остальные электроны находятся в среднем дальше от рассматриваемого электрона, чем во второй.

Физический смысл собственных значений

Выясним теперь физический смысл величин ε_i , фигурирующих в уравнениях Хартри — Фока. Умножая уравнение (6.27) на $u_i^*(\mathbf{r})$ и интегрируя, получаем

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle + \sum_j [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (6.41a)$$

Это есть среднее значение той части энергии, которая зависит от состояния i -го электрона.

Далее, из выражения (6.22) видим, что

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i < j} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (6.41b)$$

Рассмотрим энергию, необходимую для удаления i -го электрона. Очевидно, она равна разности энергий иона и атома. Допустим, что одночастичные волновые функции для иона и для атома одни и те же. Тогда искомая разность будет равна как раз среднему значению тех членов в гамильтониане, которые зависят от координат удаляемого электрона i . Согласно равенству

(6.41a), это есть не что иное, как $-\varepsilon_i$. Этот результат известен как *теорема Купмена*.

Если волновая функция иона, построенная из атомных орбиталей, задается с ошибкой δ , то энергия иона получается с ошибкой порядка δ^2 , так как вариационный метод дает стационарные значения энергии. Для многоэлектронных атомов значение δ будет весьма мало. Даже для гелия ошибка в оценке энергии не превосходит 0,1 *ридберга*.

Следует ясно понимать, что результат, полученный таким путем, отнюдь не дает верхней границы для точной энергии связи. В самом деле, мы взяли здесь разность двух верхних границ. Разумеется, эта разность дает по-прежнему хорошее приближение.

Сферическая симметрия и уравнение Хартри — Фока

Докажем, что для атомов с замкнутыми оболочками самосогласованный потенциал сферически симметричен. Под замкнутой оболочкой понимается случай, когда все $4l+2$ состояния, соответствующие заданным значениям n и l , заняты. Докажем высказанное утверждение, допустив, что решение имеет вид $[\mathcal{R}_{nl}(r)/r] Y_{lm}(\Omega)$. Отсюда будет определен эквивалентный потенциал, который окажется сферически симметричным. Тем самым будет доказано, что наше решение является самосогласованным.

Положим

$$u_l(\mathbf{r}) = \frac{\mathcal{R}_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega). \quad (6.42)$$

Пользуясь теоремой сложения для сферических гармоник

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi},$$

получаем

$$\sum_{m_s} \sum_{m=-l}^l |u_i(\mathbf{r})|^2 = \frac{\mathcal{R}_{nl}^2(r)}{r^2} \frac{2(2l+1)}{4\pi}. \quad (6.43)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Coul}} &= \sum_j \int |u_j(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 = \\
 &= \sum_{nl} \int \frac{\mathcal{R}_{nl}^2(r_2)}{r_2^2} \frac{2(2l+1)}{4\pi} \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 = \\
 &= \sum_{nl} \int_0^\infty \mathcal{R}_{nl}^2(r_2) 2(2l+1) \frac{1}{r_2} dr_2, \quad (6.44)
 \end{aligned}$$

где коэффициент 2 появляется из-за суммирования по двум ориентациям спина. Таким образом, кулоновский потенциал сферически симметричен. Далее, имея ввиду обменный член, составим сумму

$$\begin{aligned}
 \sum_{m=-\lambda}^{\lambda} u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) &= \\
 &= \frac{\mathcal{R}_{n\lambda}(r_2) \mathcal{R}_{n\lambda}(r_1)}{r_2 r_1} \sum_{m=-\lambda}^{\lambda} Y_{\lambda m}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{\lambda m}(\theta_1, \varphi_1) = \\
 &= \frac{\mathcal{R}_{n\lambda}(r_2) \mathcal{R}_{n\lambda}(r_1)}{r_2 r_1} \frac{2\lambda+1}{4\pi} P_\lambda(\cos \theta_{12}). \quad (6.45)
 \end{aligned}$$

Здесь нет коэффициента 2, так как в обменном члене суммирование ведется только по электронам с одинаковым спином. Соответственно находим

$$\begin{aligned}
 \int \sum_m \frac{u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1) u_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2 &= \\
 &= \int_0^\infty \frac{\mathcal{R}_{n\lambda}(r_2) \mathcal{R}_{n\lambda}(r_1) \mathcal{R}_{n'l}(r_2)}{r_1} dr_2 \times \\
 &\quad \times \int \frac{d\Omega_2}{r_{12}} \frac{2\lambda+1}{4\pi} P_\lambda(\cos \theta_{12}) Y_{lm}(\Omega_2). \quad (6.46)
 \end{aligned}$$

Рассмотрим сначала интеграл по Ω_2 . Разложим $1/r_{12}$ по функциям $P_k(\cos \theta_{12})$. Произведения $P_k(\cos \theta_{12}) P_\lambda(\cos \theta_{12})$ суть полиномы по $\cos \theta_{12}$. Следо-

вательно, их можно разложить по функциям $P_{l'}(\cos \theta_{12})$

$$P_k(\cos \theta_{12}) P_\lambda(\cos \theta_{12}) = \sum_{l' = |\lambda - k|}^{l' = \lambda + k} \sqrt{\frac{2l' + 1}{2\lambda + 1}} c^k(\lambda 0, l' 0) P_{l'}(\cos \theta_{12}), \quad (6.47)$$

$$c^k(\lambda 0, l' 0) = \frac{1}{2} \sqrt{(2l' + 1)(2\lambda + 1)} \int_{-1}^1 P_\lambda(\omega) P_k(\omega) P_{l'}(\omega) d\omega. \quad (6.48)$$

Эти коэффициенты суть частные случаи более общего выражения

$$c^k(lm, l'm') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k + 1}} \int d\Omega Y_{lm}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{k, m - m'}(\Omega). \quad (6.49)$$

Видно, что они отличны от нуля только при условии

$$\begin{aligned} |l - l'| \leq k \leq l + l', \\ l + l' + k - \text{четное целое число.} \end{aligned} \quad (6.50)$$

Имеем далее

$$P_{l'}(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2l' + 1} \sum_{m'} Y_{l'm'}^*(\Omega_2) Y_{l'm'}(\Omega_1). \quad (6.51)$$

При интегрировании по Ω_2 в формуле (6.46) отличный от нуля результат дадут лишь члены с $l' = l$, $m' = m$.

Собирая формулы, приводим интеграл по углам к виду

$$\sqrt{\frac{2\lambda + 1}{2l + 1}} \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} c^k(\lambda 0, l 0) Y_{lm}(\Omega_1). \quad (6.52)$$

Итак, угловая зависимость обменного члена такова, что он становится эквивалентным центральносимметричному потенциалу. Подставляя эти результаты в уравнение Хартри -- Фока, получаем радиальное волновое

уравнение в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{nl}''(r_1) - \frac{l(l+1)}{r_1^2} \mathcal{R}_{nl}(r_1) + (2\varepsilon_{nl} - 2V_C) \mathcal{R}_{nl}(r_1) = \\ = 2 \sum_{n'\lambda} \sum_k \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2l+1}} c^k(\lambda 0, l 0) \times \\ \times \int \mathcal{R}_{n'\lambda}(r_2) \mathcal{R}_{nl}(r_2) \frac{r_2^k}{r_2^{k+1}} dr_2 \mathcal{R}_{n'\lambda}(r_1), \quad (6.53) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} V_C = -\frac{Z}{r_1} + \int \sum_{n'\lambda} 2(2\lambda+1) \mathcal{R}_{n'\lambda}^2(r_2) \frac{dr_2}{r_2}, \\ |l-\lambda| \leq k \leq |l+\lambda|. \end{aligned}$$

Для замкнутых оболочек *аппроксимация центрального поля* является точной, а не приближенной. Для незамкнутых оболочек она оправдывается, поскольку обычно есть лишь одна незаполненная оболочка. К тому же в низшем энергетическом состоянии атома электроны в той мере, в какой это разрешается принципом Паули, стремятся занять оболочку со спинами, ориентированными в одном направлении (см. гл. 8). Таким образом, даже наполовину заполненная оболочка приводит к сферически симметричному эквивалентному потенциалу. Самый неблагоприятный случай возникает, когда в оболочке имеется l электронов. Оболочки, встречающиеся в реальных атомах, таковы, что $l=1, 2, 3$. Если $l=1$ и в этой оболочке есть один электрон, то потенциал, действующий на такой электрон, очевидно, будет сферически симметричным, так как электрон не действует сам на себя (кулоновский и обменный члены взаимно уничтожаются). Для $l=2$ и двух электронов необходимо рассматривать лишь взаимодействие между этими двумя электронами, так что предположение о сферической симметрии по-прежнему должно быть очень хорошим; оно должно быть приемлемым даже при $l=3$, особенно потому, что этот случай встречается лишь при очень больших значениях Z . Таким образом, для атомов *аппроксимация центрального поля* дает очень хорошее прибли-

жение. (В ядрах дело обстоит иначе, так как значения l там гораздо больше, а ядерные спины имеют тенденцию к антипараллельной ориентации.)

Приближенная трактовка обменного члена

Величину обменного члена в теории Хартри — Фока можно оценить с помощью волновых функций модели Томаса — Ферми. Основные результаты этой модели (которую мы подробно рассмотрим в гл. 7) состоят в следующем. Предполагается, что потенциальная энергия электронов постоянна и, следовательно, волновые функции их суть плоские волны. Считается, что электроны занимают все состояния с импульсами $\hbar k \leq \hbar k_F$, где $\hbar k_F$ — импульс Ферми,

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (6.54)$$

а ρ — плотность электронов в рассматриваемой точке. Тогда получается

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2\pi^2 r^3} (\sin k_F r - k_F r \cos k_F r), \quad (6.55)$$

где

$$r = r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|,$$

и

$$\int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_2 = \frac{4\pi}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} (\sin x - x \cos x). \quad (6.56)$$

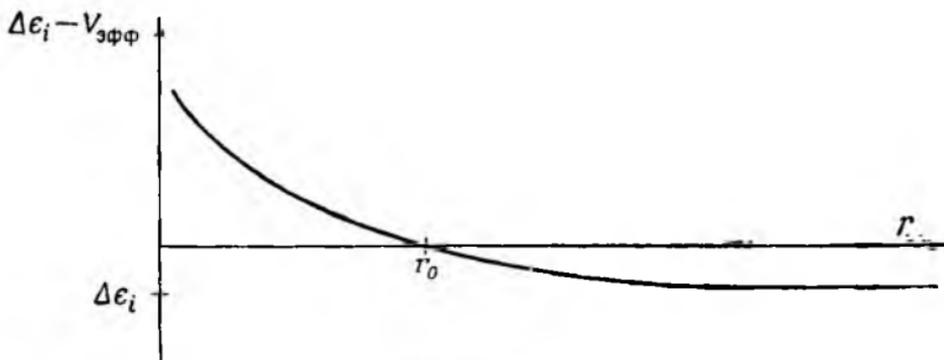
Чтобы вычислить этот интеграл, надо ввести множитель сходимости $e^{-\alpha x}$, переходя в конце концов к пределу при $\alpha \rightarrow 0$. Тогда $\int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_2 = 1$ в соответствии с формулой (6.39). Средний потенциал

$$-\bar{V}(\mathbf{r}_1) = \frac{4\pi k_F}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{dx}{x^2} (\sin x - x \cos x) = \frac{2k_F}{\pi} = 2 \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (6.57)$$

В гл. 7 показано также, что

$$V_{\text{эфф}}(r_2) = \frac{3}{4} \bar{V}(r_1) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3}. \quad (6.58)$$

Следует ожидать, что потенциал $V_{\text{эфф}}(r_1)$ будет меньше $\bar{V}(r_1)$, ибо под интеграл, определяющий первую величину, входит осциллирующий множитель $u_i(r_2)$ [см. (6.34)]. Выражение (6.58) известно как *простая аппроксимация Слэтера*.



Фиг. 2.

Как уже указывалось, обменный член понижает значение ϵ_i и меняет кривизну волновой функции Хартри — Фока по сравнению с волновой функцией Хартри. Это можно следующим образом представить графически. Пусть $\Delta \epsilon_i$ — избыток энергии в приближении Хартри — Фока по отношению к приближению Хартри. Тогда $\Delta \epsilon_i - V_{\text{эфф}}$ — член, который стремится увеличить кривизну хартри-фоковской волновой функции по отношению к хартриевской. Далее, $-V_{\text{эфф}} \sim \rho^{1/3}$, причем величина ρ убывает с увеличением r . Следовательно, если мы начертим функцию $\Delta \epsilon_i - V_{\text{эфф}}$ в зависимости от r (предполагая, что потенциал $V_{\text{эфф}}$ усреднен по углам), то получим кривую, изображенную на фиг. 2. Поэтому при $r < r_0$ кривизна хартри-фоковской волновой функции больше кривизны хартриевской, а при $r > r_0$ — меньше ее. Это означает, что при $r \rightarrow 0$ длина волны будет меньше, а при $r \rightarrow \infty$ — больше. Первый виток хартри-фоковской волновой функции будет сжат, а последний — растянут.

Результаты вычислений

Рассмотрим выражение для обменного потенциала, фигурирующего в уравнении (6.53)

$$\sum_{n', \lambda, k} V \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2l+1}} c^k \int \mathcal{R}_{n'\lambda}(r_2) \mathcal{R}_{nl}(r_2) \frac{r_2^k}{r_2^{k+1}} \mathcal{R}_{n'\lambda}(r_1) dr_2. \quad (6.59)$$

Очевидно, оно максимально при $k=0$. Это легко понять, так как

$$\left(\frac{r_2^k}{r_2^{k+1}}\right)^k < 1, \quad c^0 = 1, \quad \text{и, вообще говоря, } c^k < 1 \text{ при } k \neq 0.$$

Далее, $|l-\lambda| \leq k \leq l+\lambda$. Следовательно, наибольший вклад дают члены с $\lambda=l$.

Полный заряд внутри сферы радиуса r в модели Хартри дается выражением

$$Z(r) = Z - 4\pi \int_0^r r'^2 \rho(r') dr', \quad (6.60)$$

где $\rho(r)$ — полная плотность заряда электронов. Таким образом, $Z(r)$ есть убывающая функция r . Для r , близких к нулю, $\mathcal{R}_{nl} \sim r^{l+1}$. Поэтому при малых значениях l электроны могут подходить к ядру ближе, чем при больших — они «видят» бóльший эффективный заряд. Следовательно, энергия связи, которая в основном определяется средним значением величины $Z(r)/r$, падает с ростом l .

В табл. 6 результаты расчета энергий электронных состояний по методу Хартри — Фока сравниваются с экспериментальными значениями. Последние найдены по положению соответствующих границ поглощения рентгеновского спектра. Как правило, даются два значения энергии, отвечающие $j=l-1/2$ и $j=l+1/2$. Энергия, необходимая для вырывания электрона из состояния $4d$, есть ионизационный потенциал Ag^+ . Другие вычисления можно найти в работах [61—63].

Таблица 6

ЭНЕРГИЯ ОТРЫВА ДЛЯ Ag^+

	Вычисленные значения энергии, гидберг	Наблюдаемые значения энергии, гидберг		Вычисленные значения энергии, гидберг	Наблюдаемые значения энергии, гидберг
1s	1828	1879,7	3d	29,8	27,8
2s	270	282,0			27,4
2p	251	260,1	4s	8,46	7,3
		247,2	4p	5,82	5,8
3s	52,2	53,4			4,9
3p	44,3	46,0	4d	1,69	1,57
		43,6			

Наблюдаемые значения энергии отрыва обычно превышают расчетные, что связано главным образом с релятивистскими поправками, которые увеличивают энергию отрыва. Наиболее значительно это увеличение при $j=1/2$. Поэтому экспериментальные значения энергий s - и $p_{1/2}$ -состояний существенно больше расчетных (из двух значений энергий p -состояния в табл. 6 верхнее отвечает состоянию $p_{1/2}$, а нижнее — $p_{3/2}$). Для состояний $p_{3/2}$ релятивистская поправка мала и совпадение удовлетворительное.

Энергии d -состояний очень чувствительны к малым изменениям пробных функций. Это происходит потому, что кулоновский и центробежный потенциалы почти полностью компенсируются в области больших r . Весьма вероятно поэтому, что после удаления $3d$ -электрона волновую функцию иона нельзя удовлетворительно представить набором атомных орбиталей. Этим можно объяснить, почему наблюдаемая энергия отрыва $3d$ -электрона значительно (на 8%) меньше, чем собственное значение энергии, полученное по методу Хартри.

В табл. 7 приведены отношения энергий связи последовательных оболочек для Ag^+ , Hg и H. Для каждого значения n бралось взвешенное среднее s - и p -оболочек. Видно, что в случае атома водорода эти отношения

совершенно не совпадают с соответствующими величинами для более сложных атомов. В последних внешние электроны сильно экранируются внутренними и поэтому «видят» значительно меньший эффективный заряд ядра. Отметим полезное приближение: в сложных атомах энергия связи для последовательных значений n уменьшается в среднем в 6 раз.

Таблица 7

ОТНОШЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
ОБОЛОЧЕК В РАЗЛИЧНЫХ АТОМАХ

Отношение главных квантовых чисел	Ag ⁺	Hg	H
1:2	7	6,2	4
2:3	5,5	4,4	2,25
3:4	7	5,1	1,78
4:5		7,8	1,56

Поучительно вычислить величины Zr_1 , r_2/r_1 и r_3/r_2 , где r_i есть i -й узел радиальной волновой функции в состоянии $4s$. В табл. 8 представлены результаты таких вычислений для некоторых значений Z . Видно, что они весьма медленно меняются при изменении Z . Однако и здесь проявляется неоднократно упоминавшаяся ранее тенденция: сокращение расстояния до внутреннего узла и увеличение расстояния между внешними узлами при переходе от водорода к другим атомам. Этот эффект наиболее отчетливо выражен у кальция, так как его $4s$ -электрон связан довольно слабо.

Таблица 8

	Zr_1	r_2/r_1	r_3/r_2
H	1,87	3,7	2,25
Hg	1,93	3,8	2,6
Ag ⁺	1,95	3,9	3,75
Ca	2,04	4,5	3,4

Хартри определяет константу экранирования $\sigma(n, l)$ из выражения

$$\langle r \rangle = \int \mathcal{R}_{nl}^2 r dr = \frac{\langle r_H \rangle}{Z - \sigma}, \quad (6.61)$$

где r_H — радиус соответствующей водородной орбиты, а функция \mathcal{R}_{nl} нормирована. В табл. 9 представлены значения $\sigma(nl)$ для различных Z . Видно, что $\sigma(2p)$ действительно несколько больше, чем $\sigma(2s)$. Хартри показал, что величина \mathcal{R}_{nl} , рассматриваемая как функция аргумента $r/\langle r \rangle$, лишь слабо зависит от Z , и эту зависимость легко аппроксимировать простой интерполяцией.

Таблица 9

КОНСТАНТА ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ Z

Z	11	14	17	19	26	29
$\sigma(2s)$	3,29	3,30	3,42	3,48	3,30	3,74
$\sigma(2p)$	4,72	4,57	4,67	4,68	4,43	4,89

Слэтер [14] дал ряд полезных, общих, но не совсем строгих правил вычисления константы экранирования. Для состояний с $n=2$ он получает $\sigma=4,15$. В той же статье можно найти и правила применения этих констант.

Большие значения n

При больших n , т. е. для состояний, получаемых оптическим возбуждением, вычисления облегчаются благодаря следующим двум упрощениям. Во-первых, вероятность обнаружить вблизи ядра электрон, находящийся в сильно возбужденном состоянии, мала. Поэтому волновая функция совокупности невозбужденных электронов атома с хорошей точностью аппроксимируется волновой функцией соответствующего иона. Во-вторых, при r , большем некоторого радиуса R , оптические электроны движутся в поле с эквивалентным потенциалом вида $-1/r$. Поэтому при $r > R$ мы имеем водород-

ную волновую функцию со сдвинутой фазой. Фазовый сдвиг $\pi\delta(E_n)$ есть медленно меняющаяся функция энергии. Зависимость от энергии слаба из-за того, что значения E_n мало отличаются друг от друга для различных n и все они гораздо меньше потенциальной энергии.

В квазиклассическом приближении волновая функция имеет вид $\Phi^{-1/4} \cos \alpha(r)$, где $\Phi^{-1/4}$ — обычно появляющийся здесь квадратный корень из импульса и $\alpha(r)$ — некоторая функция от r . Именно, $\alpha(r)$ равна $\alpha_H(r) + \delta\pi$, где $\alpha_H(r)$ — фаза волновой функции атома водорода, отвечающая той же самой энергии. Согласно известным формулам квазиклассического метода для внешней точки поворота r_2 , мы имеем $\alpha = (n' + 1/4)\pi$, где $n' = n - l - 1$ есть число узлов функции \mathcal{R}_{nl} , и следовательно, $\alpha_H = (n' - \delta + 1/4)\pi$. С другой стороны, фазу α_H можно получить как функцию энергии E_n , вычислив фазовый интеграл в форме (4.33). Введем в рассмотрение число n^* , положив $E_n = -Ry/n^{*2}$. Тогда

$$\alpha_H = \left(n^* - l - 1 + \frac{1}{4} \right) \pi$$

и

$$n^* = n - \delta, \quad (6.62)$$

где δ (так называемая поправка Ридберга) не зависит от n . Формула (6.62) есть первоначальная формула Ридберга.

Периодическая система

Принцип Паули вместе с вычислениями по методу Хартри — Фока дает нам возможность объяснить периодическую систему элементов. Именно, электронные оболочки заполняются в порядке возрастания энергии, а принцип Паули ограничивает число электронов в каждой данной оболочке.

В табл. 10 приведены потенциалы ионизации для первых (2-й и 4-й столбцы) и вторых (6-й столбец) электронов различных атомов. Видно, что щелочные металлы (Li, Na) и соответствующие ионы типа Ca^+ , имеющие по одному электрону вне заполненных оболочек, обладают наименьшей энергией связи. Второй s -электрон

Таблица 10

**ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ ПЕРВЫХ И ВТОРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
РАЗЛИЧНЫХ АТОМОВ**

Атомы	Потенциал ионизации первых электронов, <i>эв</i>	Атомы	Потенциал ионизации первых электронов, <i>эв</i>	Атомы	Потенциал ионизации вторых электронов, <i>эв</i>
Li	5,40	Na	5,14	Ca ⁺	11,9
Be	9,32	Mg	7,64	Sc ⁺	12,8
B	8,28	Al	5,97	Ti ⁺	13,6
C	11,27	Si	8,15	V ⁺	14,1
N	14,55	P	10,9	Cr ⁺	16,7
O	13,62	S	10,36	Mn ⁺	15,6
F	17,47	Cl	12,90	Fe ⁺	16,5
Ne	21,56	Ar	15,76	Co ⁺	17,4
				Ni ⁺	18,2
				Cu ⁺	20,2
				Zn ⁺	18,0
				Ga ⁺	20,5
				Ge ⁺	16,0

(Be, Mg) связан более сильно, чем первый. Следующий электрон должен заполнять *p*-оболочку и опять-таки иметь несколько меньшую энергию связи (B, Al). По мере заполнения *p*-оболочки энергия связи, как и следовало ожидать, возрастает. Отметим, однако, что при переходе от атомов с тремя электронами в *p*-оболочке к атомам с четырьмя *p*-электронами (т. е. от N к O и от P к S) потенциал ионизации уменьшается. Дело в том, что первые три электрона могут обладать одним и тем же спином, тогда как у четвертого электрона спин должен иметь противоположный знак. Система, состоящая из трех электронов с одинаково ориентированными спинами, находится в симметричном спиновом состоянии. Поэтому координатная часть ее волновой функции антисимметрична. Из-за антисимметрии электроны не подходят близко друг к другу, что приводит к уменьшению электростатического отталкивания между электронами и к увеличению энергии связи (см. стр. 38, 39).

В 6-м столбце выписаны потенциалы ионизации ионов, у которых внешней является оболочка $3d$. Мы взяли ионы, а не нейтральные атомы, поскольку для последних имеет место конкуренция между $3d$ - и $4s$ -оболочками. Энергия связи возрастает до тех пор, пока в оболочке не окажется пять электронов, после чего по тем же причинам, о которых говорилось выше, происходит некоторое уменьшение потенциала ионизации (Mn). Заполнение оболочки $3d$ заканчивается на Cu^+ . Начиная с Zn^+ происходит заполнение оболочки $4s$, что обнаруживается в уменьшении энергии связи. Аналогично первый $4p$ -электрон (Ge^+) связан слабее, нежели второй $4s$ -электрон (Ga^+).

Как уже говорилось, порядок заполнения всех оболочек определяется принципом Паули и условием минимальности энергии возникающих электронных состояний. Маделунг сформулировал следующее простое эвристическое правило заполнения уровней нейтральных атомов. Заполнение идет в порядке возрастания суммы $n+l$. Для каждого значения $n+l$ заполнение идет в порядке возрастания n . Заполнение каждой оболочки заканчивается на p -электронах, исключая первую оболочку, которая завершается заполнением состояний $1s^2$. В табл. II представлен порядок заполнения уровней согласно этому правилу.

Во всех случаях d -оболочки очень чувствительны и конкурируют с s -оболочками, имеющими то же самое значение $n+l$. Таблица, приведенная в книге [1], позволяет наглядно увидеть эту конкуренцию. Сначала два электрона заполняют оболочку $4s$ (Ca). Следующие три электрона попадают в оболочку $3d$ (V). Затем у Cr вместо одного из $4s$ электронов появляется дополнительный электрон в оболочке $3d$, что дает конфигурацию $4s3d^5$. Это снова указывает на значительную стабильность наполовину заполненной оболочки. У Mn опять видим конфигурацию $4s^2$ наряду со стабильной $3d^5$; конфигурация $4s^2$ сохраняется вплоть до никеля. Далее, дополнительная стабильность $3d^{10}$ -оболочки Cu снова приводит к тому, что в состоянии $4s$ остается один электрон. Поэтому медь часто проявляет свойства как одновалентного, так и двухвалентного элемента. В следующем

Таблица II

$n + l$	Уровни энергии	Оболочка
1	1s	1
2	2s	2
3	2p	
	3s	3
4	3p	
	4s	4
5	3d	
	4p	
6	5s	5
	4d	
	5p	
7	6s	6
	4f	
	5d	
	6p	
	7s	

переходном периоде равновесие вообще сдвигается в сторону $4d$ -оболочки [один $5s$ -электрон в конфигурациях от $5s4d^4$ (Nb) до $5s4d^8$ (Rh)]. В последнем аналогичном периоде происходит сдвиг в противоположную сторону; там мы имеем конфигурации вида $6s^25d^x$ вплоть

до $x=6$ (Os). Изменение схемы заполнения при переходе от $3d$ - к $4d$ -оболочке происходит, вероятно, благодаря возрастанию заряда ядра, а в случае перехода от $4d$ - к $5d$ -оболочке — из-за вмешательства $4f$ -оболочки, которая эффективно экранирует $5d$ -электроны.

Следует напомнить, что в силу антисимметрии волновых функций атомов нельзя приписать каждому электрону в отдельности определенный набор квантовых чисел. Высказывания типа «электрон в состоянии nl » следует понимать только в том смысле, что слэтеровский детерминант содержит состояние с квантовыми числами n и l .

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОМАСА — ФЕРМИ

В предыдущей главе рассматривалась задача о вычислении уровней энергии и волновых функций атомов по методу самосогласованного поля. Как мы видели, все численные расчеты оказываются при этом весьма громоздкими, особенно в случае многоэлектронных атомов. Для последних существует, однако, более простой и достаточно надежный приближенный способ. Он разработан Томасом [15] и Ферми [16] и основан на статистике Ферми—Дирака. Результаты, которые получаются таким путем, менее точны, чем при вычислениях по методу Хартри—Фока. Тем не менее метод Томаса—Ферми очень полезен для расчета формфакторов или эффективных потенциалов, которые затем можно использовать в качестве исходных пробных потенциалов в методе самосогласованного поля. Он применяется также при изучении движения нуклонов в ядрах и электронов в металлах.

Цель статистического метода Томаса—Ферми состоит в вычислении эффективной потенциальной энергии бесконечно малого пробного заряда и отыскании электронной плотности $\rho(r)$ около атома. В дальнейшем будут использоваться обычные единицы.

Рассмотрим систему электронов, движущихся в объеме Ω_0 в поле со сферически симметричным потенциалом $V(r)$. Будем считать, что потенциал достаточно слабо меняется с расстоянием r , так что к системе можно применять статистику Ферми—Дирака для свободных частиц. Допустим далее, что взаимодействие между электронами достаточно для установления статистического равновесия, но в то же время настолько мало, что можно говорить о кинетической и потенциальной энергии каждого отдельного электрона. Пусть, на-

конец, $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$. Функция распределения имеет вид

$$f = \frac{1}{e^{(E-\zeta)/kT} + 1}, \quad (7.1)$$

где ζ — химический потенциал. Если положить $T=0$, то

$$f = \begin{cases} 1, & E < \zeta, \\ 0, & E > \zeta. \end{cases} \quad (7.2)$$

Следовательно, при абсолютном нуле ζ совпадает с наибольшей энергией электронов. В силу принципа Паули, электроны заполняют все состояния, начиная с основного вплоть до состояний с энергией ζ . Ясно, что ζ не может зависеть от r . В противном случае электроны переходили бы в области пространства с наименьшими ζ , поскольку это уменьшало бы полную энергию системы, и этот процесс продолжался бы, пока значения ζ не выровнялись бы. Очевидно,

$$\zeta = V(r) + \frac{p_F^2(r)}{2m}, \quad (7.3)$$

где $p_F(r)$ — максимальный импульс электронов (так называемый импульс Ферми). Он должен зависеть от r , чтобы химический потенциал ζ был постоянен.

Легко получить выражение, связывающее p_F с ρ . Для этой цели вычислим число квантовых состояний поступательного движения полностью свободного электрона, которым отвечают абсолютные значения импульса в интервале от p до $p + dp$. Пусть электрон движется в ящике объемом Ω в отсутствие каких-либо сил. Искомое число квантовых состояний равно (см. [1])

$$2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk, \quad (7.4)$$

где $\hbar k = p$, а множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина электрона. Интегрируя выражение (7.4) от 0 до k_F и приравнявая результат полному числу электронов N , получаем

$$2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N, \quad k_F^3 = 3\pi^2 \rho, \quad \rho = \frac{N}{\Omega}. \quad (7.5)$$

Предположим теперь, что внутри исходного большого объема Ω_0 можно выделить ящик объемом Ω , достаточно большой, чтобы выполнялось равенство (7.5), и в то же время достаточно малый, чтобы внутри него потенциальная энергия менялась не слишком сильно. Тогда можно считать, что соотношения (7.5) и (7.3) выполняются одновременно. Произведем теперь калибровочное преобразование потенциальной энергии

$$V - \zeta \rightarrow V_1. \quad (7.6)$$

Тогда из формул (7.3) и (7.5) следует, что

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (-V_1)^{3/2}. \quad (7.7)$$

Уравнение Пуассона связывает электростатический потенциал $-(1/e)V$ с плотностью заряда $-e\rho$. Легко привести это уравнение к виду

$$\nabla^2 V_1 = -4\pi e^2 \rho. \quad (7.8)$$

Подставляя сюда выражение (7.7), получаем

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rV_1) = -\frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} (-V_1)^{3/2}. \quad (7.9)$$

При $r \rightarrow 0$ главным членом в V должна быть кулоновская потенциальная энергия электрона в поле ядра $-Ze^2/r$. Поэтому решение уравнения (7.9) должно удовлетворять граничному условию

$$\lim_{r \rightarrow 0} (rV_1) = -Ze^2. \quad (7.10)$$

Произведем замену переменных

$$\begin{aligned} r &= xb, & rV_1 &= -Ze^2\Phi, \\ b &= \frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{1/3}} = 0,885, & b \frac{\hbar^2}{me^2} Z^{-1/3} &= 0,885a_0 Z^{-1/3}, \end{aligned} \quad (7.11)$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — первый боровский радиус. Следовательно, уравнение, которое надо решить, имеет вид

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}}{\sqrt{x}}, \quad (7.12)$$

а граничное условие есть $\Phi(0) = 1$.

Решения уравнения Томаса — Ферми

Уравнение (7.12) есть нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка. Важно отметить, что оно не зависит от Z . Очевидно, мы получим целое семейство решений, ибо пока задано только одно граничное условие. Различные решения можно характеризовать значением первой производной в нуле, которое может выбираться произвольно. В работе [17] было выполнено численное интегрирование при различных значениях первой производной в нуле. Оказалось, что решение можно представить в виде полусходящегося ряда

$$\Phi = 1 - a_2 x + a_3 x^{3/2} + a_4 x^2 + \dots, \quad (7.13)$$

где

$$a_3 = \frac{4}{3}, \quad a_4 = 0.$$

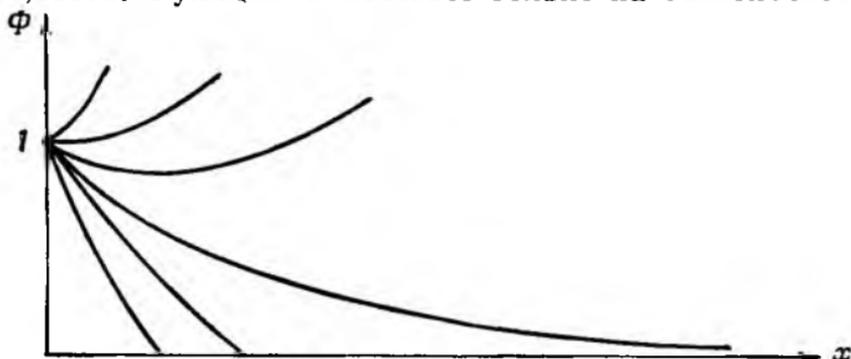
Легко видеть, что все кривые, соответствующие решениям уравнения (7.12), вблизи нуля вогнуты (так как $d^2\Phi/dx^2 > 0$). Следовательно, если некоторое решение нигде не обращается в нуль, то его график остается вогнутым и оно будет либо расходиться при больших значениях x , либо асимптотически стремиться к оси x . Если решение обращается в нуль в конечной точке $x = x_0$, то дифференциальное уравнение перестает быть справедливым. Действительно, физически ясно, что уравнение (7.12) может годиться только для положительных значений Φ , для отрицательных Φ электронная плотность должна быть нулем, так как нет занятых состояний с $E > \xi$ [см. (7.2), а также (7.7)]. Поэтому корректное дифференциальное уравнение для отрицательных Φ имеет вид $d^2\Phi/dx^2 = 0$ ($\Phi < 0$). Решением его будет $\Phi = A(x - x_0)$, где A — константа, которая в силу непрерывности равна $\Phi'(x_0)$. Таким образом, решение полностью определено, если оно известно для $\Phi > 0$, и мы ограничимся только этой областью значений. Поведение различных решений представлено на фиг. 3.

Для нейтральных свободных атомов (т. е. атомов, не подвергающихся внешнему давлению) легко указать второе граничное условие и, следовательно, найти единственное решение. Действительно, на поверхности свободного атома (или иона) должно быть $V = \xi$, т. е. $\rho = 0$.

Для нейтральных атомов $V=0$ на поверхности, и в результате ζ всюду равно нулю. Поэтому для атома мы имеем $\lim_{r \rightarrow \infty} rV_1=0$. Отсюда ясно, что в случае нейтрального атома второе граничное условие запишется в виде

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Phi = 0. \quad (7.14)$$

Атому соответствует решение, асимптотически стремящееся к оси x . Численное интегрирование дает для первой производной в этом случае значение $\Phi'(0) = -a_2 = = 1,58875$. Функция Φ исчезает только на бесконечности,



Фиг. 3. К решению уравнения (7.12).

поэтому в модели Томаса—Ферми нейтральный атом не имеет границы.

Как было показано Зоммерфельдом, функция $144x^{-3}$, которая удовлетворяет дифференциальному уравнению, но не граничному условию в нуле, правильно передает асимптотический вид точного решения для атома.

В случае иона можно получить граничное условие на его поверхности. Пусть этой сферической поверхности отвечает радиус r_0 . Тогда общее число электронов N дается выражением

$$4\pi \int_0^r \rho r^2 dr = - \frac{1}{e^2} \int_0^{r_0} r \frac{d^2}{dr^2} (rV_1) dr = Z \int_0^{x_0} x\Phi'' dx = N, \quad (7.15)$$

$$(\Phi'x - \Phi)|_0^{x_0} = \frac{N}{Z},$$

$$\Phi(x_0) - x_0\Phi'(x_0) = \frac{Z-N}{Z} = \frac{z}{Z},$$

где z — заряд иона.

Для свободного иона $\rho=0$ при $r=r_0$, откуда вытекает, что

$$\begin{aligned}\Phi(x_0) &= 0, \\ x_0\Phi'(x_0) &= -\frac{z}{Z}.\end{aligned}\tag{7.16}$$

Следовательно, решения уравнения (7.12), которые обращаются в нуль при конечных значениях $x=x_0$, соответствуют ионам радиуса r_0 . Так как наклон Φ в точке x_0 должен быть отрицательным (см. фиг. 3), из равенств (7.16) следует, что теория не описывает свободные отрицательные ионы.

В случае нейтральных атомов условия (7.16) дают

$$\Phi(x_0) = \Phi'(x_0) = 0.$$

Отсюда видно, что не существует решения с конечным радиусом x_0 . Однако для асимптотического решения Зоммерфельда $\Phi=144x^{-3}$ и в пределе при $x \rightarrow \infty$ как Φ , так и $x\Phi'$ обращаются в нуль.

Если атом находится под давлением ¹⁾, то плотность $\rho(x_0)$ более не равна нулю. Решения, которые не обращаются в нуль при конечных значениях x , соответствуют этому случаю. Уравнение (7.15) определяет значение x_0 и, следовательно, радиус таких систем. Поскольку атомы нейтральны,

$$\frac{\Phi(x_0)}{x_0} = \Phi'(x_0),\tag{7.17}$$

что определяет точку x_0 , в которой касательная к функции Φ проходит через начало координат. Для $x > x_0$ дифференциальное уравнение (7.12) не имеет физического смысла.

Применения

Все атомы в модели Томаса—Ферми имеют одинаковое распределение электронов, исключая различие в масштабе длины и в полном числе электронов. Формулы

¹⁾ Задача о системе многих ионов, находящихся под давлением, приводит к некоторым физическим трудностям вследствие больших накапливающихся кулоновских сил.

(7.11) показывают, что масштаб длины для любого атома пропорционален $Z^{-1/3}$. Таким образом, полный радиус атома уменьшается как $Z^{-1/3}$. С другой стороны, можно показать, что радиус сферы, содержащий все электроны, кроме одного, приближенно пропорционален $Z^{1/3}$.

Ферми воспользовался изложенным методом для решения интересной задачи о том, при какой величине заряда ядра Z впервые появляется состояние с данным моментом количества движения. Рассмотрим приведенное уравнение для радиальной функции

$$\frac{d^2 \mathcal{R}}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_r) \mathcal{R} = 0, \quad (7.18)$$

$$V_r = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(l + 1/2)^2}{r^2}.$$

[Мы воспользовались здесь обычной в квазиклассическом методе заменой $l(l+1)$ на $(l+1/2)^2$.] Связанные состояния существуют, лишь если $E - V_r > 0$ в некоторой области значений r . Поскольку $E < 0$, это означает, что должны выполняться условия

$$-\frac{2m}{\hbar^2} V(r) r^2 > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$\frac{2me^2}{\hbar^2} Zr\Phi = 0,885Z^{2/3} 2x\Phi > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (7.19)$$

для некоторой области r .

Из таблиц работы [17] явствует, что функция $2x\Phi$ имеет пологий максимум:

$\sqrt{2x}$	1	1,96	2,04	2,12	2,20	3,0
$2x\Phi$	0,607	0,972	0,973	0,968	0,968	0,829

Для выполнения неравенства (7.19) необходимо, чтобы

$$0,885Z^{2/3} \text{Max}(2x\Phi) > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2,$$

$$0,861Z^{2/3} > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (7.20)$$

$$Z > 0,157(2l + 1)^3.$$

Эта формула определяет величину заряда ядра Z , начиная с которой электрон с данным моментом количества движения l оказывается связанным. По-видимому, знак «больше» в неравенстве (7.20) можно заменить на «равно», если несколько увеличить коэффициент. Приняв его равным 0,17 вместо 0,157, т. е. положив

$$Z = 0,17(2l + 1)^3, \quad (7.21)$$

мы получим

l	1	2	3	4
Z	4,6	21,25	58,3	123,9

Округляя до ближайшего целого числа, будем иметь 5, 21, 58, 124. Сравнивая с опытом, видим, что первые три значения правильны. Согласно последнему результату, g -электроны могут появиться только у 124-го элемента. Это на шесть номеров дальше предсказываемого теоретически инертного газа с зарядом ядра $Z=118$; для наиболее тяжелого элемента, открытого к настоящему времени, $Z=103$ ¹⁾.

Выше было показано, что функция Vr^2 имеет очень пологий максимум. Можно ожидать поэтому, что для наибольшего значения l , которое еще может соответствовать связанному состоянию в данном атоме, потенциал $V(r)$ будет почти точно компенсирован центробежной энергией. В таких условиях небольшое изменение в величине заряда ядра Z привело бы к большому изменению волновой функции. Именно этот эффект и был обнаружен Хартри для d -электронов (см. стр. 78).

Поправка на обменное взаимодействие. Уравнение Томаса — Ферми — Дирака

Уравнение Томаса—Ферми (7.12) не учитывает обменного взаимодействия. Учет последнего был произведен

¹⁾ К моменту, когда готовился перевод этой книги, был открыт элемент с атомным номером $Z=104$. — Прим. перев.

Дираком [18]. Дадим здесь простой вывод этой поправки.

Как мы знаем, в методе Хартри — Фока обменный член имеет вид

$$\int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) u_i(\mathbf{r}_2) d\tau_2, \quad (6.30)$$

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^2}{r_{12}}, \quad (6.31)$$

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_j u_j^*(\mathbf{r}_2) u_j(\mathbf{r}_1). \quad (6.37)$$

В духе метода Томаса—Ферми будем считать электроны свободными (потенциальная энергия постоянна). Таким образом, полагаем

$$u_j(\mathbf{r}_1) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_2}. \quad (7.22)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \Omega^{-1} \sum_j e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \approx \\ &\approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{12}} d^3k = \quad (\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\sin kr_{12}}{kr_{12}} k^2 dk = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{r_{12}^3} (\sin k_F r_{12} - k_F r_{12} \cos k_F r_{12}). \quad (7.23) \end{aligned}$$

Тем самым подтверждается формула (6.55). Очевидно,

$$\rho(0, 0) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} = \frac{1}{2} \rho. \quad (7.24)$$

Напомним, что для i -го электрона

$$V_{\text{эфф}}(\mathbf{r}_1) = - \int e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} \frac{u_i(\mathbf{r}_2)}{u_i(\mathbf{r}_1)} d\tau_2. \quad (6.34)$$

Следовательно,

$$V_{\text{эфф}}(\mathbf{r}_1) = - e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{21}} d\tau_2. \quad (7.25)$$

Вычисление этого интеграла дает [3]

$$\begin{aligned} V_{\text{эфф}}(r_1) &= -2 \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} e^2 F(\eta) = \\ &= -\frac{2}{\pi} e^2 k_F F(\eta), \end{aligned} \quad (7.26)$$

где

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{k_l}{k_F}, \\ F(\eta) &= \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}, \end{aligned} \quad (7.27)$$

$F(0) = 1$, $F(1) = 1/2$; при изменении η от нуля до единицы F монотонно уменьшается от 1 до $1/2$.

Формула (7.26) определяет эффективный обменный потенциал для i -го электрона. Усредним ее по всем электронам

$$(V_{\text{эфф}})_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{k_F} V_{\text{эфф}} d^3 k_l}{\int_0^{k_F} d^3 k_l}. \quad (7.28)$$

Подставляя сюда значение $V_{\text{эфф}}$ из формулы (7.25), находим

$$\begin{aligned} (V_{\text{эфф}})_{\text{ср}} &= \frac{[-e^2/(2\pi)^3] \int_0^{k_F} d^3 k_l \int [\rho(r_1, r_2)/r_{12}] e^{ik_l \cdot r_{21}} d\tau_2}{k_F^3/6\pi^2} = \\ &= -\frac{2}{\rho} \frac{e^2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} e^{ik_l \cdot r_{21}} d^3 k_l \int \frac{\rho(r_1, r_2)}{r_{12}} d\tau_2 = \\ &= -\frac{2e^2}{\rho} \int \frac{\rho^2(r_1, r_2)}{r_{12}} d\tau_2. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Это выражение можно рассматривать как электростатическую собственную энергию «дырки» в распределении

заряда $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Подставляя выражение для $\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ из формулы (7.23), можно вычислить интеграл явно

$$(V_{\text{эфф}})_{\text{ср}} = -\frac{3e^2}{2\pi} k_F. \quad (7.30)$$

Теперь надо найти связь между электростатической потенциальной энергией V и плотностью ρ . Наиболее простое соображение состоит в том, что максимальная энергия электрона дается теперь вместо (7.3) формулой

$$V(r) - \frac{2}{\pi} e^2 k_F F(1) + \frac{p_F^2}{2m} = \zeta. \quad (7.31)$$

Здесь к потенциалу $V(r)$ прибавлена эффективная обменная потенциальная энергия $V_{\text{эфф}}$. Эта энергия зависит от импульса в соответствии с (7.26). В рассматриваемом случае электрона с максимальной энергией параметр $\eta=1$ и $F(1)=1/2$, согласно формуле (7.27). Результат (7.31) совпадает с полученной ниже формулой (7.34).

Для разнообразия получим равенство (7.31) другим способом. Рассмотрим для этого полную энергию системы электронов, проварьируем ее как функцию плотности ρ и получим искомую связь из условия стационарности E . Такой подход предложен Ленцем [19]. То же самое можно было бы сделать и при выводе уравнения Томаса — Ферми.

Полная энергия есть сумма кинетической E_k и потенциальной E_p энергий. Полную кинетическую энергию электронов можно найти, умножая число состояний (7.4) на $\hbar^2 k^2/2m$ и интегрируя результат по всем импульсам от 0 до k_F и по всему объему системы. Таким путем легко находим

$$E_k = \int d\tau \left[\frac{3}{5} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{2/3} \rho \right]. \quad (7.32)$$

Потенциальная энергия равна

$$E_p = \int \left[\left(-\frac{Ze^2}{r} \right) \rho + \left(\frac{1}{2} \int d\tau_2 \frac{e^2}{r_{12}} \rho(r_2) \right) \rho - \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \rho \right] d\tau. \quad (7.33)$$

Первый член здесь обусловлен взаимодействием электронов с зарядом ядра, второй — электрон-электронным взаимодействием. Множитель $1/2$ введен, чтобы не учитывать дважды каждую пару электронов. Третий член есть обменная энергия (усредненная величина $V_{\text{эфф}}$) с множителем $1/2$, введенным из тех же соображений. Приравнявая нулю произвольную вариацию E по ρ , получаем

$$a_0 e^2 \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{2/3} + V - e^2 \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} = 0, \quad (7.34)$$

$$V = -\frac{Ze^2}{r} + \int \frac{e^2}{r_{12}} \rho(r_2) d\tau_2, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Строго говоря, вариация E не является совершенно произвольной, так как должно выполняться условие $\int \rho d\tau = N$, где N — полное число электронов. Это дополнительное условие можно учесть методом неопределенных множителей Лагранжа, что добавит в левую часть (7.34) член λ , где λ — неопределенный множитель. Далее можно произвести калибровочное преобразование $V + \lambda \rightarrow V$, в результате чего вновь получается формула (7.34).

Использование средней эффективной обменной энергии (7.30) в выражении для потенциальной энергии (7.33) оправдано. Здесь мы имеем дело с полной обменной энергией всех электронов. В методе Хартри—Фока, где мы рассматривали отдельные электроны, использование средней эффективной обменной энергии (7.30) вместо обменного потенциала представляло собой лишь приближение.

Разрешим теперь уравнение (7.34) относительно плотности. Полагая $y = a_0 (3\rho/\pi)^{1/3} = (a_0/\pi) k_F$, имеем

$$y = \frac{1}{\pi^2} \left(1 + \sqrt{1 - 2\pi^2 \frac{V a_0}{e^2}} \right). \quad (7.35)$$

Перед корнем выбран знак «плюс», дабы обеспечить согласие с методом Томаса—Ферми и избежать отрицательной плотности. Полагая

$$\Psi = \frac{1}{2\pi^2} - \frac{V a_0}{e^2}, \quad (7.36)$$

получаем

$$y = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(\sqrt{\Psi} + \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \right). \quad (7.37)$$

Уравнение Пуассона дает

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi) &= 4\pi a_0 \rho r = \frac{4\pi^2}{3a_0^2} y^3 r, \\ \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi) &= \frac{2^{7/2}}{3a_0^2 \pi} r \left(\sqrt{\Psi} + \frac{1}{\pi \sqrt{2}} \right)^3. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Окончательно, производя замену переменных

$$r = xb, \quad r\Psi = a_0 Z \Phi, \quad b = 0,885 a_0 Z^{-1/3},$$

получаем

$$\begin{aligned} \Phi'' &= x \left(\sqrt{\frac{\Phi}{x}} + \beta \right)^3, \\ \beta &= \sqrt{\frac{b}{a_0 Z}} \frac{1}{\pi \sqrt{2}} = 0,2118 Z^{-1/3}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Это есть уравнение Томаса—Ферми—Дирака. В отличие от уравнения (7.12) оно зависит от заряда ядра Z через параметр β . Видно, что при $Z \rightarrow \infty$ уравнение (7.39) переходит в (7.12).

Граничные условия к уравнению (7.39) имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= 1, \\ \Phi(x_0) - x_0 \Phi'(x_0) &= \frac{Z - N}{Z} = \frac{z}{Z}. \end{aligned} \quad (7.40)$$

Здесь уже нельзя определить границу свободных атомов и ионов условием $\rho(x_0) = 0$, так как, согласно (7.37), ρ нигде не обращается в нуль. Мы можем, однако, определить значение x_0 из условия обращения в нуль давления на границе. Найдем для этого, исходя из формул (7.32) и (7.33), удельную энергию (энергию, приходящуюся на одну частицу). Фактически имеется некоторая трудность, связанная с электростатическим

взаимодействием между электронами, однако формула

$$\varepsilon = \frac{3}{5} \frac{\pi^2}{2} \frac{e^2}{a_0} y^2 + V(r) - \frac{3}{4} \frac{e^2}{a_0} y \quad (7.41)$$

правильна.

Давление P дается формулой $P = -(\partial\varepsilon/\partial v)_S$, где v — удельный объем, а S — энтропия. Поскольку результат (7.41) получен для $T=0$, когда энтропия равна нулю и, следовательно, постоянна, надо просто продифференцировать выражение (7.41) по v . Вспоминая, что $y = [(3/\pi)\rho]^{1/3} a_0$, $v = 1/\rho$, получаем

$$P = \rho \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{\pi^2 y^2}{5} - \frac{y}{4} \right]. \quad (7.42)$$

Давление обращается в нуль при

$$y = \frac{5}{4\pi^2},$$

т. е.

$$\rho(x_0) = 2,13 \cdot 10^{-3} a_0^{-3}. \quad (7.43)$$

В пренебрежении обменным взаимодействием давление P обратилось бы в нуль при $y=0$; отсюда следовало бы, что $\rho(x_0)=0$ в согласии с прежним результатом. Плотность, меньшая чем (7.43), не имеет физического смысла в модели Томаса—Ферми—Дирака, поскольку она соответствовала бы отрицательному давлению. Подставляя выражение (7.43) в (7.37), находим после некоторых преобразований

$$\frac{\Phi(x_0)}{x_0} = \frac{\beta^2}{16}. \quad (7.44)$$

Итак, в теории Томаса—Ферми—Дирака атомы, равно как ионы, имеют конечный радиус. Уравнение (7.44) неприменимо, конечно, к атомам, находящимся под внешним давлением, так как в этом случае плотность может превышать значение (7.43). [Как можно усмотреть из уравнения (7.39), не существует решений, которые стремились бы к нулю при $x \rightarrow \infty$. Это обстоятельство не вызывает затруднений, так как решения уравнения для атомов не удовлетворяют больше условию

(7.14).] Как и раньше, дифференциальное уравнение применимо лишь при $x \leq x_0$.

Численные расчеты были выполнены в работе [17] и др. Выяснилось, что модель Томаса—Ферми—Дирака не описывает свободных отрицательно заряженных ионов.

Модель Ферми полезна при вычислении характеристик, которые зависят от поведения системы электронов в среднем. К числу их относятся форм-фактор, полная энергия всех электронов, электростатический потенциал, создаваемый всеми электронами в месте расположения ядра, средний потенциал возбуждения. Последний встречается при вычислении тормозной способности атома и определяется равенством

$$\ln E_{\text{cp}} = \left(\frac{1}{Z}\right) \sum_j \ln E_j; \quad (7.45)$$

здесь E_j — средний потенциал возбуждения j -го состояния. Метод Томаса—Ферми, даже с учетом обменного взаимодействия, мало пригоден для вычисления характеристик, зависящих от поведения внешних электронов, таких, как потенциал ионизации или средний квадрат радиуса атома (последняя величина важна в теории диамагнетизма). Ко всем таким расчетам следует относиться с осторожностью.

Обобщение теории на случай ненулевых температур было дано в работе [20]. Далее, в работе [21] для ряда атомов было решено радиальное одноэлектронное уравнение Шредингера для всех состояний (n, l) , заполненных в нормальных условиях. Для потенциала $V(r)$ было использовано выражение, полученное по методу Томаса—Ферми—Дирака. Это дает как уровни энергии, так и соответствующие им волновые функции. С помощью последних можно затем вычислить потенциал по формулам метода Хартри—Фока. Это дало бы очень хорошие исходные выражения для расчета уровней методом Хартри—Фока. Для тех атомов, для которых расчет по методу самосогласованного поля еще не выполнен, волновые функции, полученные в работе [21], являются наилучшими из всех известных. То, что они действительно

Таблица 12

СРАВНЕНИЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ В Ag, ВЫЧИСЛЕННЫХ
ПО МЕТОДУ ХАРТРИ—ФОКА И ТОМАСА—ФЕРМИ—ДИРАКА

	<i>E</i> , ридберг	
	метод Хартри—Фока	метод Томаса—Ферми—Дирака
1s	1828	1805
2s	270	268
2p	251	245
3d	29,8	29,6
4s	8,46	7,95

очень хороши, видно из сравнения собственных значений, вычисленных по методу [21], с результатами расчета по методу Хартри—Фока (для атома серебра выполнены расчеты по обоим методам). Соответствующие данные приведены в табл. 12.

ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ

Приближение центрального поля, использованное нами в гл. 6 и 7, приводит к тому, что атом с незаполненной оболочкой представляет собой систему с высоким вырождением по энергии. Для l -й оболочки имеются $g=2(2l+1)$ электронных состояний с одинаковой энергией. Если оболочку заполняют $k \leq g$ электронов, то существует $C_g^k = \frac{g!}{k!(g-k)!}$ способов, которыми эти электроны можно разместить по оболочке. Следовательно, кратность вырождения равна C_g^k . Фосфор, например, содержащий 15 электронов, имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Кратность вырождения в этом случае равна 20. Вырождение отсутствует только для заполненных оболочек, для которых $C_g^g = 1$.

Вырождение частично снимается, если принять во внимание электростатическое взаимодействие между электронами, энергия которого составляет $\sum_{i < j} (e^2/r_{ij})$.

Мы будем рассматривать это взаимодействие (за вычетом подходящего среднего от него) как возмущение. В качестве нулевого приближения возьмем детерминантные волновые функции Хартри—Фока. Соответственно надо найти такие их линейные комбинации, чтобы субматрица гамильтониана размерности C_g^k была диагональна. Чтобы облегчить эту задачу, рассмотрим векторы полного орбитального и спинового моментов количества движения для всех электронов в атоме. Каждая декартова компонента этих двух векторов представляет собой, как мы покажем, интеграл движения.

Момент количества движения

Рассмотрим коммутатор $[H, \mathbf{L}]$, где гамильтониан H дается формулой (1.4), а оператор полного момента \mathbf{L} — формулой (2.8). Для простоты рассмотрим двух-электронную систему. Очевидно, \mathbf{L} коммутирует с p_i^2 и $1/r_i$, так как с ними коммутирует \mathbf{L}_i . Но поскольку оператор \mathbf{L}_i пропорционален оператору вращения в пространстве \mathbf{r}_i , он не может коммутировать с $1/r_{12}$. Тем не менее мы покажем, что $[\mathbf{L}, 1/r_{12}] = 0$. Рассмотрим равенство

$$[\mathbf{L}, f(r_{12}^2)] = [\mathbf{L}_1, f(r_{12}^2)] + [\mathbf{L}_2, f(r_{12}^2)], \quad (8.1)$$

где f — произвольная дифференцируемая функция. Имеем

$$\begin{aligned} [L_{1x}, f(r_{12}^2)] &= \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \times \\ &\times f((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2) = \\ &= y_1 f'(r_{12}^2) 2(z_1 - z_2) - z_1 f'(r_{12}^2) 2(y_1 - y_2) = \\ &= -2(y_1 z_2 - z_1 y_2) f'(r_{12}^2). \end{aligned} \quad (8.2)$$

Из соображений симметрии следует, что

$$[L_{2x}, f(r_{12}^2)] = 2(y_1 z_2 - z_1 y_2) f'(r_{12}^2). \quad (8.3)$$

Объединяя равенства (8.2) и (8.3), получаем

$$[L_x, f(r_{12}^2)] = 0. \quad (8.4)$$

Последнее соотношение должно быть выполнено для всех компонент \mathbf{L} , т. е.

$$[\mathbf{L}, f(r_{12}^2)] = 0. \quad (8.5)$$

Выбирая $f(\omega) = 1/\sqrt{\omega}$, заключаем, что

$$\left[\mathbf{L}, \frac{1}{r_{12}} \right] = 0. \quad (8.6)$$

Этот вывод с очевидностью обобщается и на число электронов, большее двух, откуда следует, что

$$[H, \mathbf{L}] = 0. \quad (8.7)$$

Тот же результат может быть получен с помощью общей теоремы о коммутаторах. Пусть A — эрмитовский линейный оператор, полный набор собственных значений которого A' и собственных функций $|A'\rangle$ задан равенством $A|A'\rangle = A'|A'\rangle$. Функция f оператора A определяется следующим образом: $f(A)$ есть оператор, удовлетворяющий соотношению

$$f(A)|A'\rangle = f(A')|A'\rangle. \quad (8.8)$$

Очевидно, равенство (8.8) выполнено для любой функции, допускающей разложение Лорана. Для всех прочих функций равенство (8.8) служит определением. Конечно, мы должны потребовать, чтобы функция f была определена для всех значений A' . Предположим, что $[A, B] = 0$, тогда $[f(A), g(B)] = 0$ для всех функций f и g , определенных соответственно для всех собственных значений A и B . Действительно, поскольку A и B коммутируют, они могут быть одновременно выражены диагональными матрицами. Матрицы операторов $f(A)$ и $g(B)$ в соответствующем представлении также диагональны, их элементы равны соответственно $f(A')$ и $g(B')$, откуда ясно, что эти матрицы коммутируют. (Более строгое доказательство см. в работе [59].)

Чтобы установить равенство (8.7), заметим прежде всего, что непосредственное дифференцирование дает $[L, r_{12}^2] = 0$. Отсюда с помощью доказанной теоремы немедленно получается (8.6) и, следовательно, (8.7).

Полный спиновый момент также является интегралом движения. Это утверждение иногда ошибочно «доказывают», ссылаясь на то, что гамильтониан от спина не зависит. Это неверно, так как условие антисимметрии волновых функций связывает выбор спиновых функций с симметрией пространственной волновой функции и, следовательно, с электростатической энергией взаимодействия (см. стр 39 и 82). Подобными рассуждениями можно было бы, например, «доказать», что спины отдельных электронов S_i также суть интегралы движения, что неверно. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим атом, содержащий два электрона, и составим величину $S_{1x}u_E(\alpha_1\alpha_2)$, где $u_E(\alpha_1\alpha_2)$ — собственная функция, опи-

сывающая состояние орто-гелия и соответствующая собственному значению E . Мы имеем

$$S_{1x}u_E(\alpha_1\alpha_2) = \frac{\hbar}{2} u_E(\beta_1\alpha_2). \quad (8.9)$$

Но функция $u_E(\beta_1\alpha_2)$ несимметрична относительно двух электронов. Значит, ее нельзя представить в виде разложения по антисимметричным собственным функциям, которые только и являются допустимыми. Ее, конечно, нельзя разложить по антисимметричным собственным функциям, принадлежащим энергии E , что, безусловно, было бы возможно, если бы компонента спина S_{1x} была интегралом движения.

Доказательство того, что полный спиновый момент S коммутирует с гамильтонианом H , проводится следующим образом. Рассмотрим, как действует коммутатор $[H, S_x]$ на произвольную функцию f . Поскольку рассматриваемая функция f может быть разложена по собственным функциям гамильтониана H , достаточно выяснить действие $[H, S_x]$ на Ψ_E , где

$$H\Psi_E = E\Psi_E, \quad (8.10)$$

причем Ψ_E есть функция пространственных и спиновых координат с должной симметрией. Мы имеем

$$[H, S_x]\Psi_E = HS_x\Psi_E - S_xH\Psi_E = HS_x\Psi_E - ES_x\Psi_E. \quad (8.11)$$

Оператор проекции полного спина S_x симметричен относительно всех электронов. Поэтому выражение $S_x\Psi_E$ сохраняет должную симметрию и является допустимой волновой функцией в отличие от функции $S_{x1}\Psi_E$, рассмотренной выше. Поскольку S_x не действует на пространственные координаты, в $S_x\Psi_E$ войдут те же пространственные функции, что и в Ψ_E . Мы можем записать

$$\Psi_E = \sum_k c_k \chi_k(\text{спин}) U_{Ek}(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (8.12)$$

где χ_k — все возможные спиновые функции для N электронов; а U_{Ek} — некоторые пространственные функции. Тогда наше утверждение состоит в том, что

$$S_x\Psi_E = \sum_k c_k \chi'_k U_{Ek}, \quad (8.13)$$

где χ'_k — другая спиновая функция, а U_{Eh} — та же пространственная функция, что и прежде. Поскольку гамильтониан H действует только на пространственные координаты, каждая из пространственных функций U_{Eh} должна удовлетворять уравнению (8.10). Но тогда функция $S_x \Psi_E$ также должна удовлетворять уравнению (8.10) с тем же собственным значением E и, согласно (8.11), $[H, S_x] = 0$. Это справедливо для всех компонент S , и потому

$$[H, S] = 0. \quad (8.14)$$

Поскольку все операторы L^2 , L_z , S^2 и S_z коммутируют друг с другом, мы можем найти представление, в котором все они диагональны. В этом представлении матричные элементы гамильтониана H между состояниями, задаваемыми квантовыми числами L , M_L , S и M_S , равны, согласно (2.1),

$$\langle L' M'_L S' M'_S | H | L M_L S M_S \rangle = \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} \delta_{SS'} \hbar. \quad (8.15)$$

Это означает, что матрица гамильтониана H распадается на субматрицы, связывающие только состояния с одинаковыми значениями L , M_L , S , M_S , так как все эти операторы суть интегралы движения.

Сложение моментов

Теперь мы должны построить собственные функции операторов L^2 , L_z , S^2 , S_z . Будем составлять их из произведений одночастичных собственных функций операторов L_i^2 , L_{iz} , S_i^2 и S_{iz} . Пусть, например, мы имеем две частицы, не обладающие спином, с моментами количества движения, равными соответственно l_1 и l_2 , и z -компонентами моментов m_{l_1} и m_{l_2} (мы опускаем множитель \hbar). Произведение $|l_1 m_{l_1}\rangle |l_2 m_{l_2}\rangle = |l_1 m_{l_1} l_2 m_{l_2}\rangle$ является собственной функцией оператора L_z , принадлежащей собственному значению $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$. Оператор L^2 при этом, вообще говоря, не диагонален. Однако из мультипликативных собственных функций, принадлежащих собственному значению M_L , можно составить и такие линейные комбинации, в которых матрица L^2 диа-

гонализуется. Чтобы это проиллюстрировать, в первых трех столбцах табл. 13 выписаны значения m_{l_1} , m_{l_2} и M_L для нескольких значений M_L .

Таблица 13

СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

m_{l_1}	m_{l_2}	M_L	L
l_1	l_2	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2$
$l_1 - 1$ l_1	l_2 $l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 1$ } $l_1 + l_2 - 1$ }	$l_1 + l_2$ $l_1 + l_2 - 1$
$l_1 - 2$ $l_1 - 1$ l_1	l_2 $l_2 - 1$ $l_2 - 2$	$l_1 + l_2 - 2$ } $l_1 + l_2 - 2$ } $l_1 + l_2 - 2$ }	$l_1 + l_2$ $l_1 + l_2 - 1$ $l_1 + l_2 - 2$

Мы приходим к следующим выводам. Поскольку при $M_L = l_1 + l_2$ существует только одна возможная комбинация, она и должна быть собственной функцией оператора L^2 ; при этом собственное значение последнего должно быть равно $L(L+1)$, где $L = l_1 + l_2$. Далее, наличие двух различных состояний с $M_L = l_1 + l_2 - 1$ приводит к секулярному уравнению для диагонализации матрицы L^2 ; собственные значения ее при этом, конечно, равны $L(L+1)$, где L равно $l_1 + l_2$ или $l_1 + l_2 - 1$. Аналогичным образом, для $M_L = l_1 + l_2 - 2$ одна линейная комбинация мультипликативных волновых функций дает $L = l_1 + l_2$, другая $L = l_1 + l_2 - 1$ и третья $L = l_1 + l_2 - 2$. В 4-м столбце табл. 13 выписаны значения L , которые получаются для линейных комбинаций. Если считать $l_1 \geq l_2$, то табл. 13 можно продолжить до $M_L = l_1 - l_2$. Для этого значения M_L величина m_{l_2} будет принимать все значения от $-l_2$ до l_2 , при этом $m_{l_1} = M_L - m_{l_2}$. Это приводит к секулярному уравнению порядка $(2l_2 + 1)$; ему соответствуют все значения L от $(l_1 + l_2)$ до $(l_1 - l_2)$. Далее должен был бы следовать случай, когда

$$M_L = l_1 - l_2 - 1,$$

где

$$\begin{aligned} m_{11} &= l_1 - 1, \dots, l_1 - 2l_2 - 1, \\ m_{12} &= -l_2, \dots, +l_2. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Поскольку $|m_{12}| \leq l_2$, других значений m_{12} уже нет, и мы опять приходим к секулярному уравнению порядка $(2l_2 + 1)$. Новых значений L при этом уже не получится. Это значит, что все линейные комбинации функций, указанных в формуле (8.16), необходимы для определения уже известных нам значений L . Дальнейшее уменьшение M_L до величины $-l_1 - l_2$ уже не приводит к новым значениям L . Таким образом, возможные значения L равны

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|, \quad (8.17)$$

где знак модуля предусматривает возможность неравенства $l_2 > l_1$. Равенство (8.17) есть результат векторного сложения моментов, известный из старой квантовой теории.

Чтобы сложить три момента, сложим сначала два из них, а затем добавим третий к их сумме. Спиновый момент ведет себя совершенно аналогично, и, следовательно, таким же способом можно складывать спиновый момент с орбитальным.

Коэффициенты Клебша — Гордана

Построим теперь формальную теорию сложения моментов и укажем метод определения собственных значений операторов L^2 и L_z . Запишем собственную функцию $|L, M\rangle$ в виде разложения

$$|L, M\rangle = \sum_{m_{11} m_{12}} C(l_1 m_{11} l_2 m_{12}, LM) |l_1 m_{11}, l_2 m_{12}\rangle. \quad (8.18)$$

Это есть не что иное, как преобразование, связывающее собственные векторы операторов L^2 и L_z с собственными векторами операторов L_1^2 , L_{1z} , L_2^2 и L_{2z} . Суммирование производится только по индексам m_{11} и m_{12} , так как предполагается, что значения l_1 и l_2 фиксированы. Задача о сложении моментов сводится к определению элементов матрицы перехода, называемых коэффициен-

тами Клебша—Гордана (их называют также коэффициентами векторного сложения или коэффициентами Вигнера). Задача существенно упрощается, если применить к обеим частям равенства (8.18) оператор проекции полного момента $L_z = L_{1z} + L_{2z}$ и вспомнить, что

$$L_z |L, M\rangle = M |L, M\rangle.$$

Тогда

$$(L_{1z} + L_{2z}) |l_1 m_{11}, l_2 m_{12}\rangle = (m_{11} + m_{12}) |l_1 m_{11}, l_2 m_{12}\rangle. \quad (8.19)$$

Отсюда следует, что коэффициенты $C(l_1 m_{11} l_2 m_{12}, LM)$ отличны от нуля только при $M = m_{11} + m_{12}$ и суммирование в формуле (8.18) фактически производится либо по m_{11} , либо по m_{12} .

Существуют три метода вычисления коэффициентов Клебша—Гордана (если не считать возможности взять их из таблиц). Первый — это *метод последовательного спуска*. Начнем с $L = l_1 + l_2$, $M = L$. В этом случае, как мы знаем, сумма содержит только один член

$$|L, M\rangle = |l_1 + l_2, l_1 + l_2\rangle = |l_1 m_{11}, l_2 m_{12}\rangle = |l_1 l_1, l_2 l_2\rangle. \quad (8.20)$$

Поддействовав на функцию (8.20) оператором $L_- = L_{1-} + L_{2-}$, мы получим

$$\begin{aligned} L_- |L, M\rangle &= \sqrt{(L+M)(L-M+1)} |L, M-1\rangle = \\ &= \sqrt{(l_1 + m_{11})(l_1 - m_{11} + 1)} |l_1 m_{11} - 1, l_2 m_{12}\rangle + \\ &+ \sqrt{(l_2 + m_{12})(l_2 - m_{12} + 1)} |l_1 m_{11}, l_2 m_{12} - 1\rangle. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\sqrt{l_1 + l_2} |L, M-1\rangle = \sqrt{l_1} |l_1 l_1 - 1, l_2 l_2\rangle + \sqrt{l_2} |l_1 l_1, l_2 l_2 - 1\rangle,$$

или

$$\begin{aligned} |L, M-1\rangle &= \sqrt{\frac{l_1}{l_1 + l_2}} |l_1 l_1 - 1, l_2 l_2\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{l_2}{l_1 + l_2}} |l_1 l_1, l_2 l_2 - 1\rangle \equiv |l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1\rangle. \quad (8.21) \end{aligned}$$

Есть еще одна собственная функция, принадлежащая собственному значению $M = l_1 + l_2 - 1$, — она соответствует

$L = l_1 + l_2 - 1$. Поскольку она должна быть ортогональна к функции (8.21), мы имеем

$$\begin{aligned} & |l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 1\rangle = \\ & = \sqrt{\frac{l_2}{l_1 + l_2}} |l_1 l_1 - 1, l_2 l_2\rangle - \sqrt{\frac{l_1}{l_1 + l_2}} |l_1 l_1, l_2 l_2 - 1\rangle. \end{aligned} \quad (8.22)$$

Теперь можно подействовать на обе части равенств (8.21) и (8.22) понижающими операторами и получить новые линейные комбинации для $M = l_1 + l_2 - 2$ и т. д.

Второй метод принадлежит Рака, который получил замкнутую формулу

$$\begin{aligned} C(LM_L SM_S, JM) = \\ = (-1)^{J+M} \sqrt{2J+1} V(L, S, J; M_L, M_S, -M), \end{aligned} \quad (8.23)$$

где

$$\begin{aligned} V(a, b, c; \alpha, \beta, \gamma) = \\ = \sqrt{\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!}} \times \\ \times \sqrt{\frac{(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!(c+\gamma)!(c-\gamma)!}{(a+b+c+1)!}} \times \\ \times (-1)^{c-\gamma} \sum_z (-1)^z [z!(a+b-c-z)!(a-\alpha-z)! \times \\ \times (b+\beta-z)!(-b+c+a+z)!(-a+c-\beta+z)!]^{-1}. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Здесь z пробегает все целочисленные значения до тех пор, пока аргументы всех факториалов остаются неотрицательными. (Мы ввели здесь новые обозначения:

$$\begin{aligned} l_1 &\rightarrow L, & m_{l_1} &\rightarrow M_L, \\ l_2 &\rightarrow S, & m_{l_2} &\rightarrow M_S, \\ L &\rightarrow J, & M &\rightarrow M. \end{aligned}$$

В частном случае $J = L + S$ формулы (8.23) и (8.24) принимают вид

$$\begin{aligned} C(LM_L SM_S, L+S M_L + M_S) = \\ = \sqrt{\frac{(2L)!(2S)!}{(2J)!}} \sqrt{\frac{(J+M)!}{(L+M_L)!(S+M_S)!}} \times \\ \times \sqrt{\frac{(J-M)!}{(L-M_L)!(S-M_S)!}}. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Третий метод вычисления коэффициентов Клебша—Гордана — это метод проекционного оператора. Определим проекционный оператор равенством

$$P_{\text{оп}}^k = \prod_{l \neq k} \left[\frac{(L+S)_{\text{оп}}^2 - J_l(J_l+1)}{J_k(J_k+1) - J_l(J_l+1)} \right]. \quad (8.26)$$

Произведение содержит здесь все значения J_l (которые могут получиться от сложения L и S), кроме того, для которого мы ищем коэффициент. Равенство (8.18) можно обратить, полагая

$$|LM_L, SM_S\rangle = \sum_{J, M} D(JM, LM_L SM_S) |J, M\rangle. \quad (8.27)$$

Ограничение $M = M_L + M_S$, как и прежде, приводит к тому, что суммирование фактически производится только по одному индексу J . Действуя на обе части равенства (8.27) проекционным оператором $P_{\text{оп}}^k$, мы обратим в нуль все члены ряда, кроме $J = J_k$. Таким образом, получаем

$$P_{\text{оп}}^k |LM_L, SM_S\rangle = D(J_k M, LM_L SM_S) |J_k, M\rangle. \quad (8.28)$$

Вследствие унитарности преобразования

$$D(J_k M, LM_L SM_S) = C^*(LM_L SM_S, JM). \quad (8.29)$$

Подставляя соотношения (8.18) и (8.29) в формулу (8.28), находим

$$\begin{aligned} P_{\text{оп}}^k |LM_L, SM_S\rangle &= |C(LM_L SM_S, J_k M)|^2 |LM_L, SM_S\rangle + \\ &+ C^*(LM_L SM_S, J_k M) \sum_{M'_L \neq M_L} C(LM'_L SM'_S, J_k M) |LM'_L, SM'_S\rangle. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Таким образом, действуя проекционным оператором $P_{\text{оп}}^k$ на функцию $|LM_L, SM_S\rangle$, мы получаем ряд, среди членов которого содержится и $|LM_L, SM_S\rangle$. Разделив этот ряд на квадратный корень из коэффициента при $|LM_L, SM_S\rangle$, мы немедленно получим разложение для $|J_k, M\rangle$ с должными коэффициентами Клебша—Гордана.

Полезную рекуррентную формулу можно получить, действуя на равенство (8.18) оператором J_- или J_+ :

$$\begin{aligned} & \sqrt{(J_{\mp} M)(J \pm M + 1)} C(LM_L SM_S, JM \pm 1) = \\ & = \sqrt{(L_{\mp} M_L)(L \pm M_L + 1)} C(LM_L \pm 1 SM_S, JM) + \\ & + \sqrt{(S_{\mp} M_S)(S \pm M_S + 1)} C(LM_L SM_S \pm 1, JM). \end{aligned} \quad (8.31)$$

Ясно, что в коэффициенты Клебша—Гордана входит произвольный (одинаковый для них всех) фазовый множитель. Принято считать коэффициент $C(LLS J - L, JJ)$ вещественным и положительным. Тогда и все коэффициенты должны быть вещественными.

Поскольку преобразование (8.18) унитарно, выполняются обычные соотношения ортогональности

$$\begin{aligned} \sum_{M_L} C(LM_L SM_S, JM) C^*(LM_L SM_S, J'M') &= \delta_{MM'} \delta_{JJ'}, \\ \sum_J C(LM_L SM_S, JM) C^*(LM'_L SM'_S, JM) &= \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S}. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Заметим, что числа собственных функций в JM - и $LM_L SM_S$ -представлениях должны быть одинаковы. Действительно, в $LM_L SM_S$ -представлении существует $(2L+1)$ возможных значений M_L и $(2S+1)$ возможных значений M_S , что дает $(2L+1)(2S+1)$ собственных функций. В JM -представлении имеется $(2J+1)$ состояний для каждой величины J , принимающей все значения от $L+S$ до $|L-S|$. Следовательно, полное число состояний составляет

$$\sum_{|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1).$$

Частные случаи

Рассмотрим теперь несколько частных случаев. Вычислим прежде всего полный момент количества движения $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ для фермионов со спином $S = 1/2$. При этом величина J может быть равна либо $L + 1/2$, либо $L - 1/2$

и справедливы формулы

$$\begin{aligned} \left| L + \frac{1}{2}, M \right\rangle = & \sqrt{\frac{L + \frac{1}{2} + M}{2L + 1}} \left| LM - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \\ & + \sqrt{\frac{L + \frac{1}{2} - M}{2L + 1}} \left| LM + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (8.33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left| L - \frac{1}{2}, M \right\rangle = & -\sqrt{\frac{L + \frac{1}{2} - M}{2L + 1}} \left| LM - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \\ & + \sqrt{\frac{L + \frac{1}{2} + M}{2L + 1}} \left| LM + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (8.34) \end{aligned}$$

Докажем равенство (8.33) по индукции. Заметим, что оно выполняется при $M = L + \frac{1}{2}$. Затем подействуем на обе части равенства (8.33) оператором J_- и поделим результат на $\sqrt{(L + \frac{1}{2} + M)(L + \frac{3}{2} - M)}$. При этом получается равенство того же вида, что и (8.33), но с $M - 1$ вместо M . Чтобы доказать равенство (8.34), достаточно заметить, что функции $|L - \frac{1}{2}, M\rangle$ и $|L + \frac{1}{2}, M\rangle$ ортонормированы. Поскольку пространство этих функций двумерно, равенство (8.34) должно быть справедливым.

Рассмотрим далее сложение двух моментов, одинаковых по величине: $L = S$. Тогда величина J может быть равна $2L, 2L - 1, \dots, 0$. Волновая функция, принадлежащая максимальному значению $M = 2L$ (это соответствует $J = 2L$ и $M_L = M_S = L$), должна даваться формулой

$$|2L, 2L\rangle = |L, L\rangle. \quad (8.35)$$

(Мы сокращенно записываем $|LM_L, SM_S\rangle$ как $|M_L, M_S\rangle$.) Очевидно, равенство (8.35) симметрично относительно двух моментов. В частном случае двух эквивалентных электронов волновая функция будет симметрична относительно их пространственных координат. Поскольку J_- — симметричный оператор ($J_- = L_- + S_-$), функция $J_-|2L, 2L\rangle$ также оказывается симметричной. Следовательно, все собственные функции с $J = 2L$ симметричны относительно двух моментов. При $M = 2L - 1$ имеются две возможности: $M_L = L, M_S = L - 1$ или $M_L = L - 1, M_S = L$. Из соответствующих собственных функций мы образуем линейные комбинации, приводящие к $J = 2L$

и $J=2L-1$. Единственная нормированная симметричная функция, которую можно таким путем построить, имеет вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|L-1, L\rangle + |L, L-1\rangle). \quad (8.36)$$

Она должна соответствовать значению $J=2L$. Функция

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|L-1, L\rangle - |L, L-1\rangle), \quad (8.37)$$

нормированная и ортогональная к выражению (8.36), соответствует значению $J=2L-1$. С помощью прежнего рассуждения мы заключаем, что все собственные функции с $J=2L-1$ антисимметричны.

Для меньших значений M рассуждение протекает аналогично. Если $M=2L-2n$, где n — целое число, то возможны следующие пары M_L и M_S :

$$\begin{aligned} M_L &= L, & L-1, \dots, L-n, \dots, L-2n, \\ M_S &= L-2n, & L-2n+1, \dots, L-n, \dots, L. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Для случаев, когда $M_L \neq M_S$, мы можем образовать симметричную и антисимметричную комбинации собственных функций

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|M_L, M-M_L\rangle \pm |M-M_L, M_L\rangle), \quad (8.39)$$

тогда как при $M_L=L-n$ можно образовать только симметричную функцию $|L-n, L-n\rangle$. Следовательно, имеются $(n+1)$ симметричных и n антисимметричных собственных функций. С другой стороны, если $M=2L-2n+1$, то должно быть n симметричных и n антисимметричных собственных функций, так как нет состояния, для которого $M_L=M_S$. Действуя понижающим оператором L_-+S_- на антисимметричные функции при $M=2L-2n+1$, мы получаем n линейно независимых антисимметричных функций, соответствующих $M=2L-2n$. Это исчерпывает все возможные антисимметричные собственные функции. Производя ту же операцию с симметричными функциями, мы получаем n симметричных линейных комбинаций типа (8.39). Однако мы знаем, что при $M=2L-2n$ фактически суще-

ствуют $(n+1)$ симметричных функций, так что одна из них при этом упущена. Эта функция должна принадлежать значению $J=2L-2n$, откуда следует, что собственная функция, принадлежащая $J=2L-2n$, должна быть симметрична. И наоборот, при переходе от $M=2L-2n$ к $2L-2n-1$ добавляется одна антисимметричная собственная функция, откуда следует, что собственная функция, принадлежащая $J=2L-2n-1$, антисимметрична. Все состояния с $J=2L, 2L-2, \dots, 0$ (или 1, если L — полуцелое) характеризуются собственными функциями, симметричными по L и S , все состояния с $J=2L-1, 2L-3, \dots, 1$ (или 0) — антисимметричными собственными функциями.

Это правило можно использовать, например, при вычислении изотопических спинов двух π -мезонов. Изотопический спин одного π -мезона равен единице. Следовательно, собственные функции, соответствующие значениям полного изотопического спина $I=2$ и 0, симметричны относительно изотопических спиновых координат двух π -мезонов, а собственная функция с $I=1$ антисимметрична.

Сложение моментов для эквивалентных электронов

Рассмотрим задачу о вычислении возможных значений суммарного момента количества движения для нескольких эквивалентных электронов (т. е. электронов в состояниях с одинаковыми числами n и l). При этом необходим учет принципа Паули, ограничивающего число допустимых комбинаций. В табл. 14 показано, как складываются орбитальный и спиновый моменты для двух эквивалентных электронов. Орбитальные моменты составляют $l_1=l_2=l$. Их компоненты m_{l1} и m_{l2} выписаны в 1-м и 3-м столбцах. Спин каждого электрона равен $1/2$. Компоненты спина m_{s1} и m_{s2} выписаны во 2-м и 4-м столбцах; знак «+» означает $+1/2$, знак «-» означает $-1/2$. Значения $M_L=m_{l1}+m_{l2}$, $M_S=m_{s1}+m_{s2}$ выписаны в 5-м и 6-м столбцах. В 7-м и 8-м столбцах приводятся возможные значения полного орбитального и спинового моментов, которые могут быть получены для линейных комбинаций собственных функций с данными M_L, M_S .

Квантовые числа nl опущены, так как они всюду одни и те же. Каждая функция, принадлежащая квантовым числам $n_1, n_2; l_1, l_2; m_{l1}, m_{l2}; s_1, s_2; m_{s1}, m_{s2}$ ($n_1=n_2=n, l_1=l_2=l, s_1=s_2=1/2$), представляет собой детерминант Слэтера, составленный из одноэлектронных функций, зависящих от пространственных и спиновых координат.

Таблица 14

СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ ДЛЯ ДВУХ
ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	M_L	M_S	L	S
l	+	l	-	$2l$	0	$2l$	0
l	+	$l-1$	+	$2l-1$	1	$2l-1$	1
l	-	$l-1$	-	$2l-1$	-1	$2l-1$	1
l	+	$l-1$	-	$2l-1$	0	$2l$	0
l	-	$l-1$	+	$2l-1$	0		
l	+	$l-2$	+	$2l-2$	1	$2l-1$	1
l	-	$l-2$	-	$2l-2$	-1	$2l-1$	1
l	+	$l-2$	-	$2l-2$	0	$2l-1$	1
l	-	$l-2$	+	$2l-2$	0		
$l-1$	+	$l-1$	-	$2l-2$	0	$2l-2$	0

Числа в 1-м—4-м столбцах табл. 14 определяются с помощью принципа Паули и условия тождественности электронов. Так, согласно принципу Паули, при $m_{l1}=m_{l2}=l$ значения m_{s1} и m_{s2} должны быть различны. При этом не имеет значения, положим ли мы $m_{s1}=+$, $m_{s2}=-$ или наоборот. С другой стороны, при $m_{l1}=l, m_{l2}=l-1$ возможен случай $m_{s1}=m_{s2}$. Если же $m_{s1} \neq m_{s2}$, то теперь уже существенно, будет ли $m_{s1}=+, m_{s2}=-$ или наоборот; состояния 1 и 2 различны, ибо характеризуются разными значениями m_l .

Числа в 7-м и 8-м столбцах табл. 14 определяются с помощью следующих рассуждений. В первой строчке число L , очевидно, равно $2l$, поскольку $M_L=2l$. В принципе S может быть равно 1 или 0. В нашем случае,

однако, S не может быть равно 1, ибо тогда понижающий оператор S_- производил бы три разрешенных состояния: $M_S = +1, 0, -1$, а мы можем получить только одно. Следовательно, $S=0$. В следующем ряду имеются четыре возможности с $m_{l1}=l, m_{l2}=l-1$ и различными значениями m_{s1} и m_{s2} . Первая и вторая строчки соответствуют значению $S=1$, так как $M_S = \pm 1$. Поскольку можно составлять только линейные комбинации собственных функций с данными значениями M_L и M_S , из этих двух функций никаких линейных комбинаций образовать нельзя. Следовательно, каждая из них в отдельности есть собственная функция операторов L и S с соответствующими собственными значениями.

Состояния в следующих двух строчках имеют одинаковые значения M_L и M_S , и линейные комбинации соответствующих собственных функций допустимы. Одна линейная комбинация соответствует $L=2l, S=0$, другая — $L=2l-1, S=1$. Следующий ряд, для которого $M_L = 2l-2$, содержит пять собственных функций. Некоторые линейные комбинации их должны соответствовать значениям $L=2l-1, S=1$. Непосредственно видно, что в первых двух строчках стоят собственные функции операторов L и S с указанными там же собственными значениями. Из остальных трех собственных функций можно составлять линейные комбинации, поскольку они принадлежат одинаковым значениям M_L и M_S . Одна из линейных комбинаций соответствует $L=2l-1, S=1$; другая $L=2l, S=0$. Третья функция должна принадлежать значению L , отличному от предыдущих; очевидно, оно равно $L=2l-2$. Поскольку имеется только одно такое состояние, $S=0$.

Значения L и S определялись выше путем перечисления состояний с данными значениями M_L и M_S . Другой метод основан на соображениях симметрии. Полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов. Следовательно, в $l_1 m_{l1} l_2 m_{l2} s_1 m_{s1} s_2 m_{s2}$ -представлении волновая функция есть детерминант Слэтера

$$R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) Y_{lm_{l1}}(\Omega_1) Y_{lm_{l2}}(\Omega_2) \chi_1(1) \chi_2(2) - \\ - R_{nl}(r_2) R_{nl}(r_1) Y_{lm_{l1}}(\Omega_2) Y_{lm_{l2}}(\Omega_1) \chi_1(2) \chi_2(1). \quad (8.40)$$

Здесь R_{nl} — радиальная волновая функция электрона; Y_{lm_i} — сферическая гармоника, χ_i — спиновая функция i -го электрона.

В LM_LSM_S -представлении волновая функция $|LM_LSM_S\rangle$ представляет собой линейную комбинацию членов вида (8.40), в которых $m_{l1} + m_{l2} = M_L$, $m_{s1} + m_{s2} = M_S$. Мы видим, что произведение радиальных функций $R_{nl}(r_1)R_{nl}(r_2)$ входит общим множителем во все члены функции $|LM_LSM_S\rangle$. Поскольку оно симметрично, остальная часть волновой функции, зависящая от углов и спинов, должна быть антисимметричной. Если она представляет собой произведение двух множителей, один из которых зависит только от углов, а другой — только от спинов, то эти множители должны иметь противоположную симметрию по отношению к перестановке электронов. Такая факторизация происходит при $M_S = 1$ и $M_S = -1$, так как при этом соответственно выполнены равенства $\chi_1 = \alpha$, $\chi_2 = \alpha$ или $\chi_1 = \beta$, $\chi_2 = \beta$, и произведения $\alpha_1\alpha_2$ или $\beta_1\beta_2$ можно вынести как общие множители. При $M_S = 0$ возможно как равенства $\chi_1 = \alpha$, $\chi_2 = \beta$, так и $\chi_1 = \beta$, $\chi_2 = \alpha$. В этом случае часть волновой функции $|LM_LSM_S\rangle$, зависящую от углов и спинов, можно записать в виде

$$f(\Omega_1, \Omega_2)\alpha_1\beta_2 + g(\Omega_1, \Omega_2)\beta_1\alpha_2. \quad (8.41)$$

Здесь f и g представляют собой суммы произведений сферических гармоник. Поскольку выражение (8.41) есть собственная функция операторов L^2 и M_L , каждая из функций f и g также должна быть их собственной функцией. Выше было показано, однако, что для $L=1+1$ пространственные собственные функции, а следовательно, и функции f и g , должны быть симметричны или антисимметричны в зависимости от величины L . Функция (8.41) антисимметрична, следовательно,

$$\begin{aligned} & f(\Omega_1, \Omega_2)\alpha_1\beta_2 + g(\Omega_1, \Omega_2)\beta_1\alpha_2 = \\ & = -f(\Omega_2, \Omega_1)\alpha_2\beta_1 - g(\Omega_2, \Omega_1)\beta_2\alpha_1 = \\ & = \pm(f(\Omega_1, \Omega_2)\alpha_2\beta_1 + g(\Omega_1, \Omega_2)\alpha_1\beta_2), \end{aligned}$$

откуда

$$f(\Omega_1, \Omega_2) = \pm g(\Omega_1, \Omega_2). \quad (8.42)$$

Поэтому выражение (8.41) всегда можно записать в виде

$$f(\Omega_1, \Omega_2)(\alpha_1\beta_2 \pm \beta_1\alpha_2). \quad (8.43)$$

Итак, для двух эквивалентных электронов волновая функция $|LM_L SM_S\rangle$ всегда разбивается на произведение радиальной, угловой и спиновой частей, причем угловая и спиновая части обладают противоположной симметрией относительно перестановки электронов. Это означает, что $S=0$ при четном L и $S=1$ при нечетном L . Заметим, что в табл. 14 это правило выполняется. Действительно, пользуясь им, можно получить все значения, входящие в табл. 14.

Для трех и большего числа электронов дать какие-либо общие правила гораздо труднее. Табл. 15 демонстрирует сложение моментов для трех эквивалентных p -электронов. Здесь имеются 20 разрешенных состояний (см. стр. 102). Однако таблицу можно сократить, ибо

Таблица 15

СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ ДЛЯ ТРЕХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ p -ЭЛЕКТРОНОВ

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	m_{l3}	m_{s3}	M_L	M_S	L	S
1	+	1	-	0	+	2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
1	+	1	-	-1	+	1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
1	+	0	+	0	-	1	$\frac{1}{2}$		
1	+	0	+	-1	+	0	$\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$
1	+	0	+	-1	-	0	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
1	+	0	-	-1	+	0	$\frac{1}{2}$		
1	-	0	+	-1	+	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$

каждому состоянию с положительным значением M_S можно поставить в соответствие состояние с $M_S = -M_S$ — следует лишь изменить знаки у всех m_{si} . Подобным образом можно независимо изменять знаки у всех m_{li} . Следовательно, достаточно выписать только функции с положительным или равным нулю M_L и положительным M_S . Их всего 7, а не 20.

Возможные значения чисел L и S по-прежнему можно найти, перечисляя дозволенные состояния. Соображения симметрии здесь неприменимы, поскольку мы уже не складываем два одинаковых момента. Фигурные скобки указывают, что необходимо брать линейные комбинации. Видно, что получается одно 4S -, одно 2P - и одно 2D -состояния. Первое из них имеет $4 \times 1 = 4$ магнитных подсостояния M_L, M_S ; второе — $2 \times 3 = 6$, а третье — $2 \times 5 = 10$ магнитных подсостояний. Как и следовало ожидать, полное их число равно 20. Это важная проверка полноты нашей таблицы состояний.

Во всех до сих пор рассмотренных случаях имелось не более одного состояния для каждой комбинации чисел LS . В следующей главе мы увидим, что это существенно упрощает вычисление энергетических уровней. Простейшей конфигурацией, содержащей только эквивалентные электроны, для которой это уже несправедливо, является d^3 (три эквивалентных d -электрона). В этом случае имеются два 2D -состояния. Они различаются только энергией, и вычислить их энергию труднее, чем в случае, когда имеется только одно состояние с данным набором LS . Конфигурации d^4 соответствуют пять пар состояний с одним и тем же набором LS ; для f -оболочки наличие нескольких состояний с одним и тем же набором LS становится общим правилом [3].

ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Придерживаясь программы, намеченной в начале гл. 8, вычислим теперь матричные элементы гамильтониана H в представлении, в котором матрицы L^2 , L_z , S^2 и S_z диагональны. Речь идет о вычислении выражений вида

$$\langle H \rangle = \langle LM_L SM_S | H | LM_L SM_S \rangle. \quad (9.1)$$

Каждая волновая функция, стоящая в обкладках матричного элемента, есть суперпозиция детерминантных волновых функций для данной электронной конфигурации

$$|LM_L SM_S\rangle = \sum_k C_k |m_{l_1} m_{s_1}, \dots, m_{l_n} m_{s_n}(k)\rangle. \quad (9.2)$$

Матричный элемент гамильтониана равен

$$\langle H \rangle = \sum_j \sum_k C_j^* C_k \times \\ \times \langle m_{l_1} m_{s_1}, \dots, m_{l_n} m_{s_n}(j) | H | m_{l_1} m_{s_1}, \dots, m_{l_n} m_{s_n}(k) \rangle. \quad (9.3)$$

Здесь каждая волновая функция в обкладке есть детерминант Слэтера. Каждый из индексов j и k указывает на определенный набор значений m_l и m_s для электронов в незаполненной оболочке (или оболочках); каждый такой набор определяет детерминант Слэтера. Суммирование производится по всем возможным наборам j и k . Предполагается, что в незаполненной оболочке (или оболочках) находятся n электронов.

Вычисление матричных элементов

Таким образом, мы пришли к рассмотрению матричных элементов гамильтониана H между состояниями, задаваемыми детерминантными волновыми функциями.

Поскольку

$$H = F_1 + F_2, \quad F_1 = \sum_i f_i, \quad F_2 = \sum_{i < j} g_{ij}, \quad (9.4)$$

где f_i — оператор, изменяющий состояние только одного электрона, а g_{ij} — оператор, изменяющий состояние двух электронов, соответствующие матричные элементы даются формулами (6.13) — (6.18). Рассмотрим сначала одноэлектронный оператор

$$f = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}.$$

В соответствии с формулами (6.13) и (6.14) отличный от нуля вклад в сумму (9.3) может получиться только в двух случаях: 1) начальный и конечный детерминанты отличаются одной орбиталью, 2) все орбитали в них одинаковы. В первом случае вклад все же равен нулю по следующей причине. Пусть в начальном и конечном детерминантах различны i -е орбитали. Вычислим интеграл

$$\int v_i^* f u_i d\tau, \quad (6.13)$$

в котором

$$\begin{aligned} f u_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_i - \frac{Ze^2}{r} u_i = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] \mathcal{R}_{n_i l_i} Y_{l_i m_{li}} \chi(m_{si}) - \\ &- \frac{Ze^2}{r^2} \mathcal{R}_{n_i l_i} Y_{l_i m_{li}} \chi(m_{si}). \end{aligned} \quad (9.5)$$

Поскольку состояния v_i и u_i различаются только заданием чисел m_i или m_s , интегрирования по φ или по спиновому пространству в (6.13) обращают интеграл в нуль.

Вклад диагональных элементов

$$\sum_i \int u_i^* f u_i d\tau, \quad (6.14)$$

как видно из выражения (9.5), не зависит от значений m_{li} и m_{si} . Мы имеем

$$\begin{aligned} \langle F_1 \rangle &= \sum_j |C_j|^2 \langle m_{11} m_{s1}, \dots, m_{ln} m_{sn}(j) | F_1 | m_{11} m_{s1}, \dots \\ &\dots, m_{ln} m_{sn}(j) \rangle = \sum_j |C_j|^2 \sum_i \langle i | f | i \rangle, \end{aligned} \quad (9.6)$$

где суммирование по i производится по всем заполненным состояниям с квантовыми числами $m_{li}m_{si}$ в j -м члене. Из выражения (9.5) следует, что матричный элемент $\langle i|f|i\rangle$ зависит только от n_i, l_i и не зависит от m_{li}, m_{si} , поскольку интеграл по углам равен единице:

$$\int |Y_{l_i m_{li}}(\Omega)|^2 d\Omega = 1.$$

Поэтому сумма по i в (9.6) одна и та же для всех детерминантов Слэтера j , возможных при данной электронной конфигурации. Итак,

$$\langle F_1 \rangle = \left(\sum_i \langle i|f|i\rangle \right) \sum_j |C_j|^2 = \sum_i \langle i|f|i\rangle \quad (9.7)$$

для любой волновой функции типа (9.2). Поскольку в конечном счете нас будут интересовать разности членов с различными m_l или m_s , вклад $\langle F_1 \rangle$ в среднее значение $\langle H \rangle$ можно вообще опустить.

Вычислим теперь величину $\langle F_2 \rangle$. Согласно формулам (6.15), (6.17) и (6.18), отличный от нуля вклад в сумму (9.3) возможен только в трех случаях:

1) в начальном и конечном детерминантах различны только две орбитали;

2) начальный и конечный детерминанты различаются только одной орбиталью;

3) все орбитали, входящие в начальный и конечный детерминанты, одинаковы. Из формул (6.15)—(6.18) видно также, что интересующие нас выражения содержат только по две орбитали; надо вычислить матричные элементы вида

$$\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle. \quad (9.8)$$

В случае 1 две различные орбитали должны описывать электроны в незаполненных оболочках, поскольку для заполненных оболочек все состояния в детерминантах Слэтера одни и те же. В случае 2 различающиеся состояния также должны описывать электрон в незаполненной оболочке. Таким образом, вклад, описываемый

формулой (6.17), можно записать в виде

$$\sum_j \left[\langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \right] +$$

Заполненные оболочки

$$+ \sum_{j \neq l} \left[\langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \right]. \quad (9.9)$$

Незаполненные оболочки

Здесь i -е состояния различны в начальном и конечном детерминантах (обозначенных соответственно индексами i и i'). Покажем теперь, что сумма по заполненным оболочкам равна нулю. Действительно,

$$\sum_j \langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle =$$

Заполненные оболочки

$$= \sum_j \int \int v_{i'}^*(2) u_i(2) |u_j(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau =$$

Заполненные оболочки

$$= 2\delta(m_{si}, m_{si'}) \sum_{nl} \sum_{m_l=-l}^l \int \mathcal{R}_{n_i l_i}^2(r_2) Y_{l_i m_{li}}^*(\Omega_2) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) \times$$

$$\times d\Omega_2 dr_2 \int \frac{1}{r_{12}} \mathcal{R}_{nl}^2(r_1) |Y_{lm_l}(\Omega_1)|^2 d\Omega_1 dr_1 =$$

$$= 2\delta(m_{si}, m_{si'}) \sum_{nl} \int \mathcal{R}_{n_i l_i}^2(r_2) Y_{l_i m_{li}}^*(\Omega_2) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) d\Omega_2 dr_2 \times$$

$$\times (2l+1) \int \mathcal{R}_{nl}^2(r_1) \frac{1}{r_{>}} dr_1 =$$

$$= 2\delta(m_{si}, m_{si'}) \delta(m_{li}, m_{li'}) \sum_{nl} (2l+1) F^0(nl; n_i l_i) =$$

$$= \delta(m_{si}, m_{si'}) \delta(m_{li}, m_{li'}) \Phi(n_i, l_i), \quad (9.10)$$

где Φ — некоторая функция n_i и l_i , а

$$F^0(nl; n_i l_i) = \int \int \mathcal{R}_{nl}^2(r_1) \mathcal{R}_{n_i l_i}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}} dr_1 dr_2. \quad (9.11)$$

Поскольку по предположению $v_{i'} \neq u_i$, т. е. $m_{si'} \neq m_{si}$ или $m_{li'} \neq m_{li}$ (или имеют место оба эти неравенства), выражение (9.10) равно нулю. Однако результат (9.10) можно использовать и в случае, когда $v_i = u_i$. Обменный интеграл можно вычислить тем же способом, что и в гл. 6 [см. (6.45) — (6.53)]:

$$\begin{aligned}
 & \sum_j \langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle = \\
 & \text{Заполненные} \\
 & \text{оболочки} \\
 & = \sum_j \int \int v_{i'}^*(1) u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_j(1) u_i(2) d\tau = \\
 & \text{Заполненные} \\
 & \text{оболочки} \\
 & = \delta(m_{si'}, m_{si}) \sum_{nl} \sum_{m_l=-l}^l \int \int \mathcal{R}_{n_i l_i}(r_1) \mathcal{R}_{nl}(r_2) \mathcal{R}_{nl}(r_1) \mathcal{R}_{n_i l_i}(r_2) \times \\
 & \times \frac{1}{r_{12}} Y_{l_i m_{li'}}^*(\Omega_1) Y_{l m_l}^*(\Omega_2) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) Y_{l m_l}(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2 dr_1 dr_2 = \\
 & = \delta(m_{si'}, m_{si}) \sum_{nl} \sum_k \frac{2l+1}{4\pi} G^k(n_i l_i, nl) \times \\
 & \times \int \int Y_{l_i m_{li'}}^*(\Omega_1) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) P_k(\cos \theta_{12}) P_l(\cos \theta_{12}) d\Omega_1 d\Omega_2 = \\
 & = \delta(m_{si'}, m_{si}) \sum_{nl} \sum_k \sum_{l'} \frac{\sqrt{(2l'+1)(2l+1)}}{4\pi} c^k(l_0, l'0) \times \\
 & \times G^k(n_i l_i, nl) \int \int Y_{l_i m_{li'}}^*(\Omega_1) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) P_{l'}(\cos \theta_{12}) d\Omega_1 d\Omega_2 = \\
 & = \delta(m_{si'}, m_{si}) \sum_{nl} \sum_k \sum_{l'} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} c^k(l_0, l'0) \times \\
 & \times G^k(n_i l_i, nl) \int \int Y_{l_i m_{li}}^*(\Omega_1) Y_{l_i m_{li}}(\Omega_2) Y_{l' m'}^*(\Omega_2) \times \\
 & \times Y_{l' m'}(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (9.12)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 G^k(n_i l_i, nl) = & \int \int \mathcal{R}_{n_i l_i}(r_1) \mathcal{R}_{nl}(r_1) \mathcal{R}_{n_i l_i}(r_2) \mathcal{R}_{nl}(r_2) \times \\
 & \times \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} dr_1 dr_2. \quad (9.13)
 \end{aligned}$$

Здесь приняты те же обозначения, что и в равенствах (6.48) и (6.49). После интегрирования по Ω_2 остаются только члены, в которых $l' = l_i$, $m' = m_{li}$. Интегрируя затем по Ω_1 , находим окончательно

$$\sum_j \langle i'j | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle = \delta(m_{si'}, m_{si}) \delta(m_{li}, m_{li'}) \times$$

Заполненные
оболочки

$$\times \sum_{nl} \sum_k \sqrt{\frac{2l+1}{2l_i+1}} c^k(l_0, l_i 0) G^k(nl, n_i l_i). \quad (9.14)$$

Поскольку либо $m_{li} \neq m_{li'}$, либо $m_{si} \neq m_{si'}$ (либо и то и другое), это выражение также обращается в нуль.

В третьем случае, когда начальные и конечные состояния электронов идентичны, результат дается формулой (6.15). Для наших целей его можно переписать в виде

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_j \text{Заполненные} + \sum_j \text{Незаполненные} \right) [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle].$$

оболочки оболочки

(9.15)

Здесь использован тот факт, что сумма равна нулю при $i=j$ и симметрична относительно перестановки i и j .

Как можно усмотреть из соотношений (9.10) и (9.14), сумма по заполненным оболочкам j есть константа, не зависящая от m_{li} и m_{si} . Как и раньше в случае (9.7), этот член можно отбросить. Тогда равенство (9.15) принимает вид

$$\frac{1}{2} \sum_j \left(\sum_i \text{Заполненные} + \sum_i \text{Незаполненные} \right) \times$$

Незаполненные Заполненные Незаполненные
оболочки оболочки оболочки

$$\times [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (9.16)$$

Сумма по i для заполненных оболочек опять отображается, и единственно существенный вклад сводится к следующему:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left[\langle ij|g|ij \rangle - \langle ij|g|ji \rangle \right] =$$

Незаполненные
оболочки

$$= \sum_{i < j} \left[\langle ij|g|ij \rangle - \langle ij|g|ji \rangle \right]. \quad (9.17)$$

Незаполненные
оболочки

Итак, при вычислении членов вида (9.3) надо рассматривать только случай, когда обе орбитали описывают электроны в незаполненных оболочках.

Эквивалентность дырок и электронов

Докажем теперь следующую важную и полезную теорему: расстояния между расщепленными уровнями в оболочке, в которой недостает $N < 4l + 2$ электронов, и в оболочке, содержащей N электронов, одинаковы. Этот результат был получен Гейзенбергом [22].

Прежде всего отметим, что nl -оболочка, содержащая k эквивалентных электронов, имеет те же мультиплеты, что и оболочка, содержащая $4l + 2 - k$ электронов. Это следует из общей процедуры получения мультиплетов для эквивалентных электронов, описанной в конце гл. 8. Пусть мы рассматриваем оболочку, содержащую $4l + 2 - k$ электронов. Выпишем квантовые числа m_l и m_s для всех занятых состояний так, как это сделано в табл. 15. Равным образом, мы можем описать ситуацию, рассматривая незанятые состояния, и составить таблицу, подобную табл. 15, для k электронов. Единственное различие состоит в том, что величины M_L и M_S для данного состояния равны соответственно суммам всех m_l и всех m_s для незанятых одноэлектронных состояний, взятым с обратным знаком. Это, однако, не меняет разрешенных значений L и S .

Рассмотрим теперь расстояния между энергетическими уровнями. Диагональные элементы выражения

(9.15) для $4l+2 - N$ электронов можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \left(\sum_i \sum_j \text{Заполненные оболочки} - \sum_j \text{Дырки} \sum_i \text{Заполненные оболочки} - \sum_j \text{Заполненные оболочки} \sum_i \text{Дырки} + \right. \\ \left. + \sum_j \sum_i \text{Дырки} \right) (\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle). \quad (9.18)$$

Первые три члена здесь можно отбросить, так как они дают результат, не зависящий от магнитных квантовых чисел. Следовательно, вклад диагональных элементов в величину расстояния между расщепленными уровнями для $4l+2 - k$ электронов в незаполненной оболочке такой же, как и вклад k электронов.

Обратимся теперь к недиагональным элементам. Если различается одна (две) орбитали, мы имеем переход электрона из состояния u'_i в u_i (и из u'_j в u_j). Это эквивалентно переходу дырки из u_i в u'_i (и из u_j в u'_j) и дает тот же вклад независимо от того, ведется ли рассмотрение с точки зрения электрона или дырки. Тем самым теорема доказана. Можно видеть, что (с точностью до общего сдвига энергии, обусловленного полным числом электронов) структура уровней для k электронов и для $4l+2 - k$ электронов количественно одна и та же.

Интегралы по углам

Угловая и спиновая часть общего интеграла имеет вид

$$\langle l_1 m_{l1} m_{s1} l_2 m_{l2} m_{s2} | \frac{1}{r_{12}} | l_3 m_{l3} m_{s3} l_4 m_{l4} m_{s4} \rangle = \\ = \delta(m_{s1}, m_{s3}) \delta(m_{s2}, m_{s4}) \int Y_{l_1 m_{l1}}^*(\Omega_1) Y_{l_2 m_{l2}}^*(\Omega_2) \times \\ \times Y_{l_3 m_{l3}}(\Omega_1) Y_{l_4 m_{l4}}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (9.19)$$

Разлагая $1/r_{12}$ по сферическим гармоникам и рассматривая интеграл по телесному углу Ω_1 , мы получаем

$$\int Y_{l_1 m_{11}}^*(\Omega_1) Y_{l_3 m_{13}}(\Omega_1) Y_{k\mu}(\Omega_1) d\Omega_1 = \\ = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} c^k(l_1 m_{11}, l_3 m_{13}) \delta(\mu, m_{11} - m_{13}). \quad (9.20)$$

(Это равенство определяет коэффициенты c^k .) Интегрирование по Ω_2 дает

$$\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} c^k(l_4 m_{14}, l_2 m_{12}) \delta(\mu, m_{14} - m_{12}) \quad (9.21)$$

(индексы переставлены). Поэтому полный матричный элемент (с учетом радиальной части) равен

$$\delta(m_{s1}, m_{s3}) \delta(m_{s2}, m_{s4}) \delta(m_{11} + m_{12}, m_{13} + m_{14}) \times \\ \times \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_1 m_{11}, l_3 m_{13}) c^k(l_4 m_{14}, l_2 m_{12}) R^k(12,34), \quad (9.22)$$

где

$$R^k(12,34) = \int \mathcal{P}_{n_1 l_1}(r_1) \mathcal{P}_{n_2 l_2}(r_2) \mathcal{P}_{n_3 l_3}(r_1) \mathcal{P}_{n_4 l_4}(r_2) \times \\ \times \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} dr_1 dr_2. \quad (9.23)$$

Коэффициенты c^k , определенные равенствами (9.20) и (6.49), были впервые вычислены Гонтом. Однако более удобной и симметричной оказывается формула Рака

$$c^k(lm, l'm') = (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \times \\ \times V(l, l', k; -m, m', m-m') V(l, l', k; 0, 0, 0), \quad (9.24)$$

где функция V определена равенством (8.24).

Как было выше установлено [см. (6.50)], число $k+l+l'$ должно быть четным, причем

$$|l-l'| < k < l+l'. \quad (9.25)$$

Интересны следующие частные случаи:

$$c^0(lm, l'm') = \sqrt{4\pi} \int Y_{lm}^*(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) Y_{00}(\Omega) d\Omega = \\ = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (9.26)$$

$$\sum_{m=-l}^l c^k(lm, lm) = \sum_m \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int |Y_{lm}(\Omega)|^2 Y_{k0}(\Omega) d\Omega = \\ = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1} \frac{2l+1}{4\pi}} \int Y_{k0}(\Omega) d\Omega = \\ = 0 \quad \text{для } k \neq 0. \quad (9.27)$$

Введем обозначения:

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(ij, ij), \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(ij, ji), \quad (9.28)$$

где величина R^k дается равенством (9.23). Очевидно, выражение G^k совпадает с первоначальным определением (9.13), а F^0 в (9.11) есть частный случай (9.28).

Правило сумм Слэтера

При вычислении энергетических уровней весьма удобным оказывается *правило сумм Слэтера* [23]. Это правило состоит в хорошо известном из математики утверждении, что след матрицы инвариантен относительно преобразований подобия. В пренебрежении спином это дает

$$\sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_n \\ (\sum m_i = M)}} \langle m_1, \dots, m_n | H | m_1, \dots, m_n \rangle = \sum_{L \geq |M|} E(LM). \quad (9.29)$$

Суммирование в левой части производится здесь по всем возможным наборам орбитальных квантовых чисел, удовлетворяющих соотношению $\sum_i m_i = M$. Левая часть равенства (9.29) представляет собой след гамильтоновской матрицы в m_i -представлении, точнее субматрицы, соответствующей данному значению M . Пра-

вая часть есть сумма собственных значений энергии для тех L , которые совместимы с данным M . Преобразование от m_i -представления к LM -представлению унитарно, следовательно, соотношение (9.29) должно быть справедливо. С учетом спина это равенство принимает вид

$$\sum_j \langle m_{l_1} m_{s_1} \dots m_{l_n} m_{s_n} | H | m_{l_1} m_{s_1} \dots m_{l_n} m_{s_n} \rangle = \sum_{L > |M_L|} \sum_{S > |M_S|} E(LM_L, SM_S). \quad (9.30)$$

При этом наборы магнитных чисел m_l, m_s в левой части, обозначенные индексом j , должны удовлетворять соотношениям

$$\sum m_{l_i} = M_L, \quad \sum m_{s_i} = M_S.$$

Приведем пример применения правила сумм. Рассмотрим систему двух неэквивалентных электронов с орбитальными моментами l_1 и l_2 и спиновыми магнитными числами $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$. Возможные соотношения перечислены в следующей таблице:

m_{l_1}	m_{l_2}	M_L	L
l_1	l_2	$l_1 + l_2$	$l_1 + l_2 = L_0$
$l_1 - 1$	l_2	$l_1 + l_2 - 1$	L_0
l_1	$l_2 - 1$	$l_1 + l_2 - 1$	$L_0 - 1$

Вычислим матричный элемент $\langle LM_L | H | LM_L \rangle$ для случая $L = M_L = L_0$:

$$\begin{aligned} & \langle L_0 L_0 | H | L_0 L_0 \rangle = \\ & = \langle m_{l_1} = l_1 \ m_{l_2} = l_2 | H | m_{l_1} = l_1 \ m_{l_2} = l_2 \rangle = \\ & = \langle m_{l_1} m_{l_2} | \frac{1}{r_{12}} | m_{l_1} m_{l_2} \rangle - \langle m_{l_1} m_{l_2} | \frac{1}{r_{12}} | m_{l_2} m_{l_1} \rangle = \\ & = \sum_{k=0}^{\infty} \{ c^k(l_1 l_1, l_1 l_1) c^k(l_2 l_2, l_2 l_2) F^k(n_1 l_1, n_2 l_2) - \\ & - [c^k(l_1 l_1, l_2 l_2)]^2 G^k(n_1 l_1, n_2 l_2) \} = E(L_0 L_0). \quad (9.31) \end{aligned}$$

Найдем теперь сумму матричных элементов для двух функций, соответствующих значению $M=L_0-1$:

$$\langle m_{l_1} = l_1 - 1 \quad m_{l_2} = l_2 | H | m_{l_1} = l_1 - 1 \quad m_{l_2} = l_2 \rangle + \\ + \langle m_{l_1} = l_1 \quad m_{l_2} = l_2 - 1 | H | m_{l_1} = l_1 \quad m_{l_2} = l_2 - 1 \rangle. \quad (9.32)$$

Из правила сумм мы знаем, что это выражение равно

$$E(L_0, L_0 - 1) + E(L_0 - 1, L_0 - 1). \quad (9.33)$$

Но $E(L_0, M) = E(L_0, L_0)$, так как E не может зависеть от M ; действительно, $[L_x, H] = [L_y, H] = 0$, а $[L_x, L_z] \neq 0$. Поэтому, вычитая результат (9.31) из выражения (9.33), мы получаем величину $E(L_0 - 1)$. Эту процедуру можно продолжить, вычислив и остальные уровни.

Мы вычислим энергии триплетных состояний, полагая $m_{s_1} = m_{s_2} = 1/2$. Чтобы получить энергии синглетов, возьмем $m_{s_1} = 1/2$, $m_{s_2} = -1/2$ или $m_{s_1} = -1/2$, $m_{s_2} = 1/2$. Для функций с различными значениями m_s обменный член исчезает. Поэтому значение M_S , соответствующее данному $M_L = L_0$, оказывается равным нулю в двух случаях: $S=1$ и $S=0$. Зная энергию триплетного состояния, мы можем определить и энергию синглетного состояния с помощью правила сумм. Поскольку обменный член входит в энергию триплетного состояния (9.31) с отрицательным знаком и отсутствует в матричных элементах, диагональных по m_{s_1} , m_{s_2} , он войдет с положительным знаком в энергию синглетного состояния. Это согласуется с результатом для пара-гелия.

Нужно отметить, что правило сумм не всегда достаточно для вычисления уровней энергии. Например, в случае трех неэквивалентных s -электронов мы имеем состояния $4S$, $2S$ и $2S$. При $M_S = 3/2$, что получается, когда $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = 1/2$, энергию $4S$ -терма найти легко. Однако существуют три возможности, при которых реализуется значение $M_S = 1/2$. Поэтому правило сумм даст только сумму энергий двух $2S$ -мультиплетов.

Рассмотрим теперь случай двух эквивалентных p -электронов ($l_1 = l_2 = 1$). Мы имеем

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \sum_k \{ a^k(l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}) - \delta(m_{s_1}, m_{s_2}) b^k(l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}) \} \times \\ \times F^k(nl_1, nl_2) \quad (9.34a)$$

где

$$a^k(l_1 m_{11}, l_2 m_{12}) = c^k(l_1 m_{11}, l_1 m_{11}) c^k(l_2 m_{12}, l_2 m_{12}), \quad (9.346)$$

$$b^k(l_1 m_{11}, l_2 m_{12}) = [c^k(l_1 m_{11}, l_2 m_{12})]^2.$$

Такой член всегда появляется в тех случаях, когда начальное и конечное состояния совпадают. В табл. 16

Таблица 16

КОЭФФИЦИЕНТЫ $c^k(1m_1, 1m_2)$ для $k=0$ и $k=2$

$c^0(1m_1, 1m_2)$

$c^2(1m_1, 1m_2)$

$m_2 \backslash m_1$	1	0	-1	$m_2 \backslash m_1$	1	0	-1
1	1	0	0	1	$-1/5$	$-\sqrt{3}/5$	$-\sqrt{6}/5$
0	0	1	0	0	$\sqrt{3}/5$	$\sqrt{4}/5$	$\sqrt{3}/5$
-1	0	0	1	-1	$-\sqrt{6}/5$	$-\sqrt{3}/5$	$-1/5$

Таблица 17

ЭНЕРГИИ МУЛЬТИПЛЕТОВ ДЛЯ ДВУХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ p -ЭЛЕКТРОНОВ

m_{11}	m_{s1}	m_{12}	m_{s2}	Состояние	a^2	$\delta(m_{s1}, m_{s2}) b^2$	Энергия
1	+	1	-	1D	$1/25$	0	$1/25 F^2$
1	+	0	+	3P	$-2/25$	$3/25$	$-5/25 F^2$
1	+	0	-	$^1D + ^3P$	$-2/25$	0	$-4/25 F^2$
1	-	0	+				
1	+	-1	+	3P	$1/25$	$6/25$	$-5/25 F^2$
1	+	-1	-	$^1D + ^3P + ^1S$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/25 \\ 1/25 \\ 4/25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$	$6/25 F^2$
1	-	-1	+				
0	+	0	-				

приведены значения c^k для $k=0, k=2$. Из условий (6.50) явствует, что только эти два значения k дают отличный от нуля вклад при $l_1=l_2=1$.

В табл. 17 перечислены возможные мультиплеты и их энергии. Поскольку при $k=0$ всегда получается один и тот же член, F^0 , мы опустим его. Из табл. 17 видно, что с помощью правила сумм можно не только определить все уровни энергии, но и вычислить энергию 3P -состояния тремя независимыми способами, и все они согласуются друг с другом. Это происходит и во многих других случаях. Без вычисления радиальных интегралов (которые, конечно, должны быть положительны) табл. 17 и ей подобные дают расположение различных энергетических уровней, возникающих из данной конфигурации, и отношение энергетических расстояний между ними. Результаты для нескольких конфигураций приведены в табл. 18.

Таблица 18

СТРУКТУРА МУЛЬТИПЛЕТОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

p^2	d^2	p^3
${}^1D: + 1 F^{2'}$	${}^1S: 14 F^{2''} + 126 F^{4''}$	${}^2D: - 6 F^{2''}$
${}^3P: - 5 F^{2'}$	${}^3P: 7 F^{2''} - 84 F^{4''}$	${}^2P: 0$
${}^1S: + 10 F^{2'}$	${}^1D: - 3 F^{2''} + 36 F^{4''}$	${}^4S: - 15 F^{2''}$
	${}^3F: - 8 F^{2''} - 9 F^{4''}$	
	${}^1G: + 4 F^{2''} + 1 F^{4''}$	

$$F^{2'} = \frac{1}{25} F^2, \quad F^{2''} = \frac{1}{49} F_2^2, \quad F^{4''} = \frac{1}{441} F^4.$$

Средняя энергия

Во всем, что делалось выше, вклад в энергию мультиплета, не зависящий от m_l и m_s , т. е. вклад, одинаковый для всех мультиплетов данной конфигурации, отбрасывался. Теперь мы вычислим его. Как мы знаем,

полная энергия дается выражением

$$E = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i < j} [\langle ij | g | ij \rangle - \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \langle ij | g | ji \rangle], \quad (9.35)$$

где f — одноэлектронный оператор, а g — оператор взаимодействия между электронами, равный e^2/r_{12} . Среднее значение одноэлектронного оператора легко выразить через радиальные волновые функции

$$E_1 = \sum_{nl} N_{nl} \int_0^\infty \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \mathcal{R}_{nl} \left[-\frac{d^2 \mathcal{R}_{nl}}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \mathcal{R}_{nl} \right] - \frac{Ze^2}{r} \mathcal{R}_{nl}^2 \right\} dr. \quad (9.36)$$

Здесь N_{nl} — число электронов в nl -оболочке, как заполненной, так и незаполненной. Член, описывающий кинетическую энергию в (9.36), можно упростить (см. [3]).

Взаимодействие одного электрона с заполненной оболочкой рассматривалось в начале этой главы. Полагая $i' = i$, мы получаем из формулы (9.10)

$$\sum_j \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle = 2(2l+1) F^0(nl, n_l l_l). \quad (9.37)$$

Заполненные
оболочки nl

Далее, равенство (9.14) дает

$$\sum_j \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle = \sqrt{\frac{2l+1}{2l_l+1}} \sum_k c^k(l_0, l_l 0) G^k(nl, n_l l_l), \quad (9.38)$$

Заполненные
оболочки nl

где величины F^0 и G^k определены формулами (9.11) и (9.13). Тем самым мы вычислили всю энергию взаимодействия между электронами внутри заполненных оболочек, а также между электронами в незаполненных и заполненных оболочках.

Мы можем также формально применить равенства (9.37) и (9.38) для вычисления энергии взаимодействия

одного электрона в незаполненной оболочке ¹⁾ со всеми другими электронами той же оболочки. Посмотрим сначала, какова была бы эта энергия, если бы оболочка была заполнена. Мы имеем

$$\begin{aligned} & \sum_j \left[\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle \right] = \\ & \text{(Оболочка } n_i l_i) \\ & = (4l_i + 2) F^0 - \sum_{k=0}^{2l_i} c^k(l_i 0, l_i 0) F^k(n_i l_i, n_i l_i) = \\ & = (4l_i + 1) F^0 - \sum_{k=2}^{2l_i} c^k(l_i 0, l_i 0) F^k(n_i l_i, n_i l_i). \quad (9.39) \end{aligned}$$

Равенство во второй строчке (9.39) следует из того, что по определению (9.28) $G^k = F^k$, когда $nl = n_i l_i$. Последняя строчка в (9.39) получается, если учесть, что, согласно (9.26), $c^0(l_0, l_0) = 1$. Член с $i = j$ не дает вклада в сумму, стоящую в левой части (9.39). Соответственно это равенство можно рассматривать как среднюю энергию взаимодействия i -го электрона со всеми остальными $4l_i + 1$ электронами той же оболочки. Конечно, это выражение не зависит от m_i и m_{si} . Поэтому мы можем определить среднюю энергию W_{cp} взаимодействия одного электрона в данной оболочке с любым другим электроном как выражение (9.39), поделенное на $(4l_i + 1)$. Опуская индекс i , находим

$$W_{\text{cp}} = F^0 - \frac{1}{4l + 1} \sum_{k=2}^{2l} c^k(l_0, l_0) F^k(nl, nl). \quad (9.40)$$

Сумма, конечно, содержит только четные значения k .

Будем считать теперь, что в незаполненной оболочке nl находятся N электронов, и рассмотрим все возможные распределения этих электронов по $m_l m_s$ -состояниям, совместимым с принципом Паули. При усреднении по всем таким распределениям учтем, что вероятность заполнения любого $m_{li} m_{si}$ -состояния одна и та же.

¹⁾ Мы предполагаем, что имеется одна незаполненная оболочка.

Тогда энергия взаимодействия каждого действительно присутствующего электрона с любым другим электроном будет в *среднем* равна величине (9.40). Энергия взаимодействия N электронов, усредненная по всем распределениям, составит поэтому

$$\frac{1}{2} N(N-1) W_{\text{ср}} \quad (9.41)$$

$[\frac{1}{2}N(N-1)$ — число взаимодействующих электронных пар]. Таким образом, мы знаем сумму всех диагональных элементов энергии взаимодействия, $1/r_{12}$, в $m_l m_s$ -представлении. Эта сумма равна средней энергии взаимодействия (9.41), помноженной на число возможных состояний в $m_l m_s$ -представлении. Последнее в свою очередь равно числу возможных распределений N электронов по $(4l+2)$ состояниям, т. е. C_{4l+2}^N . Используем теперь правило сумм. Сумма диагональных элементов энергии взаимодействия в $m_l m_s$ -представлении равна сумме собственных значений энергии в LS -представлении. Поэтому взвешенное среднее этих собственных значений должно равняться величине (9.41):

$$\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) E(L,S) = C_{4l+2}^N \frac{1}{2} N(N-1) W_{\text{ср}}. \quad (9.42)$$

Здесь, разумеется,

$$\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) = C_{4l+2}^N \quad (9.43)$$

и $E(L, S)$ означает электростатическую энергию термина LS , которую мы уже вычислили в этой главе. Используя результаты табл. 17 или 18, легко можно убедиться в справедливости равенств (9.42) и (9.40).

Более того, мы можем теперь обобщить теорему Купмена (см. гл. 6) на случай незаполненных оболочек. Используя равенства (9.36)—(9.38), (9.40), (9.42) и уравнения Хартри—Фока, усредненные по углам [см. (6.27)], легко показать, что собственное значение энергии Хартри—Фока равно разности между средними энергиями атома и иона. При этом средние определены в смысле (9.42) и сделано приближение Купмена, т. е. собственные функции атома считаются такими же, как и собственные функции иона.

Сравнение с экспериментальными результатами

В монографиях [2] и [3] дается подробное сопоставление теории с опытом для ряда случаев. Типичные данные приводятся в табл. 19. Видно, что качественное согласие хорошее, но количественно оно далеко от совершенства. Чувствуется, что расхождение обусловлено тем, что S -состояние расположено ниже, чем предсказывает теория, вследствие взаимодействия с другими конфигурациями. Величина расщепления составляет примерно 0,1 *ридберг*, или 1 эв.

Таблица 19

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОТНОШЕНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАССТОЯНИЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОВ

f^2			f^3			f^4		
атом	кон- фигу- рация	$\frac{1S-1D}{1D-3P}$	атом	кон- фигу- рация	$\frac{2P-2D}{3D-4S}$	атом	кон- фигу- рация	$\frac{1S-1D}{1D-3P}$
Теория	np^2	1,50	Теория	np^3	0,667	Теория	np^4	1,50
C	$2p^2$	1,13	N	$2p^3$	0,500	O	$2p^4$	1,14
N^+	$2p^2$	1,14	O^+	$2p^3$	0,509	Te	$5p^4$	1,50
O^{2+}	$2p^2$	1,14	S^+	$3p^3$	0,651			
Si	$3p^2$	1,48	As	$4p^3$	0,715			
Ge	$4p^2$	1,50	Sb	$5p^3$	0,908			
Sn	$5p^2$	1,39	Bi	$6p^3$	1,121			

Другой способ сравнения теории с опытом состоит в том, чтобы найти эмпирический набор значений для радиальных интегралов и вычислить затем энергии всех уровней. Слэтер получил для F^2 значение 0,35 *ридберг* для C и 0,88 для O^{3+} . Увеличение Z и степени ионизации q приводят к увеличению F^2 . Этого можно было ожидать, так как величина F^k , по существу, представляет собой среднее от $1/r$, хотя и со сложными весовыми множителями. По мере увеличения Z или q расстояние r от электронов до ядра уменьшается. При интерпретации результатов для конфигурации d^2 в монографии [2] величине F^4/F^2 было приписано значение 0,75, а в книге [3] — 0,55—0,6. Было установлено, что состояние $3F$ обладает наинизшей энергией,

В результате многочисленных вычислений было выведено несколько правил:

1. Низшая энергия соответствует максимальному спину. Поскольку максимальный спин соответствует симметричной комбинации индивидуальных спиновых функций, пространственная функция будет антисимметричной; ей соответствует наибольшее кулоновское отталкивание (см. стр. 38).

2. Среди мультиплетов с максимальным спином низшая энергия соответствует наибольшему значению L . Большим значениям M_L соответствуют орбиты, близкие к экваториальной плоскости. Это позволяет электронам находиться в среднем далеко друг от друга, уменьшая тем самым их энергию взаимодействия.

Эти два правила известны под названием *правила Хунда*. Они были проверены и подтверждены исследованием многих спектров, включая спектры редкоземельных элементов, содержащих f -электроны. Эти правила применимы только к низшему энергетическому состоянию.

Отнюдь не верно, что все состояния с максимальным спином S обладают меньшей энергией, чем все состояния с ближайшим меньшим значением S . В конфигурации d^2 состояние 1D обычно расположено ниже, чем 3P , в конфигурации d^4 состояние 1I всегда ниже, чем наивысшее из двух 3F -состояний, а также ниже, чем 3D -состояние. Подобным же образом для значения S , меньшего, чем максимальное, состояние с наибольшим L не всегда является наинизшим. Так, в простом случае d^2 наинизшее синглетное состояние есть 1D , а не 1G . (Для оболочечной структуры ядра правило Хунда приводит к обратной картине, так как там действуют силы притяжения.)

Применяя это правило, мы можем найти низшее состояние для конфигурации p^n . В табл. 20 указаны низший мультиплет для конфигурации p^n , энергия взаимодействия между электронами в p^n -оболочке для этого мультиплета и разность энергий для n и $(n-1)$ электронов.

Помимо общего увеличения энергии взаимодействия (члены с F^0), обусловленного добавлением электронов,

Таблица 20

ЭНЕРГИИ МУЛЬТИПЛЕТОВ ДЛЯ КОНФИГУРАЦИИ p^n

n	Низший мультиплет	Энергия	Разность
1	2P	0	
2	3P	$F^0 - \frac{5}{25} F^2$	$F^0 - \frac{5}{25} F^2$
3	4S	$3 F^0 - \frac{15}{25} F^2$	$2 F^0 - \frac{10}{25} F^2$
4	3P	$6 F^0 - \frac{15}{25} F^2$	$3 F^0$
5	2P	$10 F^0 - \frac{20}{25} F^2$	$4 F^0 - \frac{5}{25} F^2$
6	1S	$15 F^0 - \frac{30}{25} F^2$	$5 F^0 - \frac{10}{25} F^2$

имеет место еще увеличение энергии связи (большой отрицательный вклад от F^2) при переходе от первого электрона ко второму и от второго к третьему. Затем имеется обрыв и повторение той же картины. Мы показали, таким образом, что наполовину заполненной p -оболочке (3 электрона) соответствует особенно высокий потенциал ионизации. То же самое можно показать и для заполненных наполовину d - и f -оболочек. Такое поведение наблюдалось для потенциала ионизации различных атомов (см. стр. 82).

Конфигурационное взаимодействие

Пренебрегая в гамильтониане всеми спиновыми эффектами, мы нашли, что операторы L и S коммутируют с гамильтонианом. Мы видели, что значения L и S можно квантовать независимо. Это называется связью Рассел — Саундерса, или LS -связью. Строго говоря, только величины L , S , M_L и M_S являются хорошими квантовыми

ми числами. Четность состояния определяется суммой индивидуальных значений l . Поэтому, хотя последние сами по себе и не являются хорошими квантовыми числами, четность или нечетность их сумм остается хорошим квантовым числом. Однако, поскольку разность между энергетическими уровнями, возникающими для различных конфигураций, вообще говоря, велика по сравнению с электростатической энергией взаимодействия, мы предположили, что уравнения Хартри — Фока дают в нулевом приближении волновые функции, пригодные для вычисления энергий взаимодействия. При более строгом подходе нужно было бы допустить возможность смещения конфигураций. Действительно, несколько конфигураций могут приводить к мультиплету с одними и теми же значениями LS . Учет этого обстоятельства составляет второе приближение, если нулевое приближение хартри — фоковское, а первое состоит в учете электростатического взаимодействия.

Мы приходим, таким образом, к построению субматрицы гамильтониана, связывающей различные конфигурации при данном значении LS . Пусть строки и столбцы соответствуют различным конфигурациям. Выше мы рассматривали только диагональные элементы этой матрицы, т. е. элементы между одной и той же конфигурацией. Рассмотрим теперь всю матрицу.

Если вклад дают только две конфигурации, то интересующая нас матрица имеет вид

$$\begin{pmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ab}^* & H_{bb} \end{pmatrix}. \quad (9.44)$$

Собственные значения энергии суть

$$\epsilon = \frac{1}{2}(H_{aa} + H_{bb}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(H_{bb} - H_{aa})^2 + |H_{ab}|^2}. \quad (9.45)$$

Величина квадратного корня больше, чем $(H_{bb} - H_{aa})/2$. Следовательно, элемент H_{ab} , выражающий степень смешения, будет «раздвигать» собственные значения дальше друг от друга. Синглетное S -состояние, например, понижается за счет его взаимодействия с более высокими синглетными S -состояниями.

ТЕОРИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ. МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

До сих пор мы пренебрегали магнитными эффектами в атомах, полагая, что энергия последних обусловлена только кулоновским электростатическим взаимодействием. Теперь мы будем иметь дело с орбитальными и спиновыми магнитными эффектами. Орбитальные магнитные эффекты легко описываются теорией, рассматриваемой в этой главе. Однако учет электронного спина можно произвести только *ad hoc*. Корректное рассмотрение требует привлечения теории Дирака и будет дано в гл. 18.

Взаимодействие с постоянным внешним магнитным полем

Согласно нерелятивистской квантовой механике (см., например, [1]), влияние произвольного внешнего магнитного поля с векторным потенциалом \mathbf{A} на поведение заряженной бесспиновой материальной точки учитывается добавлением к гамильтониану слагаемых

$$H_{\text{mag}} = \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} A^2. \quad (10.1)$$

Мы полагаем $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, $\varphi = 0$, что всегда возможно, если поле не имеет источников. Заряд частицы считается равным $+e$.

Соленоидальный векторный потенциал постоянного магнитного поля \mathcal{H} , как легко убедиться, можно взять в виде

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathcal{H} \times \mathbf{r}. \quad (10.2)$$

Тогда первый член в (10.1) есть

$$-\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \times \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \cdot \mathbf{l},$$

где l — орбитальный момент количества движения частицы. Равенство (10.1) при этом принимает вид

$$H_{\text{mag}} = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \cdot l + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathcal{H} \times \mathbf{r})^2. \quad (10.3)$$

Оценим величину членов в (10.3), используя атомные единицы. Тогда $r \approx 1$ и l (для электрона) порядка 1. Напряженность магнитного поля в измерениях эффекта Зеемана не превышает 30 кГс, или $1,8 \cdot 10^{-3}$ ат. ед. Тогда первый член составляет $\sim 0,65 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., т. е. $\sim 1,5$ см⁻¹, что легко поддается измерению. Если увеличить \mathcal{H} до 200 кГс, то второй член составит 0,0002 см⁻¹. Очевидно, им можно пренебречь, что мы и сделаем.

Теперь действие магнитного поля можно учесть, приписав частице магнитный момент

$$\mathbf{M}_l = g_m l, \quad (10.4a)$$

где

$$g_m = \frac{e}{2mc} \quad (10.4b)$$

есть гиромагнитное отношение. Направим координатную ось z вдоль вектора \mathcal{H} . Тогда вклад «магнитных» членов в гамильтониан примет вид $-g_m \mathcal{H} (\hbar/l) (\partial/\partial\varphi)$. Уравнение Шредингера будет

$$H^0 \Psi - g_m \mathcal{H} \frac{\hbar}{l} \frac{\partial}{\partial\varphi} \Psi = E \Psi. \quad (10.5)$$

Если потенциал, входящий в оператор H^0 , сферически симметричен, то мы вправе положить $\Psi = R_{nl} Y_{lm_l}$. Тогда

$$E = E^0 - m_l g_m \hbar \mathcal{H}, \quad (10.6a)$$

$$H^0 \Psi = E^0 \Psi, \quad (10.6b)$$

где m_l — магнитное квантовое число. Следовательно, взаимодействие с магнитным полем сдвигает энергию на величину $m_l g_m \hbar \mathcal{H}$ ($-l \leq m_l \leq l$) и снимает m_l -вырождение по энергии. Последний член в (10.6a), очевидно, представляет собой энергию магнитного момента (10.4a) в магнитном поле

$$E_{\text{mag}} = -\mathcal{H} \cdot \mathbf{M}_l, \quad (10.7a)$$

где величина M_l дается (10.4). Выражение (10.7а) можно рассматривать как определение магнитного момента. Оно справедливо, только если энергия E линейна по \mathcal{H} , в противном случае

$$M_l = - \frac{\partial E}{\partial \mathcal{H}}. \quad (10.76)$$

Если частица представляет собой электрон, то она обладает спином s . Экспериментально установлено, что ее спиновый магнитный момент [по-прежнему определяемый по энергии в магнитном поле, согласно формуле (10.7а)] составляет

$$M_s = 2g_m s \times (1,00116). \quad (10.8)$$

Соотношения (10.7а), (10.76) и (10.8) подтверждаются опытами Штерна и Герлаха, равно как и опытами по эффекту Зеемана. Существование спинового магнитного момента естественным образом вытекает из теории Дирака. Множитель 1,00116 представляет собой радиационную поправку. Она была обнаружена экспериментально и находит себе объяснение в теории поля.

Спин-орбитальное взаимодействие в атомах

Спин-орбитальное взаимодействие обусловлено взаимодействием магнитного момента электрона с магнитным полем, возникающим при его движении. Поскольку этот эффект является полностью релятивистским, можно ожидать, что только теория Дирака способна дать исчерпывающее его описание. Здесь будет дано только псевдодоказательство, приводящее, однако, к правильному результату.

Пусть один электрон движется со скоростью v относительно всей атомной конфигурации. Тогда в системе координат, в которой он покоится, ядро и все остальные электроны движутся со скоростью $-v$; так же движется и их эффективное поле \mathcal{E} . Связанное с движущимся электрическим полем магнитное поле, согласно релятивистским формулам преобразования, составляет в первом порядке по v/c

$$\mathcal{H} = \frac{1}{c} \mathcal{E} \times v = -\frac{1}{c} v \phi \times v. \quad (10.9)$$

(Имея в виду дальнейшее применение нерелятивистской теории Шредингера, мы удерживаем только члены первого порядка по v/c .) Если эффективный потенциал ϕ сферически симметричен, то, полагая $e\phi = V$, мы получаем после некоторых преобразований

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{mec} \frac{dV}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \times \mathbf{p} = -\frac{1}{mecr} \frac{dV}{dr} \mathbf{l}. \quad (10.10)$$

Собирая формулы (10.4), (10.7), (10.8) и (10.9), находим энергию взаимодействия

$$H_{so} = \frac{1}{m^2c^2r} \frac{dV}{dr} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (10.11)$$

[Радиационная поправка здесь опущена. Заметим, что в системе координат, в которой электрон покоится, он не обладает орбитальным магнитным моментом, поэтому в формуле (10.11) нет члена, пропорционального l^2 .] Равенство (10.11) справедливо и в системе координат, связанной с ядром, так как в первом порядке по v/c энергия одна и та же. Томас [24] и Френкель [25] показали, что если исходить из модели электрона как вращающегося волчка, то выражение (10.11) надо умножить на $1/2$. Поэтому правильный результат для энергии спин-орбитального взаимодействия дается формулой

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}. \quad (10.12)$$

Именно это выражение получается из теории Дирака. Для нескольких электронов оно принимает вид

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right)_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (10.13)$$

До тех пор пока спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с расстоянием между уровнями различных термов, т. е. по сравнению с электростатическим взаимодействием, энергию (10.13) можно рассматривать как возмущение. При этом можно вычислять ее диагональные элементы между состояниями $SLJM$, несмотря на то, что операторы \mathbf{S} и \mathbf{L} больше не коммутируют с гамильтонианом. Операторы \mathbf{J} и J_z , конечно, остаются интегралами движения. В соответствии со

сказанным энергетические уровни характеризуются числами L и S , а затем для данного набора LS происходит дальнейшее расщепление в соответствии с различными значениями полного момента J .

Вычислим интеграл

$$\int \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathcal{R}_{nl}^2 dr = \xi_{nl}. \quad (10.14)$$

Производная dV/dr равна $Z(r)e^2/r^2$, где $Z(r)e$ — заряд внутри сферы радиуса r , поэтому

$$\xi_{nl} = \left\langle \frac{Z(r)e^2}{r^3} \right\rangle > 0. \quad (10.15)$$

Соответственно равенство (10.13) переписывается в виде

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_l \xi_{n_l l_l} \mathbf{l}_l \cdot \mathbf{s}_l. \quad (10.16)$$

Если индекс l относится к электронам, находящимся в одной и той же оболочке, то величина $\xi_{n_l l_l}$ не зависит от l . Более того, для заполненных оболочек $\sum_l \mathbf{l}_l \cdot \mathbf{s}_l = 0$.

Поэтому надо рассматривать только электроны в незаполненных оболочках.

Теорема о матричных элементах

Наметим здесь доказательство одной теоремы об операторах, которая позволит нам вычислить правую часть (10.16) и которая вообще играет важную роль в квантовой теории атома. Рассмотрим произвольный оператор \mathbf{A} , удовлетворяющий следующим правилам перестановки:

$$\begin{aligned} [A_\alpha, J_\beta] &= [J_\alpha, A_\beta] = iA_\gamma, \\ [A_\alpha, J_\alpha] &= 0. \end{aligned} \quad (10.17)$$

Здесь α, β, γ — какая-нибудь циклическая перестановка x, y, z .

Существует много операторов, удовлетворяющих правилам перестановки (10.17). Для нас наиболее важен оператор полного момента \mathbf{J} . Его можно представить в

виде суммы взаимно коммутирующих слагаемых

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \dots + \mathbf{J}_n. \quad (10.18)$$

Любой из операторов \mathbf{J}_i можно подставить в качестве \mathbf{A} в формулы (10.17). Это следует из того, что компоненты \mathbf{J}_i удовлетворяют правилам перестановки

$$[J_{i\alpha}, J_{i\beta}] = iJ_{i\gamma}, \quad (10.19)$$

поскольку оператор \mathbf{J}_i есть момент количества движения, а $J_{i\alpha}$ коммутирует с $J_{k\beta}$ для $k \neq i$. В частности, мы воспользуемся рассматриваемой теоремой для операторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i , фигурирующих в равенстве (10.16). Мы знаем, что

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i. \quad (10.20)$$

Тогда любой из операторов \mathbf{l}_i можно выбрать в качестве \mathbf{A} в формуле (10.17), если отождествить \mathbf{L} с \mathbf{J} . (Аналогично можно поступить и с операторами \mathbf{s}_i и \mathbf{S} .)

С другой стороны, оператор \mathbf{A} в формуле (10.17) может быть и радиус-вектором электрона с орбитальным моментом \mathbf{J} . Далее, под \mathbf{J} можно понимать сумму орбитальных моментов всех электронов, или полный момент количества движения атома, а оператор \mathbf{A} при этом может быть либо радиус-вектором электрона, либо суммой радиус-векторов всех электронов, либо суммой их импульсов. В таком виде теорема применима и для вычисления вероятностей оптических переходов.

Возьмем матричные элементы равенства (10.17) между собственными функциями операторов J^2 и $J_z = M$. В частности, это могут быть и элементы, переводящие из состояния J в другое состояние с тем же значением J . Отметим при этом, что могут быть и другие квантовые числа λ (например, энергия), которые могут быть различны в начальном и конечном состояниях

$$\langle \lambda' J M' | [A_\alpha, J_\beta] | \lambda J M \rangle = i \langle \lambda' J M' | A_\gamma | \lambda J M \rangle. \quad (10.21)$$

Будем считать, что оператор \mathbf{J} коммутирует с любыми динамическими переменными, понимаемыми под λ (например, гамильтонианом), так что J_β имеет только матричные элементы, диагональные по λ . Более того,

допустим, что эти матричные элементы зависят только от J и M , а от λ не зависят. Тогда равенство (10.21) принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{M''} \langle \lambda' J M' | A_{\alpha} | \lambda J M'' \rangle \langle J M'' | J_{\beta} | J M \rangle - \\ - \sum_{M'''} \langle J M' | J_{\beta} | J M''' \rangle \langle \lambda' J M''' | A_{\alpha} | \lambda J M \rangle = \\ = i \langle \lambda' J M' | A_{\gamma} | \lambda J M \rangle. \end{aligned} \quad (10.22)$$

Пусть для начала $\beta = z$ и $A_{\alpha} = A_x + iA_y$. Тогда в суммы дают вклад только слагаемые с $M'' = M$ и $M''' = M'$ и, согласно (10.17), $A_{\gamma} = iA_z$, так что

$$\begin{aligned} \langle \lambda' J M' | A_x + iA_y | \lambda J M \rangle (M - M') = \\ = - \langle \lambda' J M' | A_x + iA_y | \lambda J M \rangle. \end{aligned} \quad (10.23)$$

Следовательно, $M' = M + 1$, как и можно было ожидать. Оставим, далее, тот же оператор A_{α} , но заменим J_z на $J_x + iJ_y$. Тогда равенства (10.17) дают

$$[A_x + iA_y, J_x + iJ_y] = A_z - A_z = 0.$$

В соотношении (10.22) при этом остаются только слагаемые с $M'' = M''' = M + 1$ и $M' = M + 2$, так что

$$\begin{aligned} \langle \lambda' J, M + 2 | A_x + iA_y | \lambda J, M + 1 \rangle \langle J, M + 1 | J_x + iJ_y | J M \rangle - \\ - \langle \lambda' J, M + 1 | A_x + iA_y | \lambda J, M \rangle \langle J, M + \\ + 2 | J_x + iJ_y | J, M + 1 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (10.24)$$

Это соотношение может быть выполнено для всех M , только если

$$\begin{aligned} \langle \lambda' J, M + 1 | A_x + iA_y | \lambda J M \rangle = \\ = K \langle \lambda' \lambda J \rangle \langle J, M + 1 | J_x + iJ_y | J M \rangle, \end{aligned} \quad (10.25)$$

где K — константа, не зависящая от M , но зависящая от начального и конечного состояний λ , λ' и J . Таким образом, мы свели матричные элементы оператора $A_x + iA_y$ к матричным элементам для $J_x + iJ_y$, которые нам известны.

Далее, возьмем вновь прежний оператор A_{α} , но положим $J_{\beta} = J_x - iJ_y$. Тогда равенства (10.17) дают

$$[A_x + iA_y, J_x - iJ_y] = 2A_z. \quad (10.26)$$

Пользуясь соотношением (10.25) и вспоминая, что равенство (10.26) остается в силе, если заменить \mathbf{A} на \mathbf{J} , находим

$$\langle \lambda' J M' | A_z | \lambda J M \rangle = K(\lambda \lambda' J) \langle J M' | J_z | J M \rangle. \quad (10.27)$$

Аналогичное рассуждение приводит к соответствующему соотношению и для $A_x - iA_y$. Итак, мы показали, что для любой компоненты α

$$\langle \lambda' J M' | A_\alpha | \lambda J M \rangle = K(\lambda \lambda' J) \langle J M' | J_\alpha | J M \rangle. \quad (10.28)$$

Другими словами, матричные компоненты вектора \mathbf{A} между функциями с одним и тем же значением J пропорциональны соответствующим матричным компонентам вектора \mathbf{J} . Это и есть теорема, которую мы хотели доказать. Конечно, она справедлива и для диагональных элементов.

Из формулы (10.28) вытекает простое следствие:

$$\begin{aligned} \langle \lambda' J M' | \mathbf{A} \cdot \mathbf{J} | \lambda J M \rangle &= K(\lambda \lambda' J) \langle J M' | J_{\text{оп}}^2 | J M \rangle = \\ &= \delta(M, M') K(\lambda \lambda' J) J(J+1). \end{aligned} \quad (10.29)$$

Таким образом, скалярное произведение $\mathbf{A} \cdot \mathbf{J}$ диагонально по M . Часто бывает легче вычислить $\mathbf{A} \cdot \mathbf{J}$, чем какую-либо компоненту \mathbf{A} , и это используется для определения константы $K(\lambda \lambda' J)$.

Дираком была доказана более общая теорема, позволяющая вычислять матричные элементы вектора типа \mathbf{A} [т. е. удовлетворяющего условиям (10.17)] между функциями с различными значениями J . Довольно сложные алгебраические выкладки (см. [2, 3]) приводят к следующему результату:

$$[J^2, [J^2, \mathbf{A}]] = 2(J^2 \mathbf{A} + \mathbf{A} J^2) - 4(\mathbf{A} \cdot \mathbf{J}) J. \quad (10.30)$$

Взяв матричные элементы этого равенства между функциями, принадлежащими одному и тому же значению J , можно вновь получить теорему (10.28). Для матричных элементов (10.30) между функциями $JM, J'M'$ при $J \neq J'$ последний член справа равен нулю, так как оператор \mathbf{J} не имеет матричных элементов, связывающих функции с различными J .

Простая выкладка дает

$$[(J + J' + 1)^2 - 1][(J - J')^2 - 1] \langle \lambda' J' M' | \mathbf{A} | \lambda J M \rangle = 0. \quad (10.31)$$

Следовательно, матричные элементы оператора \mathbf{A} отличны от нуля только при $J' = J$, $J \pm 1$. Поскольку A_z коммутирует с J_z , матричные элементы A_z отличны от нуля только при $M = M'$. Значения матричных элементов \mathbf{A} приводятся в монографии [2]. Мы используем их в гл. 14.

Если $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, то мы видим, что для каждого из операторов \mathbf{L} и \mathbf{S} удовлетворяется требование (10.17) и, следовательно, равенство (10.22). В этом случае соотношения (10.28) и (10.29) дают результат старой векторной модели, состоящий в том, что среднее по времени от оператора \mathbf{L} (или \mathbf{S}) можно заменить его компонентой в направлении полного момента \mathbf{J} , равной $[(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) \mathbf{J}] / J^2$. Перпендикулярная компонента исчезает из среднего по времени благодаря прецессии вектора \mathbf{L} (или \mathbf{S}) вокруг \mathbf{J} .

Расчет спин-орбитального взаимодействия

Возвращаясь теперь к выражению (10.16) и отождествляя \mathbf{J} с $\mathbf{L}(\mathbf{S})$, а \mathbf{A} с $I_i(s_i)$, где $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ ($\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$), мы видим, что оператор $I_i(s_i)$ удовлетворяет условиям (10.17). Следовательно, для матричных элементов $I_i(s_i)$, диагональных по L , S , мы имеем, согласно теореме (10.28),

$$I_i = \alpha(i) \mathbf{L} \quad s_i = \beta(i) \mathbf{S}, \quad (10.32)$$

где $\alpha(i)$, $\beta(i)$ — некоторые константы, зависящие от мультиплета L , S . Тогда равенство (10.16) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \langle \lambda L S M_L M_S' | H_{so} | \lambda L S M_L M_S \rangle = \\ & = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\sum_i \xi_{n_i l_i} \alpha(i) \beta(i) \right) \langle L S M_L M_S' | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | L S M_L M_S \rangle. \end{aligned} \quad (10.33)$$

Последний множитель здесь можно диагонализировать, переходя от $M_L M_S$ -представления к $J M$ -представлению и

используя соотношение

$$2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (J^2 - L^2 - S^2)_{\text{op}}. \quad (10.34)$$

Операторы L_{op}^2 и S_{op}^2 остаются еще диагональными, но $L_z = \hbar M_L$ и $S_z = \hbar M_S$ уже нет. Допустим, далее, что не заполнена только одна nl -оболочка. Тогда

$$H_{\text{so}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \xi_{nl} \gamma_{LS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (10.35)$$

где

$$\gamma_{LS} = \sum_i \alpha(i) \beta(i) \quad (10.36)$$

— численный коэффициент, который можно найти, зная волновую функцию $LSM_L M_S$ -состояния в $m_{li} m_{si}$ -представлении.

Поскольку вся зависимость энергии спин-орбитального взаимодействия H_{so} от полного момента J обусловлена членом в скобках, мы можем составить разность

$$H_{\text{so}}(J) - H_{\text{so}}(J-1) = \left(\frac{1}{2} \frac{\hbar}{mc} \right)^2 \xi_{nl} \gamma_{LS} 2J. \quad (10.37)$$

Это правило интервалов Ланде; оно утверждает, что энергетический промежуток между состояниями с соседними J и одинаковыми LS пропорционален большему из значений J .

Рассмотрим систему k электронов в nl -оболочке, считая $k \leq 2l+1$. Пусть значение S максимально (т. е. все $m_{si} = 1/2$), а L произвольно. Диагональные элементы оператора (10.16) возникают только от s_{kz} , поскольку s_{kx} и s_{ky} не имеют диагональных элементов. Следовательно, выражение (10.16) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} H_{\text{so}} &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{nl} \sum_k m_{lk} m_{sk} = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{nl} \sum_k m_{lk} = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{nl} M_L. \end{aligned} \quad (10.38)$$

Далее, диагональные элементы оператора $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ оказываются равными $\hbar^2 M_L M_S = \hbar^2 M_L S$. Мы имеем

$$\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{nl} M_L = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{nl} \gamma_{LS} M_L S,$$

или

$$\gamma_{LS} = \frac{1}{2S} \text{ (максимальный спин)}. \quad (10.39)$$

Считая величину ξ_{nl} известной, мы можем вычислить энергию H_{so} по формуле (10.35). Для низших мультиплетов можно, как и для электростатического взаимодействия, использовать правило сумм и производить расчет в $l_k m_{l_k} m_{s_k}$ -представлении.

Для оболочек, заполненных более чем наполовину, полезно следующее рассуждение. Мы можем написать

$$\begin{aligned} \sum_k \mathbf{l}_k \cdot \mathbf{s}_k &= \left(\sum_{\text{Вся оболочка}} - \sum_{\text{Пустые состояния}} \right) \mathbf{l}_k \cdot \mathbf{s}_k = \\ &= - \sum_{\text{Пустые состояния}} \mathbf{l}_k \cdot \mathbf{s}_k. \end{aligned} \quad (10.40)$$

Следовательно, энергия спин-орбитального взаимодействия для конфигурации из $(4l+2-k)$ электронов равна энергии спин-орбитального взаимодействия для конфигурации из k электронов, взятой с обратным знаком. В частности, для оболочек, заполненных более чем наполовину,

$$\gamma_{LS} = -\frac{1}{2S} \text{ (максимальный спин)}. \quad (10.41)$$

Если $\gamma_{LS} > 0$, то наибольшим энергиям соответствует наибольшее значение J , при $\gamma_{LS} < 0$ справедливо обратное. Первый случай носит название *регулярного мультиплета*, второй — *обращенного мультиплета*. Если в оболочке меньше $2l+1$ электронов, то большинство мультиплетов регулярны, однако существуют и некоторые исключения. Например, в состоянии 2F , возникающем из конфигурации d^3 , $\gamma_{LS} = -1/6$. Для оболочек, заполненных более чем наполовину, большинство (но не все) мультиплетов обращенные. Для регулярных мультиплетов, т. е.

для оболочек, заполненных меньше чем наполовину, и только для них существует следующее правило. Чтобы получить наименьшую энергию, надо взять максимальное значение S , затем максимальное значение L и, наконец, наименьшее значение J .

Для оболочек, заполненных точно наполовину, спин-орбитальное взаимодействие в первом порядке теории возмущений отсутствует, поскольку такую оболочку можно рассматривать с двух точек зрения: для $(2l+1)$ электронов или для $(2l+1)$ дырок. Энергии в этих двух случаях должны быть, согласно формуле (10.40), равны по величине и противоположны по знаку, т. е. должны обращаться в нуль. Состоянию высшей мультиплетности в наполовину заполненной оболочке отвечает орбитальный момент $L=0$, так что спин-орбитальное расщепление отсутствует. Чтобы вычислить энергию спин-орбитального взаимодействия для других мультиплетов наполовину заполненных оболочек, нужно использовать второй порядок теории возмущений.

Как видно из выражения (10.37), энергия H_{so} имеет порядок $10^{-4} \xi_{nl} \gamma_{LS}$. Для $3d$ -электронов группы железа величина $(\hbar/2mc)^2 \xi_{nl}$ оказалась в интервале $50—1000 \text{ см}^{-1}$, причем ее значение возрастает по мере заполнения оболочки. Вспомним, что конфигурационные энергии обычно были порядка 10^5 см^{-1} , а энергия электростатического взаимодействия — порядка 10^4 см^{-1} . Спин-орбитальный член, как мы сейчас видим, имеет порядок 10^2 см^{-1} , а внешнее магнитное поле дает эффект порядка 1 см^{-1} . Следовательно, наши предположения о квантовых числах обычно правильны.

Может случиться, однако, что спин-орбитальное взаимодействие гораздо больше электростатического. Это бывает в рентгеновских спектрах. (Сравнительно редкое в атомной теории, такое явление совершенно в порядке вещей в теории ядра.) Тогда каждый электрон характеризуется набором квантовых чисел $nljm$, а не nlm, m_s . При этом прежде всего конфигурация $(nl)^k$ распадается на подконфигурации, характеризуемые числом k_1 — числом электронов с полным моментом $j=l+1/2$. Это можно записать как $(nl, l+1/2)^{k_1} (nl, l-1/2)^{k-k_1}$. Затем электростатическое взаимодействие расщепляет каждую

подконфигурацию на состояния с различным полным моментом J , причем

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (10.42)$$

Этот случай называется jj -связью. Вычисление электростатической энергии здесь более сложно, чем для LS -связи. Соответствующий расчет можно найти в монографии [2]. Там же рассмотрен также случай промежуточной связи, когда спин-орбитальное и электростатическое взаимодействие — величины одного порядка. В любом случае L и S перестают быть хорошими квантовыми числами, а J остается хорошим квантовым числом.

Эффект Зеемана

Энергия взаимодействия электрона с однородным магнитным полем \mathcal{H} , направленным по оси z , дается формулой

$$H_z = -\frac{e\mathcal{H}}{2mc}(L_z + 2S_z). \quad (10.43)$$

Полный гамильтониан коммутирует с оператором J_z , но не коммутирует с J^2 . Поскольку теперь в пространстве имеется выделенное направление, гамильтониан не инвариантен относительно вращений. Величина $e\hbar/2mc$ называется магнетоном Бора μ_0 . Она равна $9 \cdot 10^{-21}$ ед. CGS. Когда поле достаточно слабое и его влияние мало, энергию (10.43) можно рассматривать как возмущение в схеме $SLJM$. Тогда мы должны вычислить диагональные элементы $\langle JM | L_z + 2S_z | JM \rangle$. Записывая это выражение в виде $\langle JM | J_z + S_z | JM \rangle$ и используя соотношения (10.28) и (10.29), находим

$$S_z = KJ_z, \quad (10.44)$$

где

$$K = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (10.45)$$

Следовательно,

$$H_z = -\frac{e}{2mc} \mathcal{H} \langle JM | J_z | JM \rangle (1 + K) = -\mu_0 M \mathcal{H} g, \quad (10.46)$$

где g — множитель Ланде, равный

$$g = 1 + K = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (10.47)$$

Имеем

$$g = \frac{3}{2} + \frac{(S-L)(S+L+1)}{2J(J+1)}, \quad (10.48)$$

откуда следуют соотношения

$$\begin{aligned} L=0, J=S: & \quad g=2; \\ J=L+S: & \quad g=1 + \frac{S}{J}; \\ J=L-S: & \quad g=1 - \frac{S}{J+1}; \\ J=S-L: & \quad g=1 + \frac{S+1}{J+1}. \end{aligned} \quad (10.49)$$

Для одноэлектронных спектров

$$\begin{aligned} J=L + \frac{1}{2}: & \quad g=1 + \frac{1}{2L+1}; \\ J=L - \frac{1}{2}: & \quad g=1 - \frac{1}{2L+1}. \end{aligned} \quad (10.50)$$

Величина расщепления спектральных линий дается формулой

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 - \mathcal{H}\mu_0 [g_i M_i - g_f M_f], \quad (10.51)$$

где $\hbar\omega_0$ — энергия в отсутствие магнитного поля, а индексы i и f соответственно относятся к начальному и конечному состояниям.

Эффект Пашена — Бака

В достаточно сильном магнитном поле зеемановский член в гамильтониане может доминировать над спин-орбитальным. Это известно как эффект Пашена — Бака. В этом случае все магнитное взаимодействие $H_{so} + H_z$ можно рассматривать в схеме LM_LSM_S как возмущение. Диагональные матричные элементы принимают вид

$$H_{\text{mag}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \xi_{nl} \gamma_{LS} M_L M_S - \mu_0 \mathcal{H} (M_L + 2M_S). \quad (10.52)$$

В первом порядке значение M_S не может измениться при переходе, а M_L может измениться только на ± 1 (или не измениться вообще). Величина расщепления спектральной линии дается формулой

$$E_i - E_f = \hbar\omega_0 - \mu_0 \mathcal{H} (M_{L_i} - M_{L_f}) + \frac{M_S}{2} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \times \\ \times (\xi_{nl_i} \gamma_{LS_i} M_{L_i} - \xi_{nl_f} \gamma_{LS_f} M_{L_f}), \quad (10.53)$$

где $\hbar\omega_0$ — изменение энергии в отсутствие магнитных эффектов. По предположению, основное расщепление обусловлено членом с \mathcal{H} , и он дает просто триплет Лоренца $M_{L_i} - M_{L_f} = +1, 0$ и -1 . Последнее слагаемое в (10.53) описывает эффект спин-орбитального взаимодействия. При $\Delta M_L = 0$ мы получаем

$$\Delta E = \hbar\omega_0 + \frac{M_S}{2} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \xi_{nl} M_L (\gamma_{LS_i} - \gamma_{LS_f}). \quad (10.54)$$

Этот член дает расщепление на $(2L+1)(2S+1)$ компонент. Если значение L известно, то простой подсчет компонент определяет спин S . Ядерный спин Bi^{209} был определен именно таким способом и оказался равным $9/2$.

Для магнитных полей промежуточной величины взаимодействие с внешним полем и спин-орбитальное взаимодействие становятся сравнимыми. В этом случае секулярное уравнение для энергии надо решать точно. Квантовое число M продолжает оставаться хорошим, M_L , M_S и J — уже нет. При $S=1/2$ (атомы щелочных металлов) существуют два значения $M_S: 1/2$ и $-1/2$ для каждого значения M , кроме $M = \pm(L+1/2)$. При $M=L+1/2$ должно быть $M_S=1/2$, и выражение (10.52) является точным для полей любой величины. Для других значений M наименьшее значение энергии в предельном случае сильного поля (10.52) отвечает числам $M_S=1/2$, $M_L=M-1/2$. В пределе слабого поля для регулярного дублета наименьшей энергией обладает уровень с $J=L-1/2$. Следовательно, состояние $J=L-1/2$, M в слабом поле переходит в состояние $M_S=1/2$, M в сильном поле, а $J=L+1/2$, M — в состояние $M_S=-1/2$, M . Этот переход можно детально проследить, решая задачу на собственные значения для промежуточных полей [1].

Квадратичный эффект Зеемана

Для очень сильных магнитных полей и больших значений n (соответствующих большим $\langle r^2 \rangle$) квадратичный член в формуле (10.3) может стать существенным. Поскольку величина спин-орбитального взаимодействия характеризуется для больших n числами $\xi_{nl} \sim \langle 1/r^3 \rangle \sim 1/r^3$, им можно пренебречь. В этом случае спин электрона становится интегралом движения и может далее не учитываться. В таком приближении полное магнитное взаимодействие дается формулой

$$-\frac{e}{2mc} \mathcal{H} l_z + \frac{e^2}{8mc^2} \mathcal{H}^2 r^2 \sin^2 \theta, \quad (10.55)$$

где θ — угол между радиус-вектором и осью z . Мы видели, что эффект первого члена состоит в смещении энергии на величину $m_l g_m \hbar \mathcal{H}$. Таким образом, задача о квадратичном эффекте Зеемана (для одного электрона) сводится к вычислению влияния возмущения $(e^2/8mc^2) \mathcal{H}^2 r^2 \sin^2 \theta$. (Для многих электронов энергия возмущения равна $(e^2/8mc^2) \mathcal{H}^2 \sum_i r_i^2 \sin^2 \theta_i$.) Методы которыми это можно сделать, рассмотрены в книге [1]. Мы здесь не будем этим заниматься.

Диамагнетизм атомов можно объяснить с помощью квадратичного эффекта Зеемана. В частности, для инертных газов L_z и S_z равны нулю и наши приближения становятся точными. Единственным магнитным эффектом оказывается квадратичный эффект Зеемана, так как в этом случае нет даже сдвига уровней, пропорционального магнитному квантовому числу. Для гелия, например,

$$\Delta E = \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8mc^2} \langle r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 \rangle. \quad (10.56)$$

Используя волновые функции Хартри (симметричные относительно r_1 и r_2 и сферически симметричные), мы получаем

$$\Delta E = 1,05 \cdot 10^{-5} \mathcal{H}^2 \text{ ат. ед.} \quad (10.57)$$

Магнитная восприимчивость χ , рассчитанная на 1 моль, определяется равенством

$$N_0 \Delta E = -\frac{1}{2} \chi \mathcal{H}^2, \quad (10.58)$$

где N_0 — число Авогадро. Подставляя сюда выражение (10.57), находим $\chi = -1,87 \cdot 10^{-6}$. Измеренное значение магнитной восприимчивости для гелия составляет $\chi = -1,88 \cdot 10^{-6}$. Совпадение превосходное.

Для более тяжелых инертных газов волновые функции, которыми мы пользуемся, не столь хороши, так что для них теорию нельзя проверить с такой точностью. Член, пропорциональный \mathcal{H}^2 , отвечает и за диамагнетизм двухатомных молекул. Для атомов с полным моментом $J \neq 0$ он дает диамагнитный вклад в восприимчивость χ , который вычитается из основного парамагнитного члена.

Эффект Штарка

Если атом помещен во внешнее электрическое поле, то к гамильтониану добавляется член

$$H_F = -eFz = -eF \sum_k z_k, \quad (10.59)$$

где F — напряженность внешнего поля. Мы будем считать ее постоянной и направленной по оси z (заряд электрона выберем равным $+e$). Поскольку оператор, определяемый равенством (10.59), нечетный, диагональные элементы его исчезают, так как все собственные функции характеризуются определенной четностью. Поэтому результат первого порядка теории возмущений всегда равен нулю. Исключение составляют только возбужденные состояния водорода. Благодаря случайному l -вырождению, здесь можно выбрать такие линейные комбинации волновых функций nl , которые больше не обладают определенной четностью и дают для эффекта Штарка отличный от нуля результат [1].

В общем случае, однако, надо рассматривать второй порядок теории возмущений. Сдвиг энергии ΔE_a при

этом дается формулой

$$\Delta E_a = \sum'_b \frac{|H_F^{ab}|^2}{E_a - E_b} = e^2 F^2 \sum'_b \frac{|z_{ab}|^2}{E_a - E_b}, \quad (10.60)$$

где штрих у знака суммы указывает, что состояние $b = a$ в сумме опускается. Этот эффект называется квадратичным эффектом Штарка. Для атома, содержащего много электронов, результаты зависят от типа связи орбитального и спинового моментов. Тем не менее некоторые общие выводы относительно выражения (10.60) можно сделать.

Равенство (10.60) справедливо лишь при выполнении обычного условия малости сдвига энергии по сравнению с расстоянием между невозмущенными уровнями. Матричный элемент z_{ab} будет отличен от нуля только для функций с противоположной четностью. Поскольку z есть z -компонента оператора смещения \mathbf{R} , удовлетворяющего условиям (10.17), справедлива теорема (10.31) и z будет иметь отличные от нуля элементы только для $J_b = J_a$, $J_a \pm 1$ и $M_a = M_b$. В случае LS -связи L есть хорошее квантовое число. Тогда теорема (10.31) справедлива также и для L и должны выполняться равенства $L_b = L_a$, $L_a \pm 1$. В этом случае, конечно, $S_b = S_a$, так как z не зависит от S .

Посмотрим теперь, что получится, если описывать состояние квантовыми числами αJM , где под α понимается такая совокупность квантовых чисел, что αJM представляет собой полный набор коммутирующих динамических переменных. Здесь элемент z_{ab} отличен от нуля только в следующих трех случаях:

$$\begin{aligned} \langle \alpha JM | z | \alpha' J - 1 M \rangle &= A(J, \alpha, \alpha') \sqrt{J^2 - M^2}, \\ \langle \alpha JM | z | \alpha' JM \rangle &= B(J, \alpha, \alpha') M, \\ \langle \alpha JM | z | \alpha' J + 1 M \rangle &= C(J, \alpha, \alpha') \sqrt{(J+1)^2 - M^2}, \end{aligned} \quad (10.61)$$

где A , B , C — некоторые функции J , α и α' . Значение диагонального по J элемента получается из соотношения (10.27), а недиагональных элементов — из формул,

приведенных в книге [2]. Равенство (10.60) принимает теперь вид

$$\begin{aligned} \Delta E_a = e^2 F^2 & \left[\left(\sum'_{a'} \frac{|A(J\alpha\alpha')|^2}{E_{aJ} - E_{a'J-1}} \right) (J^2 - M^2) + \right. \\ & + \left(\sum'_{a'} \frac{|B(J\alpha\alpha')|^2}{E_{aJ} - E_{a'J}} \right) (M^2) + \\ & \left. + \left(\sum'_{a'} \frac{|C(J\alpha\alpha')|^2}{E_{aJ} - E_{a'J+1}} \right) ((J+1)^2 - M^2) \right] = \\ & = F^2 (R - TM^2). \end{aligned} \quad (10.62)$$

Таким образом, квадратичный эффект Штарка не зависит от знака M . Это происходит потому, что электрическое поле действует на плотность вероятности распределения заряда, которая от знака M не зависит.

Эффект Штарка в основном состоянии всегда отрицателен. Это есть общее свойство любого возмущения второго порядка в случае низшего состояния.

Для достаточно возбужденных состояний любая атомная конфигурация становится водородоподобной. Тогда $z \sim n^2$, а дробь $1/(E_a - E_b)$, конечно, пропорциональна n^3 (см. стр. 45). Следовательно, $\Delta E \sim n^7$, и теория возмущений становится неприменимой. Как можно показать, для очень больших n эффект Штарка оказывается линейным по F .

В случае чрезвычайно больших электрических полей эффект Штарка может привести к ионизации атома. Рассматривая потенциальную энергию одного электрона $-(Ze^2/r) - eFz$, мы видим, что центр атома — не единственное место, где потенциал имеет относительный минимум. В направлении отрицательных z , т. е. в направлении к аноду, слагаемое $-eFz$ будет постепенно снижать потенциал до значений, даже меньших, чем в атоме. Согласно хорошо известному результату квантовой механики, при наличии двух потенциальных ям электрон всегда может перейти из одной ямы (атома) в другую (анод) посредством туннельного эффекта. Пройдя сквозь потенциальный барьер, электрон будет ускоряться в направлении к аноду, а атом останется ионизованным.

МОЛЕКУЛЫ

Квантовомеханическая задача о молекуле сложнее, чем об атоме. Электроны движутся теперь в поле, которое уже нельзя считать сферически симметричным: существуют два или более ядер — источников поля. Есть однако, одна особенность, которая позволяет упростить задачу, отделив вычисление энергии электронов от энергии, связанной с движением ядер. Это — большая величина отношения ядерной и электронной масс. (Соответствующая аппроксимация называется приближением Борна — Оппенгеймера [26].) Как мы увидим, отсюда следует, что кинетическая энергия ядер E_n гораздо меньше кинетической энергии электронов E_e . Поскольку период движения имеет порядок постоянной Планка \hbar , деленной на энергию, ядерные периоды гораздо больше электронных. Следовательно, можно ожидать, что при рассмотрении движения электронов ядра в хорошем приближении можно считать фиксированными. Движение ядер рассчитывается в предположении, что его можно разделить на трансляции, колебания и вращения ядер.

Если R — линейный размер молекулы, то

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{mR^2} \sim \text{нескольких эв}, \quad (11.1)$$

где m — масса электрона. Это следует из принципа неопределенности, согласно которому для локализации электрона на расстоянии R требуется импульс $\sim \hbar/R$.

Движение, связанное с перемещением системы как целого, такое же, как и для свободной частицы. Поскольку это движение не имеет неклассических особенностей, далее мы его рассматривать не будем.

Энергия колебаний E_v для достаточно низких мод составляет $\hbar (K_0/M)^{1/2} (v + 1/2)$, где M — масса молекулы,

K_0 — соответствующая упругая постоянная, а ν — колебательное квантовое число.

Величину K_0 можно оценить, замечая, что если амплитуда нормального колебания порядка R , то молекула диссоциирует. Тогда, согласно определению упругой постоянной, энергия колебаний составит примерно $K_0 R^2$. С другой стороны, энергия диссоциации должна быть порядка E_e , следовательно, $K_0 R^2 \sim E_e$. Таким образом, разность энергий между двумя соседними колебательными уровнями составит примерно

$$E_\nu \sim h \left(\frac{E_e}{MR^2} \right)^{1/2} \sim \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} E_e \sim 0,1 \text{ эв.} \quad (11.2)$$

Отношение массы m/M обычно порядка 10^{-3} — 10^{-4} .

Вращательная энергия определяется моментом инерции молекулы $\sim MR^2$:

$$E_r \sim \frac{\hbar^2}{MR^2} \sim \frac{m}{M} E_e \sim 0,001 \text{ эв.} \quad (11.3)$$

Мы видим, что разные энергии действительно согласуются со сделанным ранее утверждением.

Не зависящее от времени уравнение Шредингера для молекулы имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \right. \\ \left. + V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) - E \right] \times \\ \times \Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = 0, \quad (11.4)$$

где прописные и строчные буквы R_j , M_j и r_i , m_i означают координаты и массы соответственно ядер и электронов. Кинетическая энергия движения ядер имеет порядок m/M и в соответствии с приближением Борна — Оппенгеймера ею можно пренебречь. Тогда в остающемся уравнении волновая функция Ψ зависит от всех координат \mathbf{R}_j (которые фиксированы) только параметрически. Поэтому ее можно аппроксимировать выражением

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = u_{R_j}(\mathbf{r}_i) \omega(\mathbf{R}_j). \quad (11.5)$$

Функции u удовлетворяют уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{R}_j, \mathbf{r}_i) \right] u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) = U(\mathbf{R}_j) u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i). \quad (11.6)$$

(Символы \mathbf{R}_j , \mathbf{r}_i сокращенно обозначают полные наборы координатных векторов $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ и $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$.) Таким образом, каждой конфигурации ядер, обозначаемой символом \mathbf{R}_j , отвечает распределение электронов $|u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)|^2$ с энергией $U(\mathbf{R}_j)$. Подставляя (11.5) в (11.4) и используя (11.6), после некоторых алгебраических преобразований получаем

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + U(\mathbf{R}_j) - E \right] \psi(\mathbf{R}_j) = \\ = \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} [\psi(\mathbf{R}_j) \nabla_j^2 u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) + \\ + 2(\nabla_j \psi(\mathbf{R}_j)) \cdot (\nabla_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i))]. \quad (11.7) \end{aligned}$$

Пусть функция $u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)$ вещественна. Помножим обе части равенства (11.7) на $u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)$ и проинтегрируем по $d\tau_i$. При этом левая часть будет содержать множитель $\int u_{\mathbf{R}_j}^2(\mathbf{r}_i) d\tau_i = 1$, второй член в правой части пропорционален выражению

$$\nabla_j \psi(\mathbf{R}_j) \cdot \nabla_j \int u_{\mathbf{R}_j}^2(\mathbf{r}_i) d\tau_i = \nabla_j \psi(\mathbf{R}_j) \cdot \nabla_j (1) = 0.$$

Первый член в правой части содержит интеграл

$$\begin{aligned} \int u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) \nabla_j^2 u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i) d\tau_i = \\ = \frac{1}{2} \nabla_j^2 \int u_{\mathbf{R}_j}^2(\mathbf{r}_i) d\tau_i - \int (\nabla_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i))^2 d\tau_i = \\ = - \int [\nabla_j u_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}_i)]^2 d\tau_i. \end{aligned}$$

Следовательно, равенство (11.7) можно переписать в виде

$$\left[- \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + U(\mathbf{R}_j) + W(\mathbf{R}_j) \right] \psi(\mathbf{R}_j) = E \psi(\mathbf{R}_j), \quad (11.8)$$

где

$$W(\mathbf{R}_j) = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \int (\nabla_j u_{R_j}(\mathbf{r}_i))^2 d\tau_i. \quad (11.9)$$

Выражение, определяемое равенством (11.9), можно вычислить. Оно дает малую поправку к потенциальной энергии молекулы $U(\mathbf{R}_j)$. Более существенной является аппроксимация, которую мы сделали, рассматривая только проекцию равенства (11.7) на $u_{R_j}(\mathbf{r}_i)$. При точном решении уравнение (11.7) должно было бы удовлетворяться для всех R_j и r_i . Однако Борном и Оппенгеймером было показано, что вследствие малости амплитуд ядерного движения по сравнению с равновесными межъядерными расстояниями, возникающими при этом поправочными членами можно пренебрегать до тех пор, пока не возбуждены высокие колебательные и вращательные моды.

Молекула водорода

В качестве примера дадим приближенный расчет молекулы водорода. В «электронное» уравнение здесь входит только одна ядерная координата — расстояние между ядрами R . Гамильтониан, фигурирующий в уравнении (11.6), в данном случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} \right). \quad (11.10)$$

Индексы A, B относятся к двум ядрам, 1, 2 — к двум электронам. Воспользуемся несимметричной теорией воз-

мущений, развитой в гл. 4. Имеем

$$\begin{aligned}
 H_a^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2B}} \right), \\
 \lambda H_a^1 &= e^2 \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{R} \right], \\
 U_a^0 &= u_A(r_{1A}) u_B(r_{2B}), \\
 H_b^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} \right], \quad (11.11) \\
 \lambda H_b^1 &= e^2 \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{R} \right], \\
 U_b^0 &= u_A(r_{1B}) u_B(r_{2A}), \\
 E^0 &= -\frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{1}{n_A^2} + \frac{1}{n_B^2} \right].
 \end{aligned}$$

Тогда, согласно (4.19) и в силу симметрии,

$$\begin{aligned}
 E^1(R) &= \frac{1}{2} \int (U_a^0 \pm U_b^0)^* (H_a^1 U_a^0 \pm H_b^1 U_b^0) d\tau = \\
 &= \int (U_a^0 \pm U_b^0) H_a^1 U_a^0 d\tau, \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

а

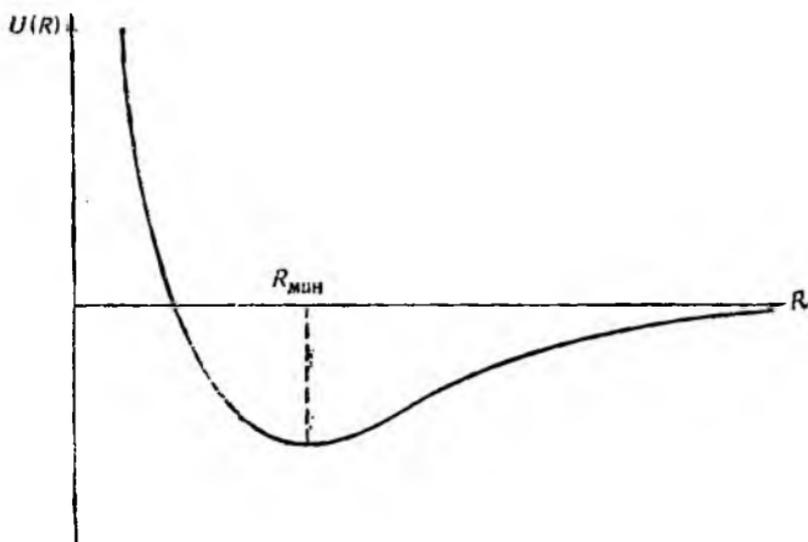
$$U(R) = E^0 + E^1(R). \quad (11.12)$$

Обменный член оказывается отрицательным, поэтому энергия меньше для комбинации $U_a^0 + U_b^0$ [27]. Полученная таким путем функция $U(R)$ графически представлена на фиг. 4.

Зная $U(R)$, мы можем найти равновесное положение ядер, величина $R_{\text{мин}} \cdot d^2U/dR^2|_{R_{\text{мин}}}$ дает частоту колебаний ядер. Для антисимметричных комбинаций потенциал, определяемый функцией $U(R)$, оказывается отталкивающим¹⁾ для всех R . Из этого мы заключаем, что образование связи возможно только при антисимметричной комбинации спиновых волновых функций,

¹⁾ Тем не менее при очень больших R существует слабое притяжение, обусловленное силами Ван дер Ваальса. Эти силы (см., например, [1]) возникают во втором порядке теории возмущений и потому не содержатся в настоящей теории.

которой соответствует $S=0$ (см. стр. 22). Такая связь называется *гомеополярной*; часто говорят, что она



Ф и г. 4 Потенциал взаимодействия атомных ядер в молекуле водорода.

осуществляется электронами с «противоположными спинами». Подробные результаты вычислений приводятся в табл. 21.

Таблица 21

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

	Теория	Эксперимент
Энергия диссоциации, эв	3,2 (Гайтлер, Лондон, Су- гиура, 1927)	4,73
$R_{\text{мин}}$, Å	4,69 (Джеймс, Кулидж, 1933)	
Частота колебаний, см^{-1}	0,72 (Джеймс, Кулидж, 1933)	0,74
	4290 (Хиллераас)	4270

Двухатомные молекулы

В общем случае двухатомных молекул с массами ядер M_1 и M_2 уравнение Шредингера для относительного движения, вытекающее из уравнения (11.8), имеет

вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(R) \right] \psi(R, \theta, \varphi) = E \psi(R, \theta, \varphi). \quad (11.13)$$

Здесь $M = (M_1 M_2) / (M_1 + M_2)$, а функция $W(R)$, фигурирующая в (11.8), включена в $U(R)$. Возможно обычное для задач с центральными силами разделение переменных

$$\psi = \frac{w(R)}{R} Y_{K_m}(\Omega),$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{K(K+1)}{R^2} \right) w(R) = E w(R). \quad (11.14)$$

Было показано, что для наимизших электронных состояний потенциал взаимодействия атомных ядер вполне хорошо описывается выражением [28]

$$U(R) = U_0 [e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a}]. \quad (11.15)$$

Уравнение (11.14) можно переписать, введя эффективный одномерный потенциал

$$U'(R) = U(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{K(K+1)}{R^2}.$$

Потенциал $U'(R)$ можно разложить в ряд около минимума $U'_0 = U'(R_1)$. Это дает

$$U'(R) = U'_0 + \frac{1}{2} K_0 (R - R_1)^2 + b (R - R_1)^3 + c (R - R_1)^4. \quad (11.16)$$

Третий и четвертый члены в правой части (11.16) можно рассматривать как возмущение, добавляемое к энергии простого гармонического осциллятора. Тогда стандартным методом теории возмущений мы во втором порядке по v получаем

$$E = U'_0 + \hbar \left(\frac{K_0}{M} \right)^{1/2} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 b^2}{M K_0^2} \left[\frac{15}{4} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{16} \right] + \frac{3\hbar^2 c}{2M K_0} \left[\left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right], \quad (11.17)$$

Здесь $v = 0, 1, 2, \dots$ — колебательное квантовое число.

Если функция $U(R)$ имеет вид (11.15), то справедливо равенство

$$\begin{aligned} R_1 &= R_0 + \frac{\hbar^2 K(K+1)a^2}{2MR_0^3 U_0}, \\ U'_0 &= -U_0 + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2MR_0^2} - \frac{\hbar^4 K^2(K+1)^2 a^2}{4M^2 R_0^6 U_0}, \\ K_0 &= \frac{2U_0}{a^2} - \frac{3\hbar^2 K(K+1)}{MR_0^2 a^2} \frac{a}{R_0} \left(1 - \frac{a}{R_0}\right), \\ b &= -\frac{U_0}{a^3}, \quad c = \frac{7U_0}{12a^4}. \end{aligned} \quad (11.18)$$

Здесь оставлены только члены, позволяющие правильно получить значение E во втором порядке по v и K^2 .

Первое из равенств (11.18) показывает, что благодаря вращению молекула растягивается. Второе равенство дает равновесную энергию $-U_0$ и вращательную энергию с точностью до членов второго порядка по K^2 . Можно видеть, что вращательная энергия в первом приближении совпадает с энергией жесткого ротатора. Видно, далее, что частота колебаний $\omega_0 = (K_0/M)^{1/2}$ уменьшается с увеличением $M = (M_1 M_2)/(M_1 + M_2)$. Для водорода H_2 частота $\omega_0 \sim 4000 \text{ см}^{-1}$; для HX , где X — любой более тяжелый атом, $\omega_0 \sim 3000 \text{ см}^{-1}$; для N_2 $\omega_0 \sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что для всех тяжелых молекул с сильной связью значение K_0 приблизительно одинаково.

Если использовать для b и c выражения в (11.18) и положить $K=0$, то два последних члена в (11.17) объединяются и мы получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2Ma^2} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Здесь отброшен малый член, не зависящий от v . Тогда при $K=0$ можно объединить все члены в правой части (11.17), что даст

$$E = -\left[\sqrt{U_0} - \frac{\hbar}{a\sqrt{2M}} \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]^2. \quad (11.19)$$

Чисто колебательный спектр (11.19) очень прост. Расстояние между колебательными уровнями уменьшается

с увеличением колебательного квантового числа ν и обращается в нуль, когда $E=0$. Однако полное число колебательных уровней, как легко видеть, конечно и равно

$$N = \frac{2U_0}{\hbar\omega_0}, \quad (11.20)$$

где $\hbar\omega_0$ — расстояние между уровнями для малых ν .

Симметрия двухатомных молекул с одинаковыми ядрами

Волновая функция, описывающая молекулу с одинаковыми ядрами, распадается на произведение пространственных и спиновых волновых функций электронов и ядер

$$\Psi = u_{el}\chi_{el}u_N\chi_N. \quad (11.21)$$

Волновая функция Ψ должна быть симметрична (антисимметрична) относительно перестановки ядер, если спин ядра целый (полуцелый). Функция χ_{el} симметрична относительно перестановки ядер, так как она от координат и спинов ядер не зависит. Пространственная волновая функция электронов u_{el} будет зависеть от расстояний r_{ai} и r_{bi} от каждого электрона до ядер a и b . Перестановка двух ядер означает одновременную для всех i замену r_{ai} на r_{bi} , и наоборот. Геометрически такая перестановка означает отражение всей системы электронов в плоскости, расположенной посередине между ядрами. Такое отражение оставляет гамильтониан инвариантным. Следовательно, функция u_{el} должна обладать определенной симметрией по отношению к такому отражению. Именно, она может быть симметричной или антисимметричной. (В простом случае молекулы H_2 функция u_{el} симметрична относительно двух ядер, и в этом случае симметрия относительно ядер определяется симметрией пространственной функции относительно двух электронов. В общем случае такая связь не имеет места. Фактически пространственная электронная функция обычно имеет сложную симметрию по отношению к перестановке электронов, в то время как ее симметрия относительно ядер всегда проста.) В боль-

шинстве случаев в основном состоянии молекулы функция u_{el} симметрична относительно перестановки двух ядер.

Следовательно, в общем случае волновая функция $u_N \chi_N$ должна быть симметрична (антисимметрична) относительно перестановки ядер, если спин ядра целый (полуцелый). Для функции u_N перестановка ядер эквивалентна изменению знака относительного радиус-вектора \mathbf{R} . (Начало системы координат помещено посередине прямой, соединяющей два ядра.) Следовательно, симметрия функции u_N определяется множителем $(-1)^K$. Таким образом, мы заключаем, что для ядер с целым или равным нулю спином ядерная спиновая функция должна быть симметрична для четного K и антисимметрична для нечетного K . Для ядер с полуцелым спином ядерная спиновая функция должна быть антисимметрична для четного K и симметрична для нечетного.

Из теоремы о сложении двух равных моментов (например, двух ядерных спинов $I\hbar$) можно видеть, что полное число спиновых состояний $(2I+1)^2$ можно разделить на $(I+1)(2I+1)$ симметричных и $I(2I+1)$ антисимметричных состояний. Отношение числа симметричных спиновых состояний к числу антисимметричных составляет $(I+1)/I$. Таким образом, для газа, состоящего из двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, отношение чисел молекул с четными K и нечетными значениями K в состоянии статистического равновесия составляет $(I+1)/I$, если I — целое число или нуль, и $I/(I+1)$, если I — полуцелое. Это приводит к осцилляциям интенсивности во вращательных спектрах молекул. Напомним, что мы предполагали функцию u_{el} симметричной относительно перестановки ядер. Если это не так, то результаты видоизменяются очевидным образом.

Вследствие того, что взаимодействие ядерных спинов с электронами чрезвычайно слабо, вероятность изменения ориентации спина очень мала. Поэтому газы из молекул, различающихся полным ядерным спином, ведут себя как смеси совершенно различных газов. Например, H_2 может иметь два состояния: с полным ядерным спином, равным 1 (*орто*) или 0 (*пара*). Отношение статистических весов *орто*- и *пара*-состояний, согласно изложенному, составляет 3:1.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

До сих пор мы имели дело только со стационарными состояниями атомов. Рассмотрим теперь переходы между этими стационарными состояниями. Мы хотим исследовать взаимодействие атомной системы с электромагнитным полем излучения. Уравнение Шредингера для частицы с зарядом e в электромагнитном поле, описываемом векторным потенциалом \mathbf{A} , есть [1]

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + V \right] \psi. \quad (12.1)$$

Мы выбрали калибровку $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, $\varphi = 0$, что всегда возможно в отсутствие источников электромагнитного поля, и опустили член, пропорциональный A^2 и пренебрежимо малый.

Воспользуемся полуклассическим подходом к задаче в том смысле, что, хотя движение частицы квантовано, электромагнитное поле будет рассматриваться классически. Предполагается, следовательно, что можно с полной определенностью задать векторный потенциал в каждой точке пространства в каждый момент времени с помощью классических уравнений Максвелла для вакуума

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathcal{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathcal{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathcal{H} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathcal{E} &= 0. \end{aligned} \quad (12.2)$$

Тогда

$$\mathcal{H} = \nabla \times \mathbf{A},$$

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}; \quad (12.3)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad (12.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0.$$

Мы увидим, что такой подход дает правильное описание влияния внешнего поля излучения на частицу (поглощение и индуцированное излучение), но не влияния частицы на поле (спонтанное излучение). Причина того, что для первых двух явлений результаты оказываются правильными, лежит в принципе соответствия. Квантованное поле излучения можно рассматривать как совокупность квантовых осцилляторов, причем n -е возбужденное состояние осциллятора соответствует наличию n фотонов. Для больших значений n (много фотонов, интенсивный луч) принцип соответствия позволяет использовать классическое описание поля. Поэтому следует ожидать, что приближенная полуклассическая трактовка даст правильные результаты в том случае, когда на систему действует внешнее излучение большой интенсивности. Однако уравнение (12.1) линейно по векторному потенциалу \mathbf{A} . Следовательно, результаты, справедливые для интенсивного луча, должны быть верными также и для слабого луча. Такая ситуация действительно имеет место, и это связано с тем удачным обстоятельством, что в случае гармонического осциллятора принцип соответствия справедлив уже для малых значений квантового числа n .

Эти соображения теряют силу для случая спонтанного излучения. Это излучение происходит безотносительно к присутствию первоначального внешнего поля, т. е. ускоренный заряд излучает независимо от того, действует на него внешнее поле или нет. По крайней мере один квант излучения должен быть испущен, поэтому данный эффект нелинеен по полю, и невозможно просто экстраполировать принцип соответствия на случай испускания одного кванта. В последовательной теории следует проквантовать электромагнитное поле, т. е.

нужна квантовая теория поля. Однако вероятность спонтанного излучения можно найти из общих условий равновесия. Мы увидим также, что этот результат получается путем разумной экстраполяции классической теории излучения.

Поглощение и индуцированное излучение

Уравнения (12.4) для векторного потенциала \mathbf{A} имеют решения в виде плоской волны

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 2\mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (12.5)$$

где $2\mathbf{A}_0$ — постоянный комплексный вектор, определяющий как интенсивность, так и поляризацию, и \mathbf{k} — волновой вектор. Вектор \mathbf{A}_0 перпендикулярен \mathbf{k} ; $k c = \omega$. Физическим решениям соответствует вещественная часть выражения (12.5). Напряженности электрического и магнитного полей определяются следующими формулами:

$$\mathcal{E} = \text{Re } 2ik\mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (12.6a)$$

$$\mathcal{H} = \text{Re } 2ik \times \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (12.6b)$$

Вектор Пойнтинга $(c/4\pi) \mathcal{E} \times \mathcal{H}$ направлен вдоль \mathbf{k} . Усредняя его по периоду колебаний $2\pi/\omega$, получаем

$$I = \frac{\omega^2}{2\pi c} |\mathbf{A}_0|^2, \quad (12.7)$$

где $|\mathbf{A}_0|^2 = \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{A}_0^*$. Величина (12.7) представляет собой интенсивность луча [в эрг/(см²·сек)]. Можно также ввести число квантов излучения, падающих на единичную площадку за единицу времени $N = I/\hbar\omega$, при этом из равенства (12.7) следует

$$|\mathbf{A}_0|^2 = \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N. \quad (12.8)$$

Расчет по теории возмущений

Будем рассматривать член $(ie\hbar/mc)\mathbf{A} \cdot \nabla$ в уравнении (12.1) как возмущение, задавая векторный потенциал \mathbf{A} как действительную часть выражения (12.5). Если система первоначально находилась в состоянии n

и в момент времени $t=0$ было включено возмущение, то в первом порядке нестационарной теории возмущений амплитуды выражаются следующим образом:

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{fn}(t') e^{i\omega_{fn}t'} dt'. \quad (1.8)$$

Здесь $\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar$. Тогда

$$a_f^{(1)}(t) = -\frac{H'_{fn}{}^0}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{fn}-\omega)t} - 1}{\omega_{fn} - \omega} - \frac{H'_{fn}{}^0}{\hbar} \frac{e^{i(\omega_{fn}+\omega)t} - 1}{\omega_{fn} + \omega};$$

$$H'_{fn}{}^0 = \frac{ie\hbar}{mc} \int u_f^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \nabla u_n d\tau, \quad (12.9)$$

$$H'_{fn}{}^0 = \frac{ie\hbar}{mc} \int u_f^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0^* \cdot \nabla u_n d\tau.$$

Вероятность того, что переход произойдет, отлична от нуля, только если

$$\omega_{fn} = \pm \omega,$$

т. е.

$$E_f = E_n + \hbar\omega, \quad (12.10a)$$

или

$$E_f = E_n - \hbar\omega. \quad (12.10б)$$

Первое из этих условий соответствует поглощению одного кванта, второе отвечает индуцированному испусканию. Весьма примечательно, что мы получаем квантование излученной или поглощенной энергии, не вводя заранее каких-либо предположений о квантовании электромагнитного поля. Сохранение энергии для совокупности частицы и поля обеспечивается условиями (12.10). В том случае, когда $\omega_{fn} = \omega$, вероятность найти систему в состоянии f с большей энергией пропорциональна величине $|H'_{fn}{}^0|^2$. Когда $\omega_{fn} = -\omega$, вероятность найти систему в состоянии с меньшей энергией пропорциональна величине $|H'_{fn}{}^0|^2$.

Чтобы получить вероятность перехода за единицу времени, предположим сначала, что переходы могут идти в группу близких по энергии или непрерывно распределенных конечных состояний механической системы

(системы электронов). Переход будет сопровождаться или поглощением или индуцированным излучением кванта. Нетрудно допустить, что рассматриваемая группа состояний покрывает интервал значений энергии, малый по сравнению с $\hbar\omega$; тогда удовлетворяется лишь одно из соотношений $\omega = \pm \omega_{fn}$. В таком случае отнесенная к единице времени вероятность перехода в конечные состояния этой группы дается известной формулой

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) |A_{fn}|^2. \quad (12.11)$$

Здесь $\rho(k)$ — плотность состояний в рассматриваемом интервале энергий и величина A_{fn} представляет собой H_{fn}^0 или $H_{fn}''^0$ в зависимости от того, что рассматривается — поглощение или испускание. На больших расстояниях от области действия возмущения волновые функции конечных состояний близки к плоским волнам, так что можно написать

$$\rho(k) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{dE} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2 dp d\Omega}{v dp} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p^2}{v} d\Omega, \quad (12.12)$$

где $d\Omega$ — телесный угол, внутри которого находится импульс p улетающего электрона, V — объем квантования.

В случае поглощения выражение для вероятности перехода принимает вид

$$\omega = \frac{e^2}{(2\pi\hbar c)^2} v |A_0|^2 \left| \int u_f^* e^{ik \cdot r} \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau \right|^2 V d\Omega. \quad (12.13)$$

Здесь величина $\nabla_{\mathbf{A}} u_n$ представляет собой проекцию градиента волновой функции u_n на направление векторного потенциала \mathbf{A} . Импульс электрона p был положен равным mv . Волновая функция конечного состояния u_f асимптотически переходит в плоскую волну $V^{-1/2} e^{ik_f \cdot r}$, так что зависимость от нормировочного объема V из правой части равенства (12.13) выпадает. Множитель $|A_0|^2$ можно выразить с помощью формулы (12.8) через число N квантов, падающих на 1 см^2 в 1 сек . Дифферен-

циальное поперечное сечение поглощения излучения тогда равно

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{e^2}{2\pi\hbar c} \frac{v}{\omega} \left| \int u_{f_1}^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\Lambda} u_n d\tau \right|^2, \quad (12.14)$$

где функция u_{f_1} нормирована теперь на единичную амплитуду на больших расстояниях от атома. Равенство (12.14) определяет дифференциальное сечение фотоэлектрического эффекта, когда фотоэлектрон выбивается из атома в направлении, задаваемом углами θ, φ в сферической системе координат с осью вдоль падающего луча. Вычисление этого сечения будет впоследствии проведено в гл. 14.

Если конечное состояние принадлежит дискретному спектру, то невозможно, как раньше, вычислить величину $\rho(k)$. Действительно, в случае монохроматического излучения условия (12.10), выражающие закон сохранения энергии, в общем случае не могут выполняться. Поэтому делается допущение, что излучение охватывает некоторый интервал частот и между различными частотными компонентами нет каких-либо фазовых соотношений, так что излучение можно характеризовать интенсивностью, отнесенной к единичному интервалу частот, и эта интенсивность постоянна вблизи частоты ω_{fn} . Интенсивность в области частот $\Delta\omega \ll \omega_{fn}$ принимается равной $I(\omega)\Delta\omega$. Из равенства (12.7) получаем

$$\frac{2\pi c}{\omega^2} I(\omega) \Delta\omega = |A_0|^2. \quad (12.15)$$

Вероятность перехода тогда представляет собой сумму вероятностей, отвечающих падающим волнам различных частот. Пусть число падающих квантов в интервале частот $\Delta\omega$ есть

$$N = N(\omega) \Delta\omega,$$

а число падающих квантов, отнесенное к единичному интервалу частот, $N(\omega)$, постоянно в той области частот, для которой вероятность перехода $|a_f^{(1)}(t)|^2$, определенная с помощью формул (12.9), заметно отлична от нуля. Эта область частот расположена так, что частота ω_{fn} находится примерно в ее центре, и ширина этой области

есть величина порядка $1/t$. Время t легко выбрать значительно большим, чем $1/\omega_{fn}$, так что существенная область частот будет фактически очень малой (нужно только, чтобы она была больше естественной ширины спектральной линии, соответствующей переходу $n \rightarrow f$).

Чтобы упростить расчет, удобно переписать формулу для вероятности перехода в применении к *одному* конечному состоянию в форме, которую мы уже использовали в уравнении (1.10в)

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{fn}|^2 \delta(E_{fn} - E_{in}). \quad (12.16)$$

Здесь δ означает δ -функцию Дирака, величины E_{fn} и E_{in} представляют собой полные энергии конечного и начального состояний, соответственно. Так, в случае поглощения

$$E_{in} = E_n + \hbar\omega, \quad E_{fn} = E_f, \quad (12.17a)$$

а для испускания

$$E_{in} = E_n, \quad E_{fn} = E_f + \hbar\omega. \quad (12.17b)$$

Принимая во внимание предположение (12.15) и формулу (12.16), а также равенства (12.9) и (12.7), находим для вероятности перехода, идущего в одно конечное состояние,

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\hbar}{mc} \right)^2 \left| \int u_f^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau \right|^2 \times \\ \times \int d\omega \frac{2\pi\hbar c}{\omega} N(\omega) \delta(E_n + \hbar\omega - E_f). \quad (12.18)$$

Интегрирование по ω соответствует нашему предположению о том, что вероятности переходов, обусловленных падающими волнами различных частот, складываются некогерентно (без каких-либо фазовых соотношений). Интегрирование по ω можно провести. Это дает множитель $1/\hbar$ при условии, что частота ω_{fn} включается в спектр падающих волн; в остальных отношениях значения пределов интегрирования по частоте ω несущественны. Учитывая сказанное, имеем

$$\omega = \frac{(2\pi e)^2 \hbar}{m^2 c \omega_{fn}} N(\omega_{fn}) \left| \int u_f^* e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau \right|^2. \quad (12.19)$$

Число падающих квантов можно заменить на интенсивность в единичном интервале частот: $N(\omega) = I(\omega)/h\omega$. Получающееся в результате выражение не содержит константы Планка h и потому является квазиклассическим.

Вероятность испускания фотонов в единицу времени определяется таким же выражением, как и (12.19), с тем отличием, что частота ω_{fn} заменяется на ω_{nf} и входит другой интеграл, а именно

$$\int u_f^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau. \quad (12.20)$$

В последнем выражении можно поменять местами индексы n и f . Это удобно в том отношении, что тогда индекс f опять соответствует состоянию с большей энергией, а индекс n — с меньшей. Затем можно проинтегрировать по частям. Заметим, что $\nabla_{\mathbf{A}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0$, так как векторный потенциал \mathbf{A} перпендикулярен волновому вектору \mathbf{k} . В результате для вероятности перехода в единицу времени находим

$$\omega = \frac{(2\pi e)^2}{m^2 c \omega_{fn}} hN(\omega_{fn}) \left| - \int u_f e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{A}} u_n^* d\tau \right|^2. \quad (12.21)$$

Очевидно, это выражение в точности совпадает с ранее полученным для случая поглощения. Вероятности переходов в обе стороны между любыми двумя состояниями под влиянием одного и того же поля излучения совершенно одинаковы. Это есть принцип детального равновесия, имеющий фундаментальное значение в статистической механике.

Мультипольные переходы

Разложим экспоненты в формулах (12.19) и (12.20) и удержим только первый член, приводящий к не исчезающему значению интеграла. Это допустимо, ибо, как можно заметить, отношение двух последовательных членов разложения — порядка ka , где a — характерная длина порядка радиуса атома. При этом для оптических переходов мы имеем

$$ka = \frac{\omega}{c} a = \frac{a \Delta E}{hc} \leq \frac{a}{a_0} \frac{e^2}{2hc} \approx \frac{1}{300}. \quad (12.22)$$

Здесь сделано предположение, что энергия оптического перехода ΔE меньше 1 ридберг ($1 \text{ ридберг} = e^2/2a_0$) и что радиус атома $a \approx a_0$. Следовательно, $ka \ll 1$. Для рентгеновских лучей энергия ΔE больше в Z^2 раз, а длина a меньше в Z раз. Отсюда $ka \sim Z/300$, и для больших Z неравенство $ka \ll 1$ более не выполняется. При замене $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ на 1 интересующий нас интеграл принимает вид

$$\begin{aligned} \int u_f^* \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau &= \frac{i}{\hbar} \int u_f^* p_{\mathbf{A}} u_n d\tau = \frac{i}{\hbar} (p_{\mathbf{A}})_{fn} = \\ &= \frac{m\mathbf{l}}{\hbar} \frac{d}{dt} (r_{\mathbf{A}})_{fn} = -\frac{m}{\hbar} \omega_{fn} (r_{\mathbf{A}})_{fn}. \end{aligned} \quad (12.23)$$

Нижний индекс \mathbf{A} указывает на то, что берется компонента вектора в направлении векторного потенциала \mathbf{A} . Вероятность перехода за единицу времени для поглощения и вынужденного испускания выражается тогда следующим образом:

$$\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar c} \omega_{fn} N(\omega_{fn}) |(r_{\mathbf{A}})_{fn}|^2. \quad (12.24)$$

Положим $|\mathbf{r}_{fn}|^2 = \mathbf{r}_{fn} \cdot \mathbf{r}_{fn}^*$, обозначим через θ угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{A} и усредним вероятность ω по θ . Получим

$$\omega_{\text{ср}} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar c} \omega_{fn} N(\omega_{fn}) |\mathbf{r}_{fn}|^2. \quad (12.25)$$

Это выражение, очевидно, обладает правильной размерностью: $e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры, $\omega N(\omega)$ представляет собой число квантов, падающих на 1 см^2 в 1 сек, $|\mathbf{r}|^2$ — площадь.

Переходы, вероятности которых правильно рассчитываются в использованном выше приближении, называются электрическими дипольными переходами, так как $e\mathbf{r}$ есть оператор, соответствующий электрическому дипольному моменту атома. Если дипольный матричный элемент $(\mathbf{r})_{fn}$ равен нулю, то говорят, что переход запрещен. Если в нуль обращается весь интеграл в выражениях (12.19) и (12.21), а не только соответствующий дипольному приближению первый член разложения, то говорят, что переход строго запрещен. В обоих

этих случаях не следует делать вывода, что переходы невозможны. Если дипольный переход запрещен, то нужно взять следующие члены разложения экспоненты $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. В случае когда переход строго запрещен, надо воспользоваться следующим порядком теории возмущений и включить в рассмотрение отброшенный ранее член $e^2 A^2 / 2mc^2$; это приводит к возможности одновременного испускания двух фотонов.

Спонтанное излучение

Классическая задача о спонтанном излучении электромагнитных волн током плотности \mathbf{J} , осциллирующим с угловой частотой ω , приводит к следующему результату для интенсивности излучения в волновой зоне (в направлении \mathbf{k}):

$$I = \frac{k^2}{2\pi r^2 c} \left| \int J_{\perp}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} d\tau' \right|^2. \quad (12.26)$$

Здесь $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ определяется [29] формулой для плотности тока в точке \mathbf{r} в момент времени t

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}.$$

Величина J_{\perp} есть перпендикулярная волновому вектору \mathbf{k} компонента плотности тока \mathbf{J} . В дипольном приближении выражение (12.26) сводится к следующему:

$$\frac{k^2}{2\pi r^2 c} \left| \int J_{\perp}(\mathbf{r}') d\tau' \right|^2. \quad (12.27)$$

Положив, по определению,

$$\mathbf{J}_0 \equiv \int \mathbf{J}(\mathbf{r}') d\tau', \quad (12.28)$$

мы можем сделать вывод, что поляризация будет линейной, когда вектор \mathbf{J}_0 имеет только одну компоненту в плоскости, перпендикулярной \mathbf{k} . Если в этой плоскости лежат две компоненты \mathbf{J}_0 , равные по величине, перпендикулярные друг другу и сдвинутые по фазе на 90° , то поляризация будет круговой; и т. д. Формулу (12.27) можно переписать в виде

$$\frac{k^2}{2\pi r^2 c} |\mathbf{J}_0|^2 \sin^2 \theta, \quad (12.29)$$

где $|\mathbf{J}_0|^2 = (\mathbf{J}_0 \cdot \mathbf{J}_0^*)$ и θ — угол между \mathbf{J}_0 и \mathbf{k} . Полная мощность излучения равна интегралу от величины (12.29) по сфере радиуса r . Такое интегрирование дает

$$\frac{4k^2}{3c} |\mathbf{J}_0|^2. \quad (12.30)$$

Чтобы перейти на язык квантовой механики, нужно сопоставить току \mathbf{J}_0 квантовомеханический оператор и интерпретировать мощность излучения как произведение энергии кванта $\hbar\omega$ на вероятность перехода в единицу времени. В соответствии с общепринятым отождествлением плотности заряда с величиной $e|\psi|^2$ разумно принять, что квантовомеханический оператор, отвечающий току \mathbf{J} , дается известным выражением, следующим из шредингеровского уравнения непрерывности,

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{2im} [u_n^* \nabla u_f - (\nabla u_n^*) u_f]. \quad (12.31)$$

Вероятность испускания кванта за единицу времени при переходе из состояния f в состояние n определяется тогда величиной (12.26), умноженной на $r^2 d\Omega$ и поделенной на $\hbar\omega$, причем ток должен быть выражен по формуле (12.30). Именно,

$$\omega = \frac{\omega}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \left| \int u_n^*(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \nabla_{\perp} u_f(\mathbf{r}') d\tau' \right|^2 d\Omega. \quad (12.32)$$

При выводе этой формулы второе слагаемое в правой части (12.31) было еще проинтегрировано по частям. При таком интегрировании существенно то обстоятельство, что берутся лишь компоненты градиента, перпендикулярные вектору \mathbf{k} ; благодаря этому производная от $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}$ не появляется в выражении (12.32).

В отличие от случая индуцированного излучения сохранение энергии не получается здесь автоматически как естественный результат теории. Приходится дополнительно постулировать равенство $\omega_{fn} = \omega$. Испусканию излучения определенной поляризации $\mathbf{A} \perp \mathbf{k}$ соответствует подстановка $\nabla_{\mathbf{A}}$ вместо ∇_{\perp} в выражение (12.32). В дипольном приближении после интегрирования по углам формула (12.32) дает

$$\omega_{\text{ср}} = \frac{4e^2\omega_{fn}^3}{3\hbar c^3} |\mathbf{r}_{nf}|^2. \quad (12.33)$$

Вероятности переходов по Эйнштейну

То, что сделанный выше переход от классического описания к квантовомеханическому приводит к правильным результатам, обосновывается с помощью соображений, выдвинутых Эйнштейном [30]. Рассмотрим состояние термодинамического равновесия между атомами и полем излучения, устанавливающееся в результате поглощения и испускания фотонов частоты $\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar > 0$. Как мы уже выяснили, скорости двух из трех процессов, которые могут быть ответственны за приближение к равновесию, а именно вынужденного испускания и поглощения, пропорциональны величине $\rho(\omega_{fn})$ — плотности энергии поля излучения на единицу частоты

$$\rho(\omega_{fn}) = \frac{I(\omega_{fn})}{c} = \frac{\hbar\omega_{fn}N(\omega_{fn})}{c}. \quad (12.34)$$

Третий процесс, спонтанное излучение, может идти даже в отсутствие внешнего излучения и, следовательно, не зависит от $\rho(\omega_{fn})$. Скорость, с которой атомы совершают переходы $n \rightarrow f$ (поглощение), равна

$$\frac{dN(n \rightarrow f)}{dt} = B_{nf}N(n)\rho(\omega_{fn}), \quad (12.35)$$

где $N(n)$ — число атомов в состоянии n . Скорость обратных переходов $f \rightarrow n$ (испускание) записывается следующим образом:

$$\frac{dN(f \rightarrow n)}{dt} = B_{fn}N(f)\rho(\omega_{fn}) + A_{fn}N(f). \quad (12.36)$$

Величины A_{fn} и B_{fn} называются эйнштейновскими вероятностями спонтанных и индуцированных переходов, соответственно. В условиях равновесия обе эти скорости должны быть равны, согласно принципу детального равновесия, $B_{fn} = B_{nf}$. Таким образом,

$$B_{fn}N(f)\rho(\omega_{fn}) + A_{fn}N(f) = B_{fn}N(n)\rho(\omega_{fn}), \quad (12.37)$$

$$\rho(\omega_{fn}) = \frac{A_{fn}/B_{fn}}{[N(n)/N(f)] - 1}. \quad (12.38)$$

Из статистической механики известно, что в состоянии термодинамического равновесия при температуре T

$$\frac{N(n)}{N(f)} = e^{h\omega_{fn}/kT} \quad (12.39)$$

и

$$\rho(\omega_{fn}) = \frac{h\omega_{fn}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{h\omega_{fn}/kT} - 1}. \quad (12.40)$$

Последнее выражение дает плотность лучистой энергии на единичный интервал частот при температуре T . Это, конечно, хорошо известная формула Планка. (Фактически мы здесь излагаем метод Эйнштейна, использованный им при выводе формулы излучения Планка. В то время не существовало способа определения отношения A_{fn}/B_{fn} .) Чтобы выражения (12.38) и (12.40) совпали, должно иметь место следующее соотношение:

$$A_{fn} = \frac{h\omega_{fn}^3}{\pi^2 c^3} B_{fn}. \quad (12.41)$$

Сравнивая формулы (12.33) и (12.25), видим, что соотношение (12.41) выполняется в случае дипольного излучения. В общем случае, мы должны сравнивать формулы (12.32) и (12.21) и иметь в виду то обстоятельство, что выражение в правой части (12.32) учитывает два направления поляризации (это дает множитель 2) и что его следует проинтегрировать по $d\Omega$ (это дает множитель 4π). Если затем усреднить выражение (12.21) по направлениям векторов \mathbf{k} и \mathbf{A} и использовать равенство (12.34), то мы вновь убедимся, что соотношение (12.41) выполняется.

Итак, мы обосновали формулу (12.32) для спонтанного излучения, включая численные множители, с помощью соображений Эйнштейна относительно статистического равновесия. Можно заметить, что интеграл в формуле (12.32) имеет тот же самый вид, что и в формуле (12.21) для случая индуцированного испускания; это также соображение в пользу правдоподобности формулы (12.32). Наиболее удовлетворителен способ ее вывода с помощью теории поля, таким путем она и будет получена в гл. 21. Коль скоро формула (12.32), а отсюда и соотношение (12.41) обоснованы, мы можем,

конечно, использовать соображения Эйнштейна по их первоначальному назначению, а именно для вывода формулы Планка.

Ширина линии

Полученные выше результаты приводят нас к выводу, что спектральные линии будут бесконечно резкими в соответствии с тем, что энергии стационарных состояний, участвующих в переходе, считаются заданными совершенно точно. Такой подход, конечно, является приближенным, ибо известно, что наблюдаемые спектральные линии обладают конечной шириной. Действительно, благодаря спонтанному излучению, состояния электронов фактически не стабильны, а затухают. Вероятность перехода за единицу времени γ_n для такого затухания определяется формулой (12.33). Из нее видно, в частности, что эта величина не зависит от времени. Из теории вероятностей хорошо известно, что подобные не зависящие от времени процессы подчиняются экспоненциальному закону затухания, т. е. убывание вероятности заполнения состояния n , $|a_n|^2$, описывается законом $e^{-\gamma_n t}$, где величина $1/\gamma_n$ называется временем жизни. Амплитуда a_n тогда затухает как $e^{-1/2 \gamma_n t}$. Для оптического перехода $1/\gamma_n \approx 10^{-8}$ сек, что значительно больше характерного периода движения электрона (порядка 10^{-15} сек). Поэтому в первом приближении вполне допустимо рассматривать состояния как стационарные.

Вейскопф и Вигнер [31, 32] проанализировали роль такого затухания. На основе последовательной квантовой теории поля излучения они нашли, что спектр испускаемого излучения получается правильным, если допустить, что волновые функции начального n - и конечного m -состояний зависят от времени по экспоненциальному закону

$$\Psi_n = e^{-iE_n t/\hbar - 1/2 \gamma_n t} u_n. \quad (12.42)$$

Тогда „ток“ $\Psi_m^* \nabla \Psi_n$ зависит от времени как

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \sim e^{-i\omega_{nm} t - 1/2 (\gamma_n + \gamma_m) t}. \quad (12.43)$$

Если взять Фурье-образ по времени от этого выражения, дабы определить частоту излучения ω , то оказы-

ваются, что интенсивность последнего (квадрат модуля амплитуды) пропорциональна величине

$$R(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_{nm})^2 + 1/4 (\gamma_n + \gamma_m)^2}. \quad (12.44)$$

Отсюда определяется естественная ширина линии (в пренебрежении эффектом Допплера, уширением за счет столкновений и т. д.). При испускании распределение интенсивностей описывается формулой (12.44); такой же зависимости подчиняется и коэффициент поглощения.

Заметим, что здесь имеется противоречие с классическими принципами, согласно которым можно было бы ожидать зависимости только от начального состояния. В формуле же для ширины линии стоит величина $\gamma_n + \gamma_m$. Следовало бы ожидать или лоренцевой ширины, равной $\Delta\lambda_L = (2/3) (e^2/mc^2)$, или, возможно, этой величины $\Delta\lambda_L$, помноженной еще на силу осциллятора для рассматриваемой линии (см. гл. 13). Большинство физиков в период до развития квантовой механики относились предпочтительнее к последней идее и поэтому полагали, что слабые спектральные линии будут узкими. С другой стороны, формула (12.44) показывает, что спектральная линия должна быть широкой, если или у начального, или у конечного состояний время жизни мало, безотносительно к интенсивности самой линии. Опыт свидетельствует в пользу результата квантовой теории. Простым примером (хотя непосредственной экспериментальной проверки здесь нет) служит переход 3^1S-2^1P для гелия. В данном случае переход является слабым, потому что квантовые числа n и l изменяются в противоположных направлениях (см. гл. 13), но у состояния 2^1P время жизни очень мало (из-за сильного перехода 2^1P-1^1S), и поэтому линия 3^1S-2^1P должна быть широкой.

Ясно, что вопрос о ширине линии связан с принципом неопределенности. Время жизни $1/\gamma$ характеризует продолжительность пребывания квантовой системы в данном состоянии. Следовательно, энергию невозможно определить с точностью, превышающей $\hbar\gamma$. Если имеется такая неопределенность в энергии, то неопределенность в частоте будет равна γ .

ИНТЕНСИВНОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ

Правила сумм

Нижеследующие правила сумм полезны при оценке интенсивности излучения. Все суммирование проводятся по полному набору собственных значений энергии, т. е. ведется суммирование по дискретному спектру и интегрирование по непрерывному спектру.

1. Дипольный момент

$$\sum_k |x_{kn}|^2 = \sum_k x_{nk} x_{kn} = (x^2)_{nn} = \int |u_n|^2 x^2 dx. \quad (13.1)$$

Если волновая функция состояния n изотропна, то

$$\sum_k |x_{kn}|^2 = \frac{1}{3} (r^2)_{nn}. \quad (13.2)$$

Если определить величину $|A|^2$ как $(A \cdot A^*)$, то

$$\sum_k |r_{kn}|^2 = (r^2)_{nn}. \quad (13.3)$$

2. Сила осциллятора

Сила осциллятора f_{kn} определяется равенствами

$$f_{kn}^x = \frac{2m\omega_{kn}}{\hbar} |x_{kn}|^2, \quad (13.4)$$

$$f_{kn} = f_{kn}^x + f_{kn}^y + f_{kn}^z. \quad (13.5)$$

Напомним, что

$$p_{kn}^x = im\omega_{kn} x_{kn}, \quad (13.6)$$

$$f_{kn}^x = -\frac{i}{\hbar} (x_{nk} p_{kn}^x - p_{nk}^x x_{kn}),$$

$$\sum_k f_{kn}^x = -\frac{i}{\hbar} [x, p^x]_{nn} = -\frac{i}{\hbar} i\hbar = 1.$$

Следовательно, [33—35].

$$\sum_k f_{kn}^x = \sum_k f_{kn}^y = \sum_k f_{kn}^z = 1, \quad (13.7)$$

$$\sum_k f_{kn} = 3. \quad (13.8)$$

3. Импульс

$$\sum_k |p_{kn}^x|^2 = ((p^x)_{nn}) = -\hbar^2 \int u_n^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_n d\tau. \quad (13.9)$$

Согласно равенству (13.6), это уравнение эквивалентно такому:

$$m^2 \sum_k \omega_{kn}^2 |x_{kn}|^2 = -\hbar^2 \int u_n^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_n d\tau.$$

Если волновая функция состояния u_n сферически симметрична, то

$$\sum_k \omega_{kn}^2 |x_{kn}|^2 = -\frac{\hbar^2}{3m^2} \int u_n^* \nabla^2 u_n d\tau = \frac{2}{3m} (E - V)_{nn}, \quad (13.10)$$

$$\sum_k \omega_{kn}^2 |r_{kn}|^2 = \frac{2}{m} (E - V)_{nn}. \quad (13.11)$$

4. Произведение силы на импульс

$$\frac{d}{dt} p_{kn}^x = i\omega_{kn} p_{kn}^x = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{kn};$$

$$\begin{aligned} \sum_k \omega_{kn} |p_{kn}^x|^2 &= i \sum_k p_{nk}^x \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{kn} = -i \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{nk} p_{kn}^x = \\ &= \frac{1}{2} i \left[p^x, \frac{\partial V}{\partial x} \right]_{nn} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{nn}. \end{aligned} \quad (13.12)$$

Используя снова равенство (13.6), получаем

$$\sum_k \omega_{kn}^3 |x_{kn}|^2 = \frac{\hbar}{2m^2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{nn}. \quad (13.13)$$

Для симметричной волновой функции имеем

$$\sum_k \omega_{kn}^3 |x_{kn}|^2 = \frac{\hbar}{6m^2} (\nabla^2 V)_{nn} = \frac{2\pi}{3} \frac{\hbar e^2}{m^2} (\rho(\mathbf{r}))_{nn}, \quad (13.14)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность положительного заряда, ответственного за потенциальную энергию V . Для незкранированного ядра $\rho(\mathbf{r}) = Z\delta(\mathbf{r})$, так что

$$(\rho(\mathbf{r}))_{nn} = Z |u_n(0)|^2. \quad (13.15)$$

Далее,

$$\sum_k \omega_{kn}^3 |\mathbf{r}_{kn}|^2 = \frac{2\pi\hbar e^2}{m^2} (\rho(\mathbf{r}))_{nn}. \quad (13.16)$$

5. Квадрат силы

$$\begin{aligned} \sum_k \left| \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{kn} \right|^2 &= \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{nn} \right)^2 = \\ &= \sum_k \omega_{kn}^2 |p_{kn}^x|^2 = m^2 \sum_k \omega_{kn}^4 |x_{kn}|^2, \end{aligned} \quad (13.17)$$

$$\sum_k \omega_{kn}^4 |x_{kn}|^2 = \frac{1}{m^2} \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{nn} \right)^2.$$

В случае когда волновая функция состояния n сферически симметрична, получаем

$$\sum_k \omega_{kn}^4 |x_{kn}|^2 = \frac{1}{3m^2} ((\nabla V)^2)_{nn} \quad (13.18)$$

и

$$\sum_k \omega_{kn}^4 |\mathbf{r}_{kn}|^2 = \frac{1}{m^2} ((\nabla V)^2)_{nn}. \quad (13.19)$$

Сводка результатов

Сводка результатов для сумм вида $\sum_k \omega_{kn}^p |x_{kn}|^2$ приведена в табл. 22. В ней предполагается (для всех p , кроме случая $p=1$), что волновая функция состояния n сферически симметрична. Величины типа $\sum_k \omega_{kn}^p |\mathbf{r}_{kn}|^2$ можно получить, умножая указанные в табл. 22 значения сумм на 3. Ясно, что в этом последнем случае результат будет справедлив независимо от предположения о сферической симметрии.

ПРАВИЛА СУММ

Таблица 22

p	Сумма	p	Сумма
0	$\frac{1}{3} (r^2)_{nn}$	3	$\frac{1}{6} \frac{\hbar}{m^2} (\nabla^2 V)_{nn}$
1	$\frac{\hbar}{2m}$	4	$\frac{1}{3m^2} ((\nabla V)^2)_{nn}$
2	$\frac{2}{3m} (E - V)_{nn}$		

Система многих электронов

Приведенные выше правила сумм получены для случая переходов одного электрона. Для системы Z электронов соответствующий интеграл принимает вид

$$\int u_k^* \sum_{j=1}^Z e^{-ik \cdot r_j} \frac{\partial}{\partial x_j} u_n d\tau. \quad (13.20)$$

В дипольном приближении он равен

$$\int u_k^* \left(\sum_{j=1}^Z x_j \right) u_n d\tau = X_{kn}. \quad (13.21)$$

В этом случае находим

$$(1') \quad \sum_k |X_{kn}|^2 = X_{nn}^2 = \int |u_n|^2 \left(\sum_{j=1}^Z x_j^2 + 2 \sum_{i < j} x_i x_j \right) d\tau, \quad (13.22)$$

$$(2') \quad \sum_k f_{kn}^x = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \left\{ \left(\sum_i x_i \right)_{nk} \left(\sum_j p_j^x \right)_{kn} - \left(\sum_j p_j^x \right)_{nk} \left(\sum_i x_i \right)_{kn} \right\} = -\frac{i}{\hbar} \left[\left(\sum_i x_i \right), \left(\sum_j p_j^x \right) \right]_{nn} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{ij} [x_i, p_j^x]_{nn} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \delta_{ij} i\hbar = Z. \quad (13.23)$$

Атом водорода

В качестве примера приложения правил сумм приведем результаты для водорода, считая, что электрон находится в низшем состоянии с главным квантовым числом, равным 1 (и сферически симметричной волновой функцией)

$$\sum_k \omega_{k1}^n |\mathbf{r}_{k1}|^2 = 3 \sum_k \omega_{k1}^n |x_{k1}|^2 \quad \text{для } l=0.$$

p	0	1	2	3
Сумма	$3a_0^2$	$3a_0^2 Ry$	$4a_0^2 Ry^2$	$16a_0^2 Ry^3$

Здесь символ $Ry = e^2/2a_0\hbar$ представляет собой частоту Ридберга. Как можно заключить из этой таблицы, средняя частота переходов из основного состояния равна просто Ry , среднеквадратичная частота есть $\sqrt{4/3}Ry = 1,14 Ry$ и кубический корень из среднего куба частоты перехода равен

$$(16/3)^{1/3} Ry = 1,75 Ry.$$

В случае $p=3$ имеем $(\rho(r))_{nn} \sim (\delta(r))_{nn} = |u_n(0)|^2$. Так как $u_{nl} \sim r^l$, то для $l \neq 0$ получаем $\sum_k \omega_{kn}^3 |\mathbf{r}_{kn}|^2 = 0$.

Если $p=4$, то $(\nabla V)^2 \sim 1/r^4$ и $((\nabla V)^2)_{nn} \sim \int |u_{nl}|^2 (1/r^2) d\tau$.

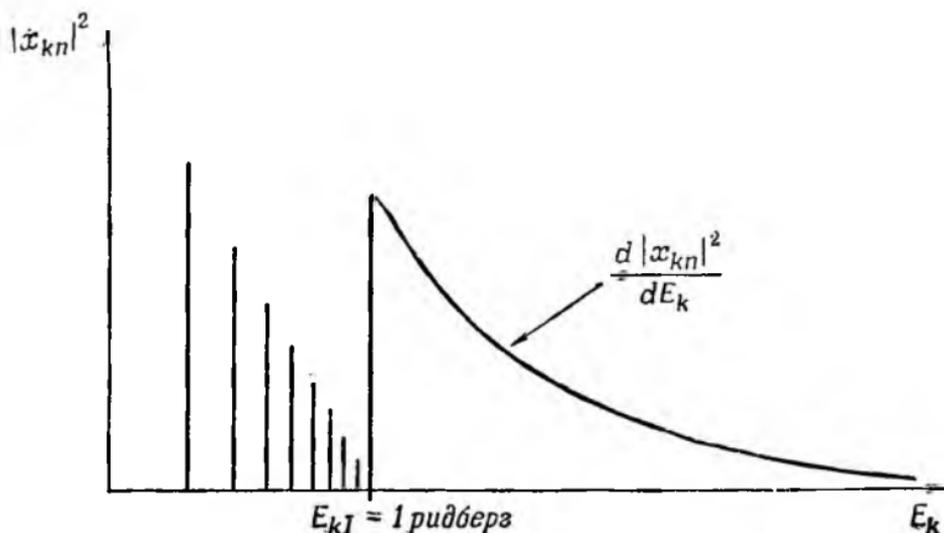
Для случая $l=0$ этот интеграл расходится, а при $l \neq 0$ он конечен. Отсюда следует, что при $E_k \rightarrow \infty$ величина $|x_{kn}|^2$ ведет себя как c/ω_{kn}^r , где c — константа

и r — число. Мы знаем, что интеграл $\int_0^\infty \omega_{kn}^{3-r} d\omega_{kn}$

сходится, а интеграл $\int_0^\infty \omega_{kn}^{4-r} d\omega_{kn}$ расходится. Отсюда $4 < r < 5$.

На фиг. 5 показан общий ход изменения величины $|x_{kn}|^2$ в зависимости от энергии E_k при фиксированном n для атома водорода. Энергия ионизации $E_{kI} = 1$ ридберга при $n=1$. Наиболее удобным для нас было нормировать волновые функции непрерывного спектра на δ -функцию от энергии. Это отмечено на фиг. 5 — в об-

ласти непрерывного спектра приведен график величины $d|x_{kn}|^2/dE_k$. Масштабы для этой величины и для $|x_{kn}|^2$ несопоставимы; этим объясняется разрыв кривой



Фиг. 5.

на фиг. 5 при энергии, равной 1 ридберг. Указанные выше суммы можно записать в виде

$$\sum_{k=1}^{k=kl} \omega_{kn}^p |x_{kn}|^2 + \int_{E_{kl}}^{\infty} \left(\frac{E_k - E_n}{\hbar} \right)^p \frac{d|x_{kn}|^2}{dE_k} dE_k.$$

Правила отбора и матричные элементы

Так как оператор $\mathbf{r} = \sum_i \mathbf{r}_i$ является нечетным, то, следовательно, матричные элементы \mathbf{r} между функциями одинаковой четности исчезают. Поэтому переходы между состояниями, описываемыми волновыми функциями одинаковой четности, запрещены. Это утверждение известно как *правило Лапорта*.

Так как \mathbf{r} представляет собой одиоэлектронный оператор, то для него будут отличны от нуля только матричные элементы между детерминантными волновыми функциями, отличающимися не более чем одной орби-

талью. Учитывая правило Лапорта, мы приходим к заключению, что у Γ имеются только матричные элементы между детерминантными волновыми функциями, обязательно отличающимися одной орбиталью. Согласно формуле (6.13), подобный матричный элемент сводится к $\langle i' | r_1 | i \rangle$, где орбитали l, i' различны. Итак, надо вычислить следующие величины:

$$\langle n'l'm'_l m'_s | x_\mu | nlm_l m_s \rangle = \delta(m'_s, m_s) \times \\ \times \int R_{n'l'} R_{nl} x_\mu Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\tau, \quad (13.24)$$

где различными переменными x_μ могут быть

$$z = r \cos \theta = \frac{a}{\sqrt{2}} r Y_{10}, \\ x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi} = ar Y_{11}, \\ x - iy = r \sin \theta e^{-i\varphi} = ar Y_{1-1}$$

и

$$a = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/2}.$$

При этом правую часть равенства (13.24) можно записать в виде

$$a \int \mathcal{R}_{n'l'} \mathcal{R}_{nl} r dr \int Y_{l'm'}^* Y_{lm} Y_{1t} d\Omega, \quad (13.25)$$

где $t=0, 1, -1$, и в случае $t=0$ весь матричный элемент нужно еще помножить на $2^{-1/2}$. Интегрируя сначала по угловым переменным, мы получаем, согласно формулам (6.49) и (6.50),

$$\left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} c^1(l'm', lm), \quad t = m' - m, \quad (13.26)$$

$$|l' - l| \leq 1 \leq l' + l = \text{Нечетное целое число.}$$

Допустим, что $l' \geq l$, $l' = l + \Delta l$, $\Delta l \geq 0$. Из (13.26) вытекает, что $\Delta l \leq 1$, Δl — нечетное, следовательно, $\Delta l = 1$. Поэтому возможны только такие переходы:

$$z: \quad m' = m, \\ x + iy: \quad m' = m + 1, \\ x - iy: \quad m' = m - 1,$$

и в любом случае выполняются следующие правила отбора:

$$\begin{aligned}\Delta l &= \pm 1, \\ m_s &= m_s.\end{aligned}\tag{13.27}$$

Правила отбора для магнитного квантового числа m (существенные в теории эффекта Зеемана) связаны (в классическом пределе) с моментом количества движения, уносимым излучением. Излученный свет, распространяющийся вдоль оси z и поляризованный по кругу, $\mathbf{A} = A_i \pm iA_j$, уносит единицу (со знаком «плюс» или «минус») момента количества движения относительно оси z [29]. Отсюда $\Delta m = \pm 1$. Классическую аналогию нелегко найти для случая $\Delta m = 0$, когда излучается свет, поляризованный линейно в направлении оси z и, следовательно, распространяющийся в плоскости xy . Чтобы определить его момент количества движения, нужно было бы рассмотреть момент количества движения электрона относительно направления распространения света, а это сделать нелегко, так как в качестве квантовой величины выбрана компонента L_z , не коммутирующая с L_x и L_y . Однако, согласно квантовой механике, полный орбитальный момент количества движения изменяется на ± 1 , чем и обеспечивается возможность единичного значения момента количества движения испущенного света.

Когда мы имеем дело с одноэлектронными спектрами, такими, как у водорода и атомов щелочных металлов, правила отбора (13.27) полностью определяют спектр. В случае многоэлектронного атома, если состояния описываются одной конфигурацией, возможны лишь такие изменения конфигурации, при которых меняются квантовые числа nl только одного электрона, причем изменение l равно ± 1 . Действительно, $\sum \mathbf{r}_i$ представляет собой одноэлектронный оператор. Это так называемые одноэлектронные скачки. Наблюдаются переходы, в которых происходит изменение двух пар чисел nl (двухэлектронные скачки). Это интерпретируется как свидетельство неточности описания энергетических уровней с помощью только одной конфигурации.

Интегралы по угловым переменным в выражении (13.25) можно вычислить. Это дает (мы опустили индекс m_z и заменили m_l на m):

$$\begin{aligned} \langle n'l+1 m | z | nlm \rangle &= \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} \langle n'l+1 | r | nl \rangle; \\ \langle n'l-1 m | z | nlm \rangle &= \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l+1)(2l-1)}} \langle n'l-1 | r | nl \rangle; \\ \langle n'l+1 m \pm 1 | x \pm iy | nlm \rangle &= \\ &= \pm \sqrt{\frac{(l \pm m + 2)(l \pm m + 1)}{(2l+3)(2l+1)}} \langle n'l+1 | r | nl \rangle; \\ \langle n'l-1 m \pm 1 | x \pm iy | nlm \rangle &= \\ &= \mp \sqrt{\frac{(l \mp m)(l \mp m - 1)}{(2l+1)(2l-1)}} \langle n'l-1 | r | nl \rangle; \\ \langle nl | r | n'l' \rangle &= \int_0^\infty r R_{nl} R_{n'l'} dr. \end{aligned} \quad (13.28)$$

Во всех случаях, когда встречаются знаки « \pm », нужно брать одновременно или верхние, или нижние.

Из формул (13.28) вытекают равенства

$$\begin{aligned} \sum_{m'} |\langle n'l+1 m' | r | nlm \rangle|^2 &= \frac{l+1}{2l+1} \langle n'l+1 | r | nl \rangle^2; \\ \sum_{m'} |\langle n'l-1 m' | r | nlm \rangle|^2 &= \frac{l}{2l+1} \langle n'l-1 | r | nl \rangle^2. \end{aligned} \quad (13.29)$$

Здесь просуммированы интенсивности переходов с любой поляризацией из состояния с заданными квантовыми числами nlm в состояния со всеми m' при фиксированных $n'l'$. Отсюда следует вывод, что время жизни состояния зависит только от n , n' и l . Далее,

$$\begin{aligned} \sum_m |\langle n'l-1 m | z | nlm \rangle|^2 &= \frac{1}{3} l \langle n'l-1 | r | nl \rangle^2; \\ \sum_m \{ |\langle n'l-1 m+1 | x | nlm \rangle|^2 + \\ &+ |\langle n'l-1 m-1 | x | nlm \rangle|^2 \} = \frac{1}{3} l \langle n'l-1 | r | nl \rangle^2. \end{aligned} \quad (13.30)$$

Формулы (13.30) дают суммарную интенсивность всех зеемановских компонент спектральной линии, имеющих одинаковую поляризацию. Видно, что эта полная интенсивность одинакова для каждой из трех компонент лоренцовского триплета при нормальном эффекте Зеемана. Формулы (13.29), так же как и (13.30), являются следствиями изотропности пространства.

Теперь можно доказать следующие два «правила сумм для парциальных сил осциллятора» (см. [7]):

$$\sum_{n'} \langle n'l+1 | f^x | nl \rangle = \frac{1}{3} \frac{(l+1)(l+3)}{2l+1},$$

$$\sum_{n'} \langle n'l-1 | f^x | nl \rangle = -\frac{1}{3} \frac{l(2l-1)}{2l+1}, \quad (13.31)$$

$$\langle n'l' | f^x | nl \rangle = \frac{1}{2l+1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m=-l}^l f_{n'l'm', nlm}^x.$$

Две эти суммы при сложении дают единицу, как и следовало ожидать согласно правилу сумм (13.7). Так как первая сумма положительна, можно сделать вывод, что среди переходов $l \rightarrow l+1$ поглощение ($\omega_{n'l+1, nl} > 0$) преобладает. Из того, что вторая сумма отрицательна, можно заключить, что при переходах $l \rightarrow l-1$ преобладает испускание ($\omega_{n'l-1, nl} < 0$). Поскольку с увеличением главного квантового числа энергия растет, формулы (13.31) показывают, что изменение главного и орбитального квантовых чисел в одну и ту же сторону более вероятно, чем прыжок в противоположных направлениях. Подобным же образом последние два равенства (13.28) показывают, что абсолютное значение $|m|$, вероятнее всего, изменяется в том же направлении, что и l . Оба результата имеют классические аналоги, которые можно получить, исследуя эллиптическое движение электрона.

Правила отбора для многоэлектронных систем

Возвращаясь к выводу правил отбора для сложного атома, рассмотрим сначала случай, когда имеет место LS-связь. Поскольку оператор \mathbf{r} коммутирует с \mathbf{S} , он

не может связывать состояния с различными квантовыми числами S или M_s . Поэтому переходы между уровнями различной мультиплетности запрещены, так что $\Delta M_s = 0$. Для одноэлектронных спектров также выполняется правило $\Delta M_s = 0$.

Так как оператор \mathbf{r} представляет собой вектор типа вектора \mathbf{A} по отношению к операторам \mathbf{L} и \mathbf{J} , т. е. он подобен рассмотренному в (10.17), то мы получаем правила отбора: $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta J = 0, \pm 1$. Как и в случае магнитного квантового числа, матричные элементы оператора z не исчезают лишь при $M'_L = M_L$. Для оператора $x \pm iy$ отличны от нуля только матричные элементы с $M'_L = M_L \pm 1$. Поляризация света определяется такими же правилами, как и для одноэлектронных спектров.

Для любого атома строго запрещен переход из состояния с $J=0$ в состояние с $J=0$. Действительно, рассмотрим интеграл

$$\int u_f^* \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial x_i} u_n d\tau.$$

Поскольку $J_f = J_n = 0$, волновые функции не изменятся при любом повороте системы координат. Если, в частности, выбрать в качестве оси вращения направление вектора \mathbf{k} , то не будет также меняться и $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$. Можно, например, для каждого i повернуть систему на 180° вокруг \mathbf{k} . Тогда $x_i \rightarrow -x_i$ и интеграл изменит знак, оставаясь неизменным по величине, что возможно только при равенстве его нулю.

Подытожим правила отбора для LS -связи:

1. Четность меняется.
2. Изменение конфигурации должно подчиняться условию

$$\Delta \sum l_i = \pm 1.$$

3. Мультиплетность не меняется; $\Delta S = 0$.
4. $\Delta M_s = 0$.
5. $\Delta L = 0, \pm 1$.
6. $\Delta M_L = 0, \pm 1$
7. $\Delta J = 0, \pm 1$.

8. Переход $J=0 \rightarrow J=0$ строго запрещен.

9. $\Delta M=0, \pm 1$.

Как видно, эти правила совершенно аналогичны рассмотренным ранее в связи с одноэлектронными спектрами. Правила 1, 7, 8 и 9 справедливы при произвольной связи. Правило 2 сохраняет силу до тех пор, пока можно пользоваться конфигурационным описанием. Остальные правила верны только для случая LS -связи. Напомним, что всякий раз, когда для описания состояния системы используются одноэлектронные волновые функции, четность состояния есть $+$ (или $-$), если $\sum_j l_j$ равна четному (или нечетному) числу. Даже если состояние системы не может быть аппроксимировано совокупностью одноэлектронных функций, мы все же можем с определенностью говорить о четности состояния благодаря тому, что добавки, появившиеся в качестве примесей к одноэлектронным собственным функциям, должны обладать той же самой четностью. Иными словами, в том, что касается четности, одноэлектронные волновые функции всегда дают хорошее приближение.

Важно отметить, что правило 5 разрешает переходы с $\Delta L=0$, запрещенные для одноэлектронных спектров. Запрет оказывался следствием правила отбора по четности; в случае одного электрона квантовое число $L=l$ непосредственно определяет четность, поэтому условие $\Delta l=0$ означало бы сохранение четности. С другой стороны, для многоэлектронного атома полный орбитальный момент L не имеет прямой связи с четностью, как это имеет место для суммы орбитальных моментов l индивидуальных одноэлектронных волновых функций. Мы видели, например, что в случае двух эквивалентных электронов с заданным l все триплетные состояния обладают нечетным L , но четность у всех этих состояний, конечно, положительна. Таким образом, условие $\Delta L=0$ совместимо с требованием изменения четности при переходе.

Следует отметить, далее, что хотя правило 9 следует из правил 4 и 6, правило 7 не является следствием правил 3 и 5. Рассмотрим, например, случай $J_1=L+1/2$, $J_2=L-1/2$; положим $L'=L-1$, тогда $J'_1=L-1/2$, $J'_2=$

$=L - 3/2$. Согласно правилам 3 и 5, все четыре перехода были бы возможны, однако правило 7 запрещает переход $J_1 \rightarrow J_2'$. Правила 4, 6 и 9 оказываются полезными только тогда, когда внешнее поле снимает вырождение по магнитным квантовым числам.

В случае LS -связи можно доказать следующее правило сумм для интенсивностей переходов. Для совокупности переходов, происходящих из одного мультиплетта LS в другой $L'S$, сумма интенсивностей линий, соответствующих заданному начальному уровню J , пропорциональна величине $2J+1$. Сумма интенсивностей линий, отвечающих данному конечному уровню J' , пропорциональна $2J'+1$ [2].

В случае промежуточной или jj -связи применимы только правила 1, 2, 7, 8 и 9. Правило сумм для интенсивностей уже не имеет места в сформулированном выше виде, однако существуют другие правила сумм [2].

Моменты высших порядков

Если переход запрещен, т. е. дипольный матричный элемент равен нулю, то нужно взять высшие члены разложения экспоненты $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Возьмем член второго порядка по $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$, положив $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ равным $k_z z$, и попытаемся выяснить физический смысл получившегося выражения. Пусть излучение поляризовано вдоль оси x , тогда оператор, присутствующий в матричном элементе, пропорционален оператору $\sum_i z_i (\partial/\partial x_i)$, который удобно записать в следующем виде:

$$\sum_i \left[\left(z_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) + \left(x_i \frac{\partial}{\partial z_i} + z_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \right]. \quad (13.32)$$

Первая часть этого выражения пропорциональна полному орбитальному моменту количества движения. Последний в свою очередь пропорционален магнитному (дипольному) моменту атома. Прделав обычное обобщение, с тем чтобы включить спиновый момент количества движения, мы приходим к выводу, что второй

член в мультипольном разложении соответствует магнитному дипольному излучению, матричный элемент для которого пропорционален

$$\langle f | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | i \rangle = \langle f | \mathbf{J} + \mathbf{S} | i \rangle. \quad (13.33)$$

Так как $[\mathbf{J}, H] = 0$, выражение (13.33) сводится к матричному элементу $\langle f | \mathbf{S} | i \rangle$, который равнялся бы нулю для случая чистой LS -связи. Иными словами, если бы отсутствовало спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к отклонениям от LS -связи, не было бы и магнитного дипольного излучения. Так как спин-орбитальное взаимодействие разрушает LS -связь, смешивая состояния с различными L, S , но в общем случае принадлежащие одной и той же конфигурации, то магнитное дипольное излучение имеет место. Однако оно является очень слабым ввиду того, что различие по энергиям двух таких состояний, относящихся к одной и той же конфигурации, довольно невелико.

Ниже приведены правила отбора для магнитного дипольного излучения:

1. Четность должна сохраняться.
2. $\Delta J = 0, \pm 1$.
3. $\Delta M = 0, \pm 1$.
4. Переход $J=0 \rightarrow J=0$ строго запрещен.
5. $\Delta i = \Delta n_i = 0$ (индекс i нумерует все орбитали).

(Для ядер магнитное дипольное излучение весьма существенно. Во-первых, связь в ядре скорее типа jj , чем LS . Но, даже если бы она была LS -связью, соответствующий матричный элемент был бы пропорционален величине

$$\langle f | \mathbf{L}_p + \mu_p \mathbf{S}_p + \mu_n \mathbf{S}_n | i \rangle, \quad (13.34)$$

где индексы p и n относятся к протону и нейтрону, соответственно, и $\mu_p = 2,8$, $\mu_n = -1,9$. Сохраняющейся величиной является $\mathbf{L}_p + \mathbf{S}_p + \mathbf{S}_n$, а не $\mathbf{L}_p + \mu_p \mathbf{S}_p + \mu_n \mathbf{S}_n$, поэтому магнитные дипольные переходы оказываются сильными.)

Действуя оставшейся частью операторного выражения (13.32) на волновую функцию u_n , приходим к следую-

щему тождеству:

$$2 \sum_l \left(x_l \frac{\partial}{\partial z_l} + z_l \frac{\partial}{\partial x_l} \right) u_n = \sum_l \left[\nabla_l^2 (z_l x_l u_n) - z_l x_l \nabla_l^2 u_n \right]. \quad (13.35)$$

Следовательно, матричный элемент от левой части тождества между функциями f и n пропорционален величине

$$\begin{aligned} & \left[\left(\sum_l z_l x_l \right) H - H \left(\sum_l z_l x_l \right) \right]_{fn} = \\ & = \left[\left(\sum_l z_l x_l \right), H \right]_{fn} \sim \left(\frac{d}{dt} \sum_l z_l x_l \right)_{fn} \sim \omega_{fn} \left(\sum_l z_l x_l \right)_{fn}. \end{aligned} \quad (13.36)$$

Это есть электрический квадрупольный момент атома, так что рассматриваемый член приводит к электрическому квадрупольному излучению.

Правила отбора для квадрупольного излучения одноэлектронного атома можно получить следующим образом. По правилам перемножения матриц имеем

$$(xy)_{fn} = \sum_{n'} x_{fn'} y_{n'n}.$$

Применяя дипольные правила отбора к матричным элементам операторов x и y , мы получаем $\Delta l = 0, \pm 2$, $\Delta m_l = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta S = 0$; $\Delta M_S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$; переход $l=0 \rightarrow l=0$ запрещен; переход $J=0 \rightarrow J=0$ запрещен. Видно также, что четность должна оставаться неизменной. С помощью общих соображений можно получить правила отбора для многоэлектронных атомов [2]. Если взять в только что перечисленных правилах L вместо l и модифицировать одно из них следующим образом: $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$, то результат будет применим и для многоэлектронных атомов. Переход $L=0 \rightarrow L=0$ остается запрещенным в случае LS -связи. Можно также показать, что запрещены переходы $L=0 \rightarrow L=1$ или $L=1 \rightarrow L=0$ и $J=0 \rightarrow J=1$, $J=1 \rightarrow J=0$ и $J=1/2 \rightarrow J=1/2$.

Мы видели (см. стр. 178), что отношение последовательных интегралов, происходящих от различных членов разложения $e^{ik \cdot r}$, есть величина порядка $ka \sim 1/300$, если в качестве характерной длины взять боровский радиус a_0 и $\hbar\omega_{fn} \sim Ry$. Квадрупольное излучение еще более ослабляется из-за того, что оно пропорционально малому по величине среднему по направлениям от произведения zx ($zx \sim \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$). Оказалось, что отношение вероятностей переходов для квадрупольного и дипольного излучения обычно меньше, чем 10^{-6} , так что время жизни состояний, которые могут затухать *только* благодаря квадрупольному излучению, превышает 10^{-2} сек.

Рассмотрим в качестве примера атом кислорода. Он обладает конфигурацией p^4 с возможными состояниями 3P , 1D , 1S . Основным состоянием является 3P , затем с интервалами порядка 1 эв расположены два других состояния. Дипольные переходы между ними запрещены вследствие того, что все они обладают одинаковыми четностями, так как конфигурация остается неизменной. Квадрупольный переход ${}^1S \rightarrow {}^1D$ разрешен и приводит к большому времени жизни. Переход ${}^1D \rightarrow {}^3P$ дважды запрещен из-за изменения S . Так как спин-орбитальное взаимодействие приводит к нарушениям LS -связи, переход ${}^1D \rightarrow {}^3P_{2,1}$ фактически может иметь место за счет магнитного дипольного излучения, но с очень большим временем жизни. В разрядной трубке, заполненной кислородом при разумном давлении, атомы в состоянии 1D распадаются благодаря столкновениям. Но в условиях низкого давления, например в ионосфере, излучение успевает произойти до столкновения. Таково происхождение известной красной линии утренней зари. Кислород возбуждается падающими извне протонами и потом возбужденное состояние распадается с излучением. Часто замечают также запрещенные переходы в солнечной короне и спектрах излучения некоторых туманностей. Сначала полагали, что такие линии соответствуют новому элементу небулию. Боуэн [36] окончательно установил, что подобные линии обусловлены запрещенными переходами сильно ионизованных атомов обычных элементов.

Абсолютные значения вероятностей переходов

Полная вероятность перехода посредством спонтанного излучения из состояния k в состояние n определяется выражением

$$A_{kn} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{kn}^3}{hc^3} |(\mathbf{r})_{kn}|^2. \quad (12.33)$$

Запишем его иначе, вводя силу осциллятора,

$$A_{kn} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} \omega_{kn}^2 f_{kn}. \quad (13.37)$$

Просуммируем теперь величины (12.33) или (13.37) по всем состояниям n , энергии которых меньше энергии начального состояния k , тогда мы получим полную вероятность (отнесенную к единице времени) того, что состояние k будет опустошено благодаря спонтанному излучению

$$\beta_k = \sum_{E_n < E_k} A_{kn}. \quad (13.38)$$

Величина, обратная этой, называется временем жизни состояния k

$$T_k = \frac{1}{\beta_k}. \quad (13.39)$$

В книге [7] приведены данные для квадратов дипольных моментов, сил осцилляторов и вероятностей переходов $nl \rightarrow n'l \pm 1$ для водорода. Обсудим качественно эти результаты.

Сила осциллятора быстро уменьшается с ростом квантового числа n' . Чтобы убедиться в этом, напомним, что в определение силы осциллятора входит радиальный интеграл

$$\left| \int r \mathcal{R}_{n'l'} \mathcal{R}_{nl} dr \right|^2.$$

Если $n \ll n'$, то функция \mathcal{R}_{nl} велика только при малых r . Но при малых r , как мы знаем, $\mathcal{R}_{n'l'} \sim n'^{-3}$, [см. (4.34)]. Следовательно, для больших n'

$$[n', n'l'] \sim \frac{1}{n'^3}. \quad (13.40)$$

С помощью правил сумм мы нашли, что если $n' > n$, то l' скорее всего превосходит l . Это правило подтверждается. Примеры приведены в табл. 23.

Таблица 23

Начальное состояние	Конечное состояние	Средняя сила осциллятора
2 <i>p</i>	3 <i>s</i>	0,014
	3 <i>d</i>	0,7
4 <i>f</i>	5 <i>d</i>	0,009
	5 <i>g</i>	1,35

В случае малых орбитальных квантовых чисел (эксцентричные орбиты боровской теории) переходы в непрерывный спектр происходят чаще, чем из состояний с большим орбитальным числом (с круговых орбит). Примеры значений сил осцилляторов для переходов из состояний nl в непрерывный спектр указаны в табл. 24.

Таблица 24

ПЕРЕХОДЫ ИЗ СОСТОЯНИЙ nl В НЕПРЕРЫВНЫЙ СПЕКТР

nl	Полная сила осциллятора
1 <i>s</i>	0,43
4 <i>s</i>	0,25
4 <i>f</i>	0,056

Таблица 25

ВРЕМЕНА ЖИЗНИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ nl

nl	Время жизни, сек
2 <i>p</i>	$0,16 \cdot 10^{-8}$
6 <i>p</i>	$4,1 \cdot 10^{-8}$
6 <i>h</i>	$61 \cdot 10^{-8}$

Вероятность излучения наиболее велика в случае, когда конечным состоянием является основное. Например, вероятности переходов из состояния 6*p* в различные другие таковы: $0,20 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ в состояние 1*s*; $0,03 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ в состояние 2*s*; $0,002 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ в состояние 5*s*.

Времена жизни сильно возбужденных состояний больше, чем умеренно возбужденных состояний. Вре-

мена жизни различных состояний nl приведены в табл. 25.

Для атомов щелочных металлов, когда валентный электрон движется под влиянием некулоновского потенциала, первой (так называемой резонансной) линии, соответствующей переходу $ns \rightarrow np$, отвечает намного большая сила осциллятора, чем линиям, соответствующим переходам из основного состояния ns в более высокие. Например, в табл. 26 указаны силы осциллятора для Na, соответствующие переходам с $3s$ уровня, и для сравнения приведены аналогичные величины для H.

Таблица 26

	Na	H
$3p$	0,98	0
$4p$	0,014	0,48
$6p$	0,001	0,05

Отметим, наконец, что в случае атома водорода дипольному переходу $2s \rightarrow 2p_{1/2}$ соответствует время жизни порядка 2 дней. Состояние $2s$ может распасться быстрее путем излучения двух квантов, при этом совершается переход в состояние $1s$. Время жизни по отношению к этому процессу составляет $1/7$ сек. Энергии каждого из этих двух квантов в отдельности могут быть произвольными, с тем лишь, чтобы сумма их равнялась разности энергий рассматриваемых уровней.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

В гл. 12 мы нашли дифференциальное поперечное сечение для такого процесса, в котором атом поглощает излучение частоты ω и электрон переходит в непрерывный спектр. Именно таковы экспериментальные условия для фотоэффекта. Мы получили выражение

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{e^2}{2\pi mc} \frac{k_f}{\omega} \left| \int u_f^* e^{ik \cdot r} \nabla_{\mathbf{A}} u_n d\tau \right|^2, \quad (12.14)$$

где нижний индекс f означает конечное состояние. Рассмотрим теперь три метода вычисления этого интеграла для атома водорода в предположении, что начальное состояние является основным.

Борновское приближение

Возьмем вместо волновой функции конечного состояния плоскую волну $e^{ik_f \cdot r}$. Это приближение разумно, если $p_f \gg p_{1s}$, где p_{1s} — импульс в основном состоянии. Мы имеем

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \hbar\omega - \frac{e^2}{2a_0} > 0.$$

Сверх того, должно выполняться неравенство

$$\hbar k_f \gg \sqrt{\frac{e^2 m}{a_0}}, \quad \text{или} \quad a_0^2 k_f^2 \gg 1. \quad (14.1)$$

Интеграл принимает вид

$$\int e^{-iq \cdot r} \frac{\partial u_{10}}{\partial x} d\tau, \quad (14.2)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}$. Пусть вектор поляризации \mathbf{A} направлен вдоль оси x , так что у вектора \mathbf{k} отсутствует x -компонента. Проинтегрируем по частям, подставим явное

выражение для волновой функции основного состояния атома водорода и после некоторых простых алгебраических операций получим для дифференциального поперечного сечения следующее выражение:

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{32e^2}{mc\omega} \frac{\cos^2 \alpha (k_f a_0)^3}{(1 + q^2 a_0^2)^4}, \quad (14.3)$$

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{x}}{k_f x}.$$

Выражение (14.3) содержит угловые переменные двойным образом. Во-первых, множитель $\cos^2 \alpha$ показывает, что электрон вылетает преимущественно в направлении вдоль электрического поля волны падающего света (вдоль вектора поляризации). Если бы волновая функция начального состояния была анизотропной, тогда вместо множителя $\cos^2 \alpha$ появилось бы выражение вида $A + B \cos^2 \alpha$.

Вторая угловая зависимость происходит от стоящей в знаменателе величины q^2

$$q^2 = k_f^2 \left[1 - 2 \frac{k}{k_f} \cos \theta + \left(\frac{k}{k_f} \right)^2 \right], \quad (14.4)$$

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_f}{kk_f}.$$

На основании неравенства (14.1) можно заключить, что

$$\frac{k}{k_f} = \frac{\omega}{ck_f} \approx \frac{\hbar k_f}{2mc} = \frac{v}{2c}, \quad (14.5)$$

где v — скорость выбитого электрона. Поскольку мы рассматриваем нерелятивистский случай, можно написать

$$q^2 = k_f^2 \left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta \right). \quad (14.6)$$

Далее, $q^2 a_0^2 \sim k_f^2 a_0^2 \gg 1$. Следовательно, можно заменить величину $1 + q^2 a_0^2$ на $k_f^2 a_0^2 \left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta \right)$. Замечая, что

$\cos \alpha = \sin \theta \cos \varphi$, находим окончательно

$$\sigma(\theta, \varphi) = \frac{32e^2}{m\omega(k_f a_0)^5} \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \theta\right)^4}. \quad (14.7)$$

Угловую зависимость выражения (14.7) легко интерпретировать. Если пренебречь членом с v/c , что оправдано в нерелятивистском приближении, то окажется, что рассматриваемая величина пропорциональна $\cos^2 \alpha$ и максимальна в направлении электрического поля падающей световой волны. Этот результат означает, что электрон из начального s -состояния переходит в конечное состояние, для которого $m=0$ (если в качестве оси квантования выбрать направление поля, т. е. ось x). Это находится в соответствии с правилами отбора, установленными в гл. 13. По отношению к направлению распространения распределение имеет максимум в экваториальной плоскости, $\theta = \pi/2$. Если учесть теперь член, описывающий влияние отдачи и пропорциональный v/c , то этот максимум сдвинется вперед приблизительно до угла

$$\theta_{\text{макс}} \approx \frac{\pi}{2} - 4 \frac{v}{c}. \quad (14.8)$$

Множитель 4 здесь не имеет особого значения; он был бы иным для других начальных состояний.

Интегрируя выражение (14.7) по угловым переменным и пренебрегая членами порядка $(v/c)^2$, получаем

$$\sigma = 2^8 \frac{\pi}{3} \frac{e^2}{\hbar c} a_0^2 \left(\frac{Ry}{\hbar\omega}\right)^{7/2}. \quad (14.9)$$

С другой стороны, воспользовавшись дипольным приближением для выражения (12.14), мы пришли бы к следующему результату для σ :

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{\omega} \frac{k_f}{2\pi m c} \frac{1}{\hbar^2} |(p_x)_{fn}|^2 &= \\ &= \frac{e^2}{\omega} \frac{k_f m}{2\pi c} \frac{\omega_{fn}^2}{\hbar^2} |(x)_{fn}|^2 \sim \omega^{3/2} |(x)_{fn}|^2, \end{aligned} \quad (14.10)$$

так как $\omega_{fn} \sim k_f^{1/2}$. Сравнивая этот результат с выражением (14.9), находим, что $|x_{fn}|^2 \sim \omega^{-5}$. Этот вывод

справедлив, если волновая функция конечного состояния u_f нормирована на единичную амплитуду $e^{ik_f \cdot r}$. Если бы вместо этого была использована нормировка по шкале энергий, то появился бы лишний множитель $\rho(k_f)$ — число состояний в единичном интервале энергий вблизи k_f . Так как $\rho(k_f) \sim k_f \sim \omega^{1/2}$, дипольный матричный элемент при нормировке волновой функции конечного состояния на единичную энергию ведет себя при больших частотах ω как

$$|x_{fn}^E|^2 \sim \omega^{-9/2}. \quad (14.11)$$

Это согласуется с нашим прежним выводом, полученным с помощью правила сумм (см. стр. 190).

Дипольное приближение

Во втором методе расчета фотоэлектрического эффекта полностью пренебрегают влиянием отдачи, но используют точные волновые функции непрерывного спектра. Подобный расчет описан, например, в книге [7]. Результат гласит:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{2^9 \pi^2}{3} a_0^2 \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{Ry}{\hbar \omega} \right)^4 f(n'), \\ f(n') &= \frac{e^{-4n' \operatorname{arccotg} n'}}{1 - e^{-2\pi n'}}, \\ \hbar \omega &= \left(1 + \frac{1}{n'^2} \right) Ry. \end{aligned} \quad (14.12)$$

В случае больших $\hbar \omega$ число n' становится малым и

$$f(n') \approx \frac{1}{2\pi n'} \approx \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\hbar \omega}{Ry} \right)^{1/2}.$$

Тогда

$$\sigma = \frac{2^8 \pi}{3} a_0^2 \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{Ry}{\hbar \omega} \right)^{7/2}, \quad (14.9)$$

что совпадает с борновским приближением. Этого и следовало ожидать, так как при больших энергиях квантов света, когда $\hbar \omega \gg Ry$, борновское приближение должно быть применимым, а при $v \ll c$ эффектами отдачи можно пренебречь, что фактически и было сделано при выводе

выражения (14.9). Вблизи границы фотоэлектрического эффекта $n' \rightarrow \infty$ и поэтому

$$f(n') \approx e^{-4} \left(1 + \frac{4}{3n'^2}\right) \approx e^{-4} \left(1 + \frac{1}{n'^2}\right)^{4/3}, \quad (14.13)$$

$$f(n') \approx e^{-4} \left(\frac{\hbar\omega}{Ry}\right)^{4/3}.$$

Тогда

$$\sigma = \frac{2^9 \pi^2 e^{-4}}{3} a_0^2 \frac{e^2}{\hbar c} \left(\frac{Ry}{\hbar\omega}\right)^{2/3}. \quad (14.14)$$

Так как при этом $\hbar\omega \approx Ry$, последнее выражение можно представить следующим образом:

$$\sigma = 31 \frac{a_0^2 e^2}{\hbar c}. \quad (14.15)$$

Появления множителей a_0^2 и $e^2/(\hbar c)$ можно было ожидать просто из соображений размерности; численный множитель 31 мог быть получен только прямым расчетом. Ввиду того что этот множитель велик, в области энергий выше порога фотоэлектрического эффекта имеет место сильное поглощение рентгеновских лучей.

Грубая оценка

Третий метод расчета поперечного сечения фотоэлектрического эффекта основан на весьма грубом приближении и полезен в тех случаях, когда о системе известно очень немного, например при рассмотрении неводородных атомов. Пусть волновая функция конечного состояния нормирована на δ -функцию от энергии, т. е.

$$\int d\tau u_f(\mathbf{r}) \left\{ \int_{E-\Delta E}^{E+\Delta E} dE' u_{f'}(\mathbf{r}) \right\} = 1. \quad (14.16)$$

Соответствующая сила осциллятора есть df/dE . В пренебрежении отдачей

$$\sigma = 2\pi^2 e^2 \frac{\hbar}{mc} \frac{df}{dE}. \quad (14.17)$$

В случае атома водорода можно положить

$$\frac{df}{dE} = \frac{(Ry)^2}{(\hbar\omega)^3} 2 \times 0,43.$$

Эта величина выбрана таким образом, чтобы было выполнено условие

$$\int_{Ry}^{\infty} d(\hbar\omega) \frac{df}{dE} = 0,43,$$

ибо такой, как мы знаем, должна быть полная сила осциллятора для перехода из состояния $1s$ в непрерывный спектр. Зависимость от частоты ω выбрана в соответствии с эмпирическими данными по поглощению рентгеновских лучей, она является промежуточной между зависимостями $\omega^{-7/2}$, (14.9) и $\omega^{-8/3}$, (14.14). При $\hbar\omega = Ry$ формула (14.17) дает

$$\sigma = 34a_0^2 \frac{e^2}{\hbar c}. \quad (14.18)$$

Это следует сравнить с точной формулой (14.15). Ошибка составляет 10%.

СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Рассмотрим процесс столкновения частицы с зарядом ze с атомом, атомный номер которого есть Z . Будем предполагать, что скорость частицы достаточно велика для того, чтобы можно было применять борновское приближение, но тем не менее задача остается нерелятивистской. (Все же многие из последующих формул будут записаны в виде, справедливом и в релятивистском случае.) Таким образом, мы предполагаем, что начальная скорость частицы лежит в пределах между значениями $(Z/137)c$ и примерно $c/2$.

Гамильтониан всей системы имеет вид

$$H = H_a + H_p + H^1. \quad (15.1)$$

Здесь H_a — гамильтониан атома, H_p — гамильтониан свободной частицы и H^1 — гамильтониан взаимодействия, т. е. часть, описывающая взаимодействие падающей частицы с электронами и ядром атома. Воспользуемся нестационарной теорией возмущений, т. е. разложим собственные функции полного гамильтониана H по полному набору собственных функций гамильтониана $H_a + H_p$ и будем рассматривать H^1 как возмущение:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (15.2a)$$

$$\psi = \sum_n c_n(\mathbf{k}, t) \psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0} e^{-i(E_n + W)t/\hbar}, \quad (15.2b)$$

$$H^1 = -ze^2 \left[\sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_{0j}} - \frac{Z}{r_0} \right]. \quad (15.2b)$$

В выражении (15.2b) c_n представляет собой n -й коэффициент разложения, зависящий от \mathbf{k} — волнового вектора падающей частицы — и от времени. Функция ψ_n

есть собственная функция гамильтониана H_a , описывающая n -е состояние атома, в котором его энергия равна E_n . Эта функция зависит от $3Z$ координат, соответствующих Z электронам атома. (Мы полностью пренебрегаем здесь спином.) Выражение $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0}$ есть собственная функция свободной частицы, \mathbf{r}_0 и W — ее радиус-вектор и энергия, включая и энергию покоя частицы. В гамильтониане взаимодействия r_{0j} есть расстояние между падающей частицей и j -м электроном. Первый член в H^1 описывает потенциальную энергию взаимодействия частицы с атомными электронами; второй член — взаимодействие ее с ядром. Мы считаем, конечно, что ядро покоится в начале координат.

Тогда уравнение (15.2а) эквивалентно следующей бесконечной системе уравнений для коэффициентов c_n :

$$i\hbar \frac{\partial c_n(\mathbf{k}, t)}{\partial t} = \sum_{n'} c_{n'}(\mathbf{k}', t) \int \psi_n^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \times \\ \times H^1 \psi_{n'}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_0} \times \\ \times e^{i\omega_{nn'}t} d\tau_0 d\tau \quad (d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_Z); \quad (15.3a)$$

$$\omega_{nn'} = \frac{(E_n + W) - (E_{n'} + W')}{\hbar}. \quad (15.3б)$$

Здесь величины n, \mathbf{k}, W отвечают начальному состоянию атома и падающей частицы, а n', \mathbf{k}', W' — конечному состоянию.

В нулевом приближении возьмем

$$c_n(\mathbf{k}', t) = \delta_{n'0}. \quad (15.4)$$

(первоначально атом находится в основном состоянии ψ_0 и параметры падающей частицы суть \mathbf{k}_0 и W_0). Тогда в первом приближении для амплитуды вероятности перехода получим

$$i\hbar \frac{\partial c_n(\mathbf{k}', t)}{\partial t} = \int \psi_n^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \times \\ \times H^1 \psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}_0} d\tau_0 d\tau e^{i(E_n + W - E_0 - W_0)t/\hbar}. \quad (15.5)$$

Таким образом, вероятность перехода из начального состояния в n -е оказывается заметной только в том слу-

чае, когда выполняется условие

$$E_n + W = E_0 + W_0, \quad (15.6)$$

т. е. обычный закон сохранения энергии. Поперечное сечение рассеяния, равное вероятности перехода в единицу времени, деленной на величину падающего потока (т. е. на скорость падающей частицы v_0), имеет вид

$$\sigma(\theta, \varphi) = (ze^2)^2 \frac{2\pi}{\hbar v_0} \left| \int \psi_n^* \psi_0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} \left(\frac{Z}{r_0} - \sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_{0j}} \right) d\tau_0 d\tau \right|^2 \times \\ \times \delta(E_n + W - E_0 - W_0), \quad (15.7a)$$

где вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} \quad (15.7b)$$

равен (с точностью до множителя \hbar) передаче импульса при рассеянии, а углы θ, φ определяют направление вектора \mathbf{k} . Так как значение энергии W принадлежит непрерывному спектру (мы предполагаем при этом, что падающая частица не захватывается), то выражение (15.7a) надо проинтегрировать по небольшому интервалу энергий вблизи W и заменить δ -функцию на $\rho(W)$ — плотность состояний по энергии, равную $p^2 dp / (2\pi\hbar)^3 dW$. (Обычный множитель — объем — включен в нормировку волновых функций свободной частицы.) Учитывая, что $dW/dp = v$ и $p^2/v = (W/c^2)^2 v$, получаем для поперечного сечения рассеяния

$$\sigma(\theta, \varphi) = \left(\frac{Wze^2}{c^2 2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{v}{v_0} \left| \int \psi_n^* \psi_0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} \left(\frac{Z}{r_0} - \sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_{0j}} \right) d\tau_0 d\tau \right|^2. \quad (15.8)$$

Нетрудно проинтегрировать по координатам падающей частицы. Интеграл $\int f(\mathbf{r}_0) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} d\tau_0$ можно вычислить, заметив, что $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} = -(1/q^2) \nabla^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}$ и

$$\int f(\mathbf{r}_0) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} d\tau_0 = -\frac{1}{q^2} \int (\nabla^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}) f(\mathbf{r}_0) d\tau_0 = \\ = -\frac{1}{q^2} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} \nabla^2 f(\mathbf{r}_0) d\tau_0. \quad (15.9)$$

Последнее выражение получается в результате двойного интегрирования по частям и отбрасывания поверхностных членов. Имеем

$$\begin{aligned} \int \left[\frac{Z}{r_0} - \sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_{0j}} \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} d\tau_0 &= \\ &= -\frac{1}{q^2} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} \left[\nabla_0^2 \frac{Z}{r_0} - \sum_{j=1}^Z \nabla_0^2 \frac{1}{r_{0j}} \right] d\tau_0 = \\ &= \frac{4\pi}{q^2} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0} \left[Z\delta(\mathbf{r}_0) - \sum_{j=1}^Z \delta(r_{0j}) \right] d\tau_0 = \\ &= \frac{4\pi}{q^2} \left[Z - \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right], \quad (15.10) \end{aligned}$$

$$\sigma(\theta, \varphi) = \left(\frac{2ze^2W}{\hbar^2 c^2 q^2} \right)^2 \frac{v}{v_0} \left| \int \psi_n^* \psi_0 \left(Z - \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right) d\tau \right|^2. \quad (15.11)$$

Отметим, что $\sigma(\theta, \varphi) \sim 1/q^4$ совершенно так же, как в формуле Резерфорда. Это показывает, что наиболее вероятными являются акты рассеяния с малыми передачами импульса.

Упругое рассеяние

Рассмотрим сначала процессы упругого рассеяния, при которых $\psi_n = \psi_0$, $v = v_0$. Первый член в интеграле (15.11) сразу дает Z . Второй член,

$$\sum_{j=1}^Z \int |\psi_0|^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} d\tau_1 \dots d\tau_Z$$

можно записать следующим образом:

$$\sum_{j=1}^Z \int \left\{ \int |\psi_0|^2 \prod_{i \neq j} d\tau_i \right\} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} d\tau_j. \quad (15.12a)$$

Очевидно, в фигурных скобках стоит плотность вероятности для j -го электрона. Введем величину

$$\rho(\mathbf{r}_j) = Z \int |\psi_0|^2 \prod_{i \neq j} d\tau_i. \quad (15.12б)$$

Тогда интеграл (15.12а) можно переписать в виде

$$\sum_{j=1}^Z \frac{1}{Z} \int \rho(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} d\tau_j. \quad (15.12в)$$

Замечая, что векторы \mathbf{r}_j здесь являются просто переменными интегрирования, и вводя величину $\rho(\mathbf{r})$ — полную электронную плотность в точке \mathbf{r} , — преобразуем интеграл (15.12в) к виду

$$F(q) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\tau. \quad (15.12г)$$

Величину $F(q)$ называют форм-фактором. Согласно приведенному выше определению ρ , мы имеем

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\tau = Z. \quad (15.12д)$$

Если θ — угол рассеяния (угол между векторами \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}), то $iq = 2p \sin(\theta/2)$ для упругого рассеяния. Формула для дифференциального поперечного сечения при упругом рассеянии в направлении θ , φ такова:

$$\begin{aligned} \sigma(\theta, \varphi) &= \left(\frac{ze^2 W}{2p^2 c^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} |Z - F(q)|^2 = \\ &= \left(\frac{ze^2}{2p v} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} |Z - F(q)|^2. \end{aligned} \quad (15.13)$$

Разложим величину $Z - F(q)$ в ряд по степеням q . Член нулевого порядка исчезает согласно равенству (15.12д). Член первого порядка пропорционален величине $\int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\tau$, представляющей собой среднее значение дипольного момента атома, и потому тождественно обращается в нуль. Первый неисчезающий член пропорцио-

нален $q^2 \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d\tau$. Как видно, при рассеянии на малые углы дифференциальное поперечное сечение не зависит от угла, а зависит просто от среднеквадратичного расстояния электронов от ядра. Видно также, что особенность при $q=0$, свойственная формуле Резерфорда, здесь исчезает. Когда $qa \ll 1$, где a — характерный радиус атома, $F(q) \ll Z$.

Скорость входит в сечение рассеяния только в виде произведения pv . В нерелятивистском предельном случае эта величина равна удвоенной кинетической энергии. В обратном предельном случае $v \rightarrow c$, $pv \approx W$. Зависимость от pv оказывается точной при любых скоростях.

Форм-фактор для тяжелых атомов можно оценить с помощью теории Томаса — Ферми, а для произвольных атомов, и с большей точностью, — по методу Хартри — Фока.

Неупругое рассеяние

В случае неупругого рассеяния, когда $n \neq 0$, общая формула (15.11) для дифференциального поперечного сечения сводится к следующей:

$$\sigma(\theta, \varphi) = \left(\frac{2ze^2W}{c^2\hbar^2q^2} \right)^2 \frac{v}{v_0} \left| \int \sum_{j=1}^Z \psi_n^* \psi_0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} d\tau_1 \dots d\tau_Z \right|^2. \quad (15.14)$$

Тот член из интеграла (15.11), который был пропорционален Z , здесь обращается в нуль благодаря ортогональности волновых функций ψ_0 и ψ_n . Напомним, что функции ψ_n , ψ_0 описывают электроны в атоме. В частности, если аппроксимировать их детерминантами Слэ-

тера и заметить, что величина $\sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$ представляет со-

бой одноэлектронный оператор, можно прийти к заключению, что неупругое рассеяние имеет место, только если начальное и конечное состояния отличаются лишь одной орбиталью.

Оценим порядок величины qa :

$$\begin{aligned}
 q^2 &= k_0^2 + k^2 - 2k_0k \cos \theta; \\
 q_{\text{мин}} &= k_0 - k = \frac{p_0 - p}{\hbar} = \\
 &= \frac{\Delta p}{\hbar} \approx \frac{\Delta W}{\hbar v}, \text{ так как } \frac{dW}{dp} = v; \\
 q_{\text{мин}} &\approx \frac{E_n - E_0}{\hbar v} \neq 0.
 \end{aligned} \tag{15.15}$$

Положим $E_n - E_0 \approx Ry \approx e^2/a$; величина $e^2/\hbar = u_0$ есть скорость электрона на первой борновской орбите. Следовательно,

$$q_{\text{мин}} \approx \frac{u_0}{va}, \quad q_{\text{мин}}a \sim \frac{u_0}{v} \ll 1, \tag{15.16}$$

так как предполагается, что борновское приближение применимо. Далее,

$$q_{\text{макс}} = k + k_0 \approx 2k_0, \quad q_{\text{макс}}a \gg 1. \tag{15.17}$$

Поэтому при изменении q в пределах от $k - k_0$ до $k + k_0$ параметр qa пробегает значения от значительно меньших единицы до намного превышающих единицу.

В случае $qa \ll 1$ разложим экспоненту. Член нулевого порядка исчезает вследствие ортогональности волновых функций. Первый неисчезающий член приводит к интегралу

$$iq \cdot \int \psi_n^* \psi_0 \sum_j \mathbf{r}_j d\tau, \tag{15.18}$$

представляющему собой дипольный момент для перехода $0 \rightarrow n$. Поскольку поперечное сечение содержит множитель q^{-4} , наиболее вероятны акты рассеяния с малыми q , а при таких процессах, как мы видим, столкновения вызывают главным образом переходы, которые разрешены также оптически. Результат (15.18) во все не зависит от приближения Хартри — Фока. В случае $qa \approx 1$ возможны любые переходы, а не только дипольные.

При $qa \gg 1$ интеграл, входящий в формулу (15.14), становится очень малым из-за быстрых осцилляций экспоненты, за исключением того случая, когда подобным

же образом ведет себя и волновая функция ψ_n . Если воспользоваться детерминантным приближением, то интеграл приводится к виду

$$\int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} u_n^*(\mathbf{r}) u_0(\mathbf{r}) d\tau. \quad (15.19)$$

Эта величина может быть большой только при условии, что u_n изменяется как $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$, т. е. если возбужденный атомный электрон в конечном состоянии обладает импульсом, примерно равным q . Отсюда мы заключаем, что существует приближенный закон сохранения импульса для системы из падающей частицы и возбужденного электрона; иными словами в случае $qa \gg 1$ приобретаемый ядром импульс невелик.

Этот результат важен при определении величины $q_{\text{макс}}$, так как $\hbar q_{\text{макс}}$ теперь имеет смысл максимального импульса, который может быть передан электрону падающей частицей массы M в результате столкновения, при котором сохраняются полные импульс и энергия этих двух частиц. В нерелятивистском случае из элементарной классической механики следует

$$\hbar q_{\text{макс}} = \frac{2Mm v_0}{M + m}, \quad (15.20a)$$

$$\hbar q_{\text{макс}} \approx 2m v_0, \quad \text{если } M \gg m, \quad (15.20б)$$

$$\hbar q_{\text{макс}} \approx m v_0, \quad \text{если } M \approx m. \quad (15.20в)$$

В последнем случае (когда атом сталкивается с электроном) обычно в качестве выбитого из атома рассматривают более медленный из двух участвующих в процессе электронов. В связи с этим формула (15.20в) видоизменяется следующим образом:

$$\hbar q_{\text{макс}} \approx \frac{m v_0}{\sqrt{2}}. \quad (15.20г)$$

Более того, в этом случае возникает обменный член между падающим и атомным электронами, который приводит к уменьшению поперечного сечения, когда q — величина порядка $q_{\text{макс}}$.

Энергетические потери падающей частицы

Когда заряженная частица проходит сквозь вещество, она испытывает множество соударений, поперечное сечение для каждого из которых определяется формулой (15.11). Неупругие столкновения происходят даже на больших расстояниях между частицей и атомом, ограниченных сверху величиной $1/q_{\text{мин}}$, которая составляет примерно 100 атомных радиусов при $v \rightarrow c$. (В релятивистской области это расстояние растет далее пропорционально ρ .) При таких столкновениях частица теряет свою кинетическую энергию и в конце концов останавливается.

Убыль энергии на единицу длины пути есть

$$-\frac{dW}{dx} = \sum_n N \int \sigma_n(\theta, \varphi) d\Omega (E_n - E_0), \quad (15.21)$$

где N — концентрация атомов. Величина $\int \sigma_n(\theta, \varphi) d\Omega$ представляет собой полное поперечное сечение неупругого столкновения, в результате которого атом приходит в конечное состояние с энергией E_n ; разность $E_n - E_0 = W_0 - W$ равна потере энергии частицей при этом столкновении. Суммирование по n проводится по всем атомным состояниям, что дает полную потерю энергии частицей $-dW/dx$.

Чтобы вычислить эту величину, рассмотрим сначала выражение

$$\frac{v}{v_0} d\Omega = 2\pi \frac{v}{v_0} \sin \theta d\theta. \quad (15.22)$$

Согласно формуле (15.15),

$$q dq = k k_0 \sin \theta d\theta. \quad (15.23)$$

В нерелятивистском случае имеем

$$k = \frac{mv}{h}, \quad k_0 = \frac{mv_0}{h}, \quad (15.24)$$

$$\frac{v}{v_0} d\Omega = 2\pi \frac{k}{k_0} \sin \theta d\theta = \frac{2\pi q dq}{k_0^2}.$$

В релятивистском случае в очень хорошем приближении можно положить $v=v_0$ и $k=k_0$; при этом соотношение (15.24) по-прежнему выполняется. Тогда на основании (15.14), (15.21) и (15.24) находим

$$-\frac{dW}{dx} = N \sum_n \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{2\pi q dq}{k_0^2 q^4} \left(\frac{2ze^2 W_0}{\hbar^2 c^2} \right)^2 \times \\ \times \left| \int \psi_n^* A \psi_0 d\tau \right|^2 (E_n - E_0), \quad (15.25)$$

где, по определению, $A = \sum_i e^{iq \cdot r_i}$. Мы заменили здесь W на W_0 . Но $W_0/\hbar c^2 k_0 = 1/v_0$ как в релятивистской области, так и в нерелятивистской. Поэтому

$$-\frac{dW}{dx} = 2\pi N \left(\frac{2ze^2}{\hbar v_0} \right)^2 \sum_n \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{q^3} \left| \int \psi_n^* A \psi_0 d\tau \right|^2 (E_n - E_0). \quad (15.26)$$

Допустим теперь, что можно поменять местами суммирование по n и интегрирование по q . Это — приближение, так как величины q_{\max} и q_{\min} обе зависят от E_n . После этого выражение (15.26) принимает вид

$$-\frac{dW}{dx} = 2\pi N \left(\frac{2ze^2}{\hbar v_0} \right)^2 \int_{\bar{q}_{\min}}^{\bar{q}_{\max}} \frac{dq}{q^3} \sum_n \left| \int \psi_n^* A \psi_0 d\tau \right|^2 (E_n - E_0). \quad (15.27)$$

Здесь черточки над пределами интегрирования по q указывают, что в качестве таких пределов использованы подходящие усредненные значения, не зависящие от n .

Сумму по n теперь можно вычислить точно. Сначала запишем ее как

$$\sum_n |A_{n0}|^2 (E_n - E_0) = \sum_n (A_{n0})^* A_{n0} (E_n - E_0) = \\ = \sum_n (A^*)_{0n} [H, A]_{n0} = (A^* [H, A])_{00}. \quad (15.28)$$

Эту величину мы вычислим в нерелятивистском случае

$$H = V + \sum_i \frac{p_i^2}{2m}. \quad (15.29)$$

Потенциал V , конечно, коммутирует с A . Отсюда

$$\begin{aligned} [H, A] &= \sum_{i, j} -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla_j^2, e^{iq \cdot r_i}] = \\ &= \sum_{i, j} -\frac{\hbar^2}{2m} (-q^2 e^{iq \cdot r_i} + 2iq \cdot e^{iq \cdot r_i} \nabla_j) \delta_{ij} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j e^{iq \cdot r_j} (q^2 - 2iq \cdot \nabla_j), \end{aligned} \quad (15.30)$$

$$(A^* [H, A])_{00} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i, j} \int \psi_0^* e^{-iq \cdot r_i} e^{iq \cdot r_j} (q^2 - 2iq \cdot \nabla_j) \psi_0 d\tau. \quad (15.31)$$

Будем считать, что функция ψ_0 вещественна (что мы всегда вправе сделать); тогда перепишем правую часть равенства (15.31) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i \neq j} \int e^{iq \cdot (r_j - r_i)} [q^2 \psi_0^2 - iq \cdot \nabla_j \psi_0^2] d\tau + \\ + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int (q^2 \psi_0^2 - iq \cdot \nabla_i \psi_0^2) d\tau. \end{aligned} \quad (15.32a)$$

Второй член в первом интеграле проинтегрируем по частям, опустив поверхностный член. Тогда результат точно сократится с первым членом первого интеграла. Второй член второго интеграла равен нулю, что можно установить с помощью интегрирования по частям. Следовательно, вместо выражения (15.32a) получим

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int q^2 \psi_0^2 d\tau = \frac{\hbar^2}{2m} Zq^2. \quad (15.32b)$$

Это есть замечательное обобщение правила f -сумм.

Вернемся к уравнению (15.27). Имеем

$$-\frac{dW}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{mv_0^2} NZ \ln \frac{\bar{q}_{\max}}{\bar{q}_{\min}}, \quad (15.33)$$

Величина NZ , очевидно, есть полное число электронов в единице объема. В качестве \bar{q}_{\max} можно использовать выражение (15.20б), не зависящее от энергии, а в качестве \bar{q}_{\min} мы возьмем среднее значение величины (15.15)

$$\frac{\bar{q}_{\max}}{\bar{q}_{\min}} = \frac{2mv_0^2}{I_{\text{ср}}}, \quad I_{\text{ср}} = (E_n - E_0)_{\text{ср}}. \quad (15.34)$$

Это выражение обычно используется в формуле для эффективного торможения. Можно, однако, продвинуться несколько дальше и найти зависимость величины $I_{\text{ср}}$ от Z с помощью модели Томаса — Ферми. Это было сделано Блохом, который показал, что

$$I_{\text{ср}} = CZ, \quad (15.35)$$

где C — некоторая константа. Опыт подтвердил этот закон, и для C было найдено эмпирическое значение около 10 эв. Окончательная формула для эффективного торможения в случае тяжелых нерелятивистских частиц выглядит тогда следующим образом:

$$-\frac{dW}{dx} = \frac{4\pi z^2 e^4}{mv_0^2} NZ \ln \frac{2mv_0^2}{CZ}. \quad (15.36)$$

Эта величина зависит только от скорости частицы, но не от ее массы. Дальнейшие расчеты можно найти, например, в книге [37].

Ч а с т ь II

*РЕЛЯТИВИСТСКИЕ
ТЕОРИИ*

УРАВНЕНИЕ КЛЕЙНА — ГОРДОНА

Нерелятивистское уравнение Шредингера для свободной частицы можно получить, если заменить E на $i\hbar(\partial/\partial t)$ и \mathbf{p} на $(\hbar/i)\nabla$ в нерелятивистской формуле

$$\frac{p^2}{2m} = E. \quad (16.1)$$

Если произвести ту же замену в релятивистской формуле

$$c^2 p^2 + m^2 c^4 = E^2, \quad (16.2)$$

то получится уравнение Клейна — Гордона:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = -\hbar^2 c^2 \nabla^2 \psi + m^2 c^4 \psi. \quad (16.3)$$

Это уравнение было также получено Шредингером.

Зададимся целью найти такие величины ρ и \mathbf{j} , которые удовлетворяли бы следующим критериям: величина ρ должна быть вещественной, интеграл от нее $\int \rho dt$ должен сохраняться во времени и преобразовываться как скаляр при преобразованиях Лоренца; кроме того, требуется, чтобы удовлетворялось уравнение непрерывности вида

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (16.4)$$

Чтобы выполнить поставленную задачу, определим ρ и \mathbf{j} следующим образом:

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar}{mc^2} \text{Im} \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}, \quad (16.5a)$$

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*). \quad (16.5b)$$

Ясно, что величина ρ вещественна; можно проверить также, что соотношение (16.4) удовлетворяется. Рассмотрим 4-вектор $(c\rho, \mathbf{j})$ и потребуем, чтобы волновая функция ψ достаточно быстро убывала на больших расстояниях r . Тогда, используя уравнение (16.4), находим, что интеграл $\int \rho d\tau$ является лоренц-инвариантной величиной и не зависит от времени.

Уравнение (16.3) имеет решение

$$\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (16.6)$$

где

$$\hbar^2 \omega^2 = (\hbar^2 c^2 k^2 + m^2 c^4). \quad (16.7)$$

Чтобы это уравнение переходило в (16.2), потребуем

$$E = \hbar \omega, \quad \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (16.8)$$

Тогда

$$E = \pm c \sqrt{p^2 + m^2 c^2}. \quad (16.9)$$

Физическая интерпретация уравнения Клейна — Гордона

Уравнение Клейна — Гордона можно записать в явно инвариантном виде

$$\square^2 \psi = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi, \quad (16.10)$$

$$\square^2 \equiv \nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}.$$

Так как волновая функция ψ имеет только одну компоненту, она должна преобразовываться как скаляр при преобразованиях Лоренца. Это означает также, что частица (или, как будет видно в дальнейшем, квантовое поле), описываемая функцией ψ , не должна обладать никакими другими степенями свободы, помимо трансляций в пространстве — времени. В частности, уравнение Клейна — Гордона (без добавления дополнительных уравнений) может описывать только частицы нулевого спина, такие, как π - или K -мезоны.

Заменяя $i\hbar(\partial\psi/\partial t)$ на E в выражении (16.5а), мы получаем

$$\rho = \frac{E}{mc^2} |\psi|^2. \quad (16.11)$$

В нерелятивистском приближении $E \approx mc^2$, и ρ и \mathbf{j} сводятся к нерелятивистским выражениям для плотности и тока вероятности. Однако в общем случае ни ρ нельзя интерпретировать как плотность вероятности, ни функцию ψ нельзя рассматривать как амплитуду вероятности найти частицу в данной точке пространства. Это видно из того, что выражение (16.5а) может принимать как положительные, так и отрицательные значения, тогда как плотность вероятности должна быть величиной неотрицательной. Неопределенность знака выражения (16.5а) проистекает из того обстоятельства, что как $\psi(\mathbf{r}, t)$, так и $\partial\psi/\partial t$ могут (и должны) быть заданы произвольно в начальный момент времени $t=0$, иначе нельзя определить решение $\psi(\mathbf{r}, t)$, так как уравнение Клейна—Гордона—второго порядка по времени, а не первого, как нерелятивистское уравнение Шредингера. Поэтому если выражение (16.5а) положительно при некотором значении $\partial\psi/\partial t$, то вследствие произвольности выбора производной по времени значение $-\partial\psi/\partial t$ также будет приемлемым, и при таком выборе величина ρ станет отрицательной. Так как в уравнение (16.3) входит вторая производная по времени, то для того, чтобы удовлетворить уравнению непрерывности (16.4), величина ρ должна содержать первую производную. Из формулы (16.11) видно, что ρ может принять отрицательное значение из-за существования решений с отрицательной энергией. Дальнейшим следствием описанных свойств уравнения Клейна—Гордона является то, что теряет силу квантовомеханический постулат, согласно которому волновая функция ψ определяется своим начальным значением в некоторый момент времени.

Из-за этих затруднений от уравнения Клейна—Гордона сначала отказались. Правильную интерпретацию уравнения Клейна—Гордона дали Паули и Вейскопф [38]. Они предложили рассматривать это уравнение как классическое уравнение поля (подобно уравнениям

электромагнитного поля) и затем проквантовать его; мы рассмотрим эту программу в гл. 19. Тогда становится разумной интерпретация величин ρ и \mathbf{j} как плотностей заряда и тока частиц — квантов этого поля.

Для свободной частицы нет нужды рассматривать решения с отрицательной энергией, ибо если энергия свободной частицы превышает mc^2 , то частица никогда не сможет перейти в состояние с энергией, меньшей $-mc^2$. В этом случае величина ρ остается положительно определенной, и возникает вопрос, возможна ли тогда вероятностная интерпретация. Эта проблема была исследована Ньютоном и Вигнером [60], которые дали положительный ответ, но установили, что при этом собственные функции оператора координаты будут уже не дельтообразны. Вместо $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ появятся довольно сложные функции, описывающие частицу, не локализованную в точке, а размазанную по области с размерами порядка \hbar/mc .

В присутствии внешних полей возможны переходы в состояния с отрицательной энергией E . Такие состояния, согласно теории Паули и Вейскопфа, следует понимать как состояния частиц с положительной энергией, но с отрицательным зарядом (если положительные значения E соответствуют положительному заряду). Переходы из состояния с $E > 0$ в состояние с $E < 0$ интерпретируются как рождение (или уничтожение) пары частиц с зарядами противоположных знаков. Мы обсудим этот вопрос более подробно в гл. 18 в связи с уравнением Дирака.

Взаимодействие с внешним электромагнитным полем

Чтобы учесть влияние электромагнитного поля, задаваемого потенциалами \mathbf{A} , φ , сделаем обычную замену

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &\rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \\ E &\rightarrow E - e\varphi. \end{aligned} \quad (16.12)$$

Получим

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \right)^2 \psi = \left(\frac{c\hbar}{i} \nabla - e\mathbf{A} \right)^2 \psi + m^2 c^4 \psi. \quad (16.13)$$

В результате подстановки

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi'(\mathbf{r}, t) e^{-(imc^2 t/\hbar)} \quad (16.14)$$

уравнение (16.13) сводится к следующему:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi'}{\partial t^2} + 2i\hbar [mc^2 - e\varphi] \frac{\partial \psi'}{\partial t} - \\ - e\varphi \left[2mc^2 - e\varphi + i\hbar \frac{\partial \ln \varphi}{\partial t} \right] \psi' = \\ = [-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + 2ie\hbar c \mathbf{A} \cdot \nabla + ie\hbar c (\nabla \cdot \mathbf{A}) + e^2 \mathbf{A}^2] \psi'. \end{aligned}$$

Считая, что

$$\left| i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} \right| = O(e\varphi \psi'),$$

и пренебрегая энергией $e\varphi$ по сравнению с mc^2 , получаем

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{ie\hbar}{2mc} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2mc^2} + e\varphi \right] \psi. \quad (16.15)$$

Это есть не что иное, как нерелятивистское уравнение Шредингера с электромагнитным полем. Можно показать, что при градиентном преобразовании функция ψ приобретает лишь фазовый множитель $\exp(ie\chi/\hbar c)$, где χ — произвольная функция. Если в уравнение надо включить еще потенциалы других типов, то прежде всего нужно определить их свойства относительно преобразования Лоренца. Если они ведут себя как 4-векторы, то их следует добавить к $(c\varphi, \mathbf{A})$. Если же они преобразуются как релятивистские скаляры, то их можно включить в член mc^2 .

Кулоновское поле

Полагая

$$\begin{aligned} \mathbf{A} = 0, \quad e\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \psi(\mathbf{r}, t) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-iEt/\hbar}, \\ \rho = \alpha r, \quad \alpha^2 = \frac{4(m^2 c^4 - E^2)}{\hbar^2 c^2}, \quad \lambda = \frac{2E\gamma}{\hbar c \alpha}, \\ \gamma = \frac{Ze^2}{\hbar c}, \quad E = mc^2 \left(1 + \frac{\gamma^2}{\lambda^2} \right)^{-1/2}, \end{aligned} \quad (16.16)$$

мы получаем из уравнения (16.13)

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1) - \gamma^2}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (16.17)$$

Последнее уравнение описывает поведение бесспиновой частицы в кулоновском поле. Оно не относится к атому водорода, так как электрон обладает спином $1/2$.

Уравнение (16.17) похоже на уравнение Шредингера для атома водорода, отличаясь от него тем, что из $l(l+1)$ вычитается релятивистский поправочный член γ^2 . Заметим, что $\lim_{c \rightarrow \infty} \gamma^2 = 0$. Однако величина λ не

мала, так как γ входит в нее вместе с большим множителем E/c .

Для малых радиусов ρ мы имеем $R \sim \rho^s$, где

$$s_{\pm} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2}. \quad (16.18)$$

В нерелятивистском пределе $s_+ = l$, $s_- = -l - 1$, откуда следует вывод, что надо рассматривать только значение s_+ . Правильность этого вывода неочевидна, так как при $l=0$ и $\gamma \neq 0$ мы имеем $s_+ = -1/2 + \sqrt{1/4 - \gamma^2} < 0$, так что R расходится. Следовательно, надо дополнительно обсудить условие конечности волновых функций.

Как видно из сказанного, нельзя потребовать, чтобы волновая функция ψ была всюду конечной. Разумно потребовать, чтобы она была нормируемой, т. е. чтобы интеграл $\int \psi^2 d\tau$ был конечным. Это накладывает ограничение $s > -3/2$. Ясно, что оно удовлетворяется для s_+ . К сожалению, это условие удовлетворяется также и для s_- при $l=0$ (а также и при больших числах l для достаточно больших значений γ , но эти большие γ являются нефизическими, как мы увидим ниже).

Достаточно сильное ограничение можно получить, потребовав, чтобы были конечными матричные элементы кинетической энергии. Как следует из уравнения (16.17), соответствующее условие имеет вид

$$\int \left(\frac{dR}{dr} \right)^2 r^2 dr < \infty. \quad (16.19)$$

Отсюда следует неравенство $s > -1/2$. Оно удовлетворяется только для s_+ . Условие (16.19) сохраняет силу также и в нерелятивистской теории.

Таким путем мы оставляем одно, и только одно, решение радиального уравнения (16.17) для каждого значения l . Это есть необходимое и достаточное условие того, чтобы решения R образовывали полную, но не «сверхполную» систему.

Из формулы (16.18) видно, что число s становится комплексным при $\gamma > 1/2$ и $l=0$, т. е. $s = -1/2 + is_2$. Такое комплексное значение s неприемлемо, так как тогда на малых расстояниях r волновая функция ведет себя как

$$r^{s_1} e^{ls_2 \ln r}, \quad s = s_1 + is_2, \quad (16.20)$$

т. е. совершает здесь бесконечное число колебаний. Далее, условие (16.19) приводит к неравенству $\text{Re } s > -1/2$, которое в рассматриваемом случае не выполняется. Согласно определениям (16.16) $\gamma = Z/137$, так что $\gamma > 1/2$ для многих из существующих ядер. Далее, мы знаем, что уравнение Клейна—Гордона предполагается справедливым для π -мезонов. Разрешение возникающего затруднения состоит в том, что ядра обладают конечными размерами; фактически радиусы больших ядер с $Z > 137/2$ в несколько раз превышают комптоновскую длину волны π -мезона, $h/m_\pi c = 1,4 \cdot 10^{-13}$ см, и поэтому особенность (16.20) не появляется.

Дальнейшее решение дифференциального уравнения (16.17) проводится с помощью обычного метода рядов. Требуется, чтобы ряд обрывался на некотором конечном числе членов; это имеет место в том, и только в том, случае, когда

$$\lambda = n' + \frac{1}{2} + \left[\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \gamma^2 \right]^{1/2}, \quad (16.21)$$

где n' — целое отрицательное число. Согласно определениям (16.16), это означает, что

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \{ \gamma^2 / [n' + 1/2 + V(l + 1/2)^2 - \gamma^2]^2 \}}}. \quad (16.22)$$

Полагая $n = n' + l + 1$ и проводя разложение по степеням параметра γ^2 , получаем

$$E = mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} - \frac{\gamma^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] + O(\gamma^6) = \\ = mc^2 - \frac{Ry}{n^2} - \frac{Ry \gamma^2}{n^3} \left(\frac{1}{l + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) + O(Ry \gamma^6). \quad (16.23)$$

Первый член здесь есть энергия покоя, второй представляет собой нерелятивистскую формулу Ридберга для энергии. Третий член дает релятивистскую поправку; он, как видно, снимает вырождение по квантовому числу l . Полное расщепление уровней тонкой структуры, согласно формуле (16.23), равно

$$\frac{4 Ry \gamma^2}{n^3} \left[\frac{n-1}{2n-1} \right]. \quad (16.24)$$

Расщепление, экспериментально наблюдаемое в спектре атома водорода, составляет примерно половину этой величины. Приведенное выше значение расщепления должно было бы наблюдаться в π -мезонных атомах (без учета влияния размеров ядра), но никакой экспериментальной проверки здесь не имеется.

УРАВНЕНИЕ ДИРАКА. ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ

В своей работе [39], несомненно принадлежащей к числу крупнейших физических исследований, выполненных в нашем столетии, Дирак получил релятивистское волновое уравнение, свободное от трудности с отрицательной плотностью состояний. До тех пор, пока Паули и Вейскопф не дали новой интерпретации уравнения Клейна — Гордона, считалось, что уравнение Дирака является единственным правильным релятивистским уравнением. Теперь мы знаем, что и уравнение Дирака и уравнение Клейна — Гордона одинаково верны; уравнение Дирака описывает частицы со спином $1/2$, а уравнение Клейна — Гордона соответствует частицам с нулевым спином. Два этих уравнения описывают большинство известных элементарных частиц (хотя само определение понятия «элементарная частица» недавно было подвергнуто сомнению). Можно формально развить идеи теории Дирака применительно к описанию частиц ненулевой массы покоя с большими значениями спина, но эти теории не имеют успеха, так как учет взаимодействия с электромагнитным полем приводит в них к неустрашимым расходимостям. Мы не будем рассматривать ни такого типа обобщений, ни оказавшихся удачными уравнений Вейля [40], описывающих релятивистские частицы с нулевой массой покоя и спином $1/2$ или 1. Первое из них, соответствующее нейтрино, можно рассматривать как естественный результат упрощения уравнения Дирака.

Вывод уравнения Дирака

Чтобы не допустить появления отрицательных плотностей вероятности, нужно, чтобы в выражении для ρ не было производных по времени. Следовательно, в

волновом уравнении не должно быть производных по времени выше первого порядка. Поскольку в теории относительности координаты x , y , z и ct рассматриваются симметрично, волновая функция Дирака ψ должна удовлетворять дифференциальному уравнению первого порядка по всем четырем координатам. Далее, уравнение обязано быть линейным, в противном случае нарушился бы квантовомеханический принцип суперпозиции. Кроме того, принцип соответствия требует, чтобы удовлетворялось уравнение Клейна — Гордона, ибо это означает просто, что справедливо уравнение (16.2), т. е. что в предельном случае больших квантовых чисел справедлива классическая релятивистская теория.

Подобная ситуация имеет место в электродинамике. Уравнения Максвелла — первого порядка по пространственным координатам и по времени. С другой стороны, каждая компонента поля удовлетворяет волновому уравнению второго порядка, аналогичному уравнению (16.3), но с нулевой массой покоя. Эти два требования не противоречат друг другу благодаря тому обстоятельству, что каждое из уравнений Максвелла связывает различные компоненты поля. Такую структуру можно принять в качестве руководящего принципа при выводе уравнения Дирака.

Допустим, что волновая функция ψ состоит из N компонент ψ_l ; конкретного значения N мы пока не задаем. Наиболее общее уравнение, удовлетворяющее перечисленным выше требованиям, можно записать в виде

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi_l}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \sum_{n=1}^N \alpha_{ln}^k \frac{\partial \psi_n}{\partial x^k} + \frac{imc}{\hbar} \sum_{n=1}^N \beta_{ln} \psi_n = 0, \quad (17.1)$$

$l = 1, 2, \dots, N$, $x^k = x, y, z$ для $k = 1, 2, 3$.

Для свободной частицы все точки пространства и все моменты времени эквивалентны (однородность пространства — времени). Поэтому величины α_{ln}^k и β_{ln} должны быть безразмерными константами, не зависящими от \mathbf{r} и \mathbf{p} и коммутирующими с ними.

Все N уравнений (17.1) можно записать в более компактном виде, введя матрицу, состоящую из одного

столбца,

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix},$$

и квадратные матрицы порядка N , α^k и β . Далее, можно определить векторную матрицу

$$\alpha = \alpha^1 \mathbf{i} + \alpha^2 \mathbf{j} + \alpha^3 \mathbf{k}.$$

Тогда система уравнений (17.1) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \alpha \cdot \nabla \psi + \frac{imc}{\hbar} \beta \psi = 0. \quad (17.2)$$

Наличие N компонент у волновой функции ψ должно соответствовать новой степени свободы частицы, подобно тому как компоненты максвелловского поля описывают поляризацию светового кванта. Ниже мы увидим, что роль этой новой степени свободы играет спин частицы.

Попытаемся теперь найти такие выражения для плотности вероятности ρ и плотности тока \mathbf{j} , которые удовлетворяли бы приведенным выше условиям и требованию положительной определенности ρ . Положим, по определению,

$$\rho = \psi^\dagger \psi, \quad (17.3)$$

где ψ^\dagger — величина, эрмитово-сопряженная столбцу компонент ψ_j , т. е. матрица из одной строки и N столбцов, компоненты которой комплексно сопряжены соответствующим компонентам ψ . Очевидно, ψ^\dagger подчиняется уравнению

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} + \nabla \psi^\dagger \cdot \alpha^\dagger - \frac{imc}{\hbar} \psi^\dagger \beta^\dagger = 0. \quad (17.4)$$

Здесь надо было изменить взаимное расположение волновой функции ψ и матриц α и β , так как матрица ψ^\dagger состоит из одной строки.

Чтобы получить выражение для \mathbf{j} , напомним уравнение непрерывности

$$\left(\psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \psi\right) + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (17.5)$$

Умножая уравнение (17.2) слева на ψ^\dagger , уравнение (17.4) справа на ψ и складывая результаты, мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^\dagger \psi) + \nabla \psi^\dagger \cdot \alpha^\dagger \psi + \psi^\dagger \alpha \cdot \nabla \psi + \\ + \frac{imc}{\hbar} (\psi^\dagger \beta \psi - \psi^\dagger \beta^\dagger \psi) = 0. \end{aligned} \quad (17.6)$$

Чтобы это уравнение тождественно совпадало с (17.5), потребуем выполнения следующих равенств:

$$\beta^\dagger = \beta, \quad (17.7)$$

$$\alpha^\dagger = \alpha,$$

$$\mathbf{j} = c\psi^\dagger \alpha \psi. \quad (17.8)$$

Соотношения (17.7) выражают совершенно естественное условие эрмитовости матриц Дирака. То, что они действительно необходимы, следует из того факта, что уравнение (17.2) можно записать в виде

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (17.9)$$

$$H = \left(c\alpha \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla + \beta mc^2 \right). \quad (17.10)$$

Ясно, что если оператор H должен быть эрмитовым, то этим свойством должны обладать матрицы α и β . Определения (17.3) и (17.8) дают наиболее простые выражения для плотности вероятности и тока, удовлетворяющие уравнению непрерывности.

Матрицы Дирака. I

Чтобы найти дальнейшие свойства матриц Дирака, подействуем на уравнение (17.2) оператором

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \alpha \cdot \nabla - \frac{imc}{\hbar} \beta.$$

Получим

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l (\alpha^k \alpha^l + \alpha^l \alpha^k) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^k \partial x^l} - \\ - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \beta^2 \psi + \frac{imc}{\hbar} \sum_k (\alpha^k \beta + \beta \alpha^k) \frac{\partial \psi}{\partial x^k}. \quad (17.11)$$

Мы симметризовали здесь произведение $\alpha^k \alpha^l$, что вполне допустимо, ибо операторы $\partial/\partial x^k$ и $\partial/\partial x^l$ коммутируют. Чтобы матричное уравнение (17.11) согласовывалось с уравнением Клейна — Гордона для каждой компоненты волновой функции, матрицы Дирака обязаны удовлетворять условиям

$$\frac{1}{2} (\alpha^k \alpha^l + \alpha^l \alpha^k) = \delta^{kl} I, \\ \alpha^k \beta + \beta \alpha^k = 0, \\ (\alpha^k)^2 = \beta^2 = I, \quad (17.12)$$

где I — единичная матрица.

Докажем теперь две важные теоремы относительно матриц Дирака. Согласно (17.12), можем написать

$$\beta \alpha^k = -\alpha^k \beta = (-I) \alpha^k \beta. \quad (17.13a)$$

Составим детерминанты матриц, фигурирующих в правой и левой частях (17.13a),

$$(\det \beta)(\det \alpha^k) = (-1)^N (\det \alpha^k)(\det \beta). \quad (17.13б)$$

Условия (17.12) показывают, что матрицы α^k и β имеют обратные матрицы, поэтому ни один из детерминантов в нуль не обращается, и мы получаем

$$(-1)^N = 1. \quad (17.13в)$$

Следовательно, число N — размерность матриц — является четным.

Так как $\beta^2 = (\alpha^k)^2 = I$, то обратной каждой из этих матриц будет она сама. Следовательно, равенство (17.13a) можно переписать в виде

$$(\alpha^k)^{-1} \beta \alpha^k = -\beta. \quad (17.14a)$$

Составляя шпурь от обеих сторон последнего равенства, получаем

$$\text{Sp}[(\alpha^k)^{-1} \beta \alpha^k] = \text{Sp}[\alpha^k (\alpha^k)^{-1} \beta] = \text{Sp}(\beta) = \text{Sp}(-\beta). \quad (17.14б)$$

Следовательно,

$$\text{Sp}(\beta) = 0. \quad (17.14в)$$

Аналогичный результат справедлив и для других матриц

$$\text{Sp}(\alpha^k) = 0. \quad (17.14г)$$

Ковариантная форма уравнения Дирака

С целью записать уравнение Дирака в ковариантной форме введем новые матрицы

$$\begin{aligned} \beta &= \gamma^0, \\ \beta \alpha &= \gamma, \\ \gamma^\mu &= (\gamma^0, \gamma), \\ x^\mu &= (ct, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (17.15)$$

Матрица γ^0 эрмитова, а остальные — антиэрмитовы. Сказанное можно компактно записать в следующем виде:

$$(\gamma^\mu)^\dagger = \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0. \quad (17.16)$$

Мы будем использовать метрический тензор $g_{\mu\nu}$, определив его равенствами

$$g_{00} = 1; \quad g_{kk} = -1, \quad k = 1, 2, 3; \quad g_{\mu\nu} = 0, \quad \mu \neq \nu.$$

Будем поднимать и опускать индексы матриц γ , хотя они и не представляют собой компонент 4-вектора,

$$\gamma_\mu = g_{\mu\nu} \gamma^\nu \quad (17.17)$$

(подразумевается суммирование по повторяющимся греческим индексам). Правила перестановки (17.12) для матриц γ можно записать единым образом

$$\begin{aligned} \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu &= 2g^{\mu\nu}, \\ \gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu &= 2g_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (17.18)$$

Умножая уравнение (17.2) на $i\hbar\beta$, получаем

$$i\hbar\gamma^\mu \frac{\partial\psi}{\partial x^\mu} - mc\psi = 0. \quad (17.19)$$

Введем «сопряженную по Дираку» волновую функцию $\bar{\psi}$,

$$\bar{\psi} = \psi^\dagger \gamma^0, \quad (17.20a)$$

и умножим уравнение (17.4) на $i\hbar\gamma^0\gamma^0$. Придем к уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu} \bar{\psi}\gamma^\mu + mc\bar{\psi} = 0. \quad (17.20b)$$

4-вектор тока определяется равенством

$$\frac{j^\mu}{c} = \bar{\psi}\gamma^\mu\psi = \left(\rho, \frac{\mathbf{j}}{c}\right). \quad (17.21)$$

Поддействовав теперь на уравнение (17.19) оператором $i\hbar\gamma^\mu (\partial/\partial x^\mu)$, мы получим

$$\begin{aligned} 0 &= -\hbar^2\gamma^\mu\gamma^\nu \frac{\partial^2}{\partial x^\nu \partial x^\mu} \psi - i\hbar mc\gamma^\nu \frac{\partial}{\partial x^\nu} \psi = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} [\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu] \frac{\partial^2}{\partial x^\nu \partial x^\mu} \psi - m^2c^2\psi = \\ &= -\hbar^2 g^{\mu\nu} \frac{\partial^2}{\partial x^\nu \partial x^\mu} \psi - m^2c^2\psi = \\ &= p^\mu p_\mu \psi - m^2c^2\psi = \left[\left(\frac{E^2}{c^2} - p^2\right) - m^2c^2\right] \psi. \quad (17.22) \end{aligned}$$

Мы ввели здесь 4-импульс

$$p^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p}\right).$$

При симметризации произведения $\gamma^\mu\gamma^\nu$ был использован тот факт, что операторы дифференцирования коммутируют. Уравнение (17.22) показывает, что релятивистская связь между энергией и импульсом сохраняется.

Матрицы Дирака. II

Докажем теперь несколько теорем относительно матриц Дирака. Для исследования этих матриц не обязательно предполагать их эрмитовыми, и мы не будем делать этого. Соотношениями, определяющими их, служат, конечно, правила перестановки (17.18). Любое множество величин, удовлетворяющих условиям $\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}$, называется алгеброй Клиффорда.

Можно из четырех матриц γ образовать новые, составляя произведения каких-либо двух или более из них. Так как квадрат каждой из матриц γ равен $\pm I$, имеет смысл рассматривать только произведения, в которых все множители различны. Порядок следования сомножителей несуществен, так как матрицы или коммутируют, или антикоммутируют. Это означает, что существует $2^4 - 1$ различных произведений четырех матриц γ . (Число различных комбинаций, которые можно составить из n элементов, равно $2^n - 1$.) Добавляя еще единичную матрицу I , получаем перечисленные ниже 16 различных матриц:

$$\begin{aligned}
 & I, \\
 & \gamma^0, \quad i\gamma^1, \quad i\gamma^2, \quad i\gamma^3, \\
 & \gamma^0\gamma^1, \quad \gamma^0\gamma^2, \quad \gamma^0\gamma^3, \quad i\gamma^2\gamma^3, \quad i\gamma^3\gamma^1, \quad i\gamma^1\gamma^2, \quad (17.23) \\
 & i\gamma^0\gamma^2\gamma^3, \quad i\gamma^0\gamma^3\gamma^1, \quad i\gamma^0\gamma^1\gamma^2, \quad \gamma^1\gamma^2\gamma^3, \\
 & i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 \equiv i\gamma_5.
 \end{aligned}$$

Обозначим элементы этого множества через Γ_l , $l=1, 2, \dots, 16$. Можно проверить, что имеют место следующие свойства (по повторяющимся латинским индексам суммирования нет):

$$\Gamma_l \Gamma_m = a_{lm} \Gamma_n, \quad a_{lm} = \pm 1 \quad \text{или} \quad \pm i, \quad (17.24)$$

$$\Gamma_l \Gamma_m = I \quad \text{тогда, и только тогда, когда} \quad l = m, \quad (17.25)$$

$$\Gamma_l \Gamma_m = \pm \Gamma_m \Gamma_l. \quad (17.26)$$

Если $\Gamma_l \neq I$, то всегда существует матрица Γ_k такая, что

$$\Gamma_k \Gamma_l \Gamma_k = -\Gamma_l. \quad (17.27)$$

Теорема 1

$$\text{Sp}(\Gamma_l) = 0 \quad (\Gamma_l \neq I). \quad (17.28)$$

Доказательство

Выберем номер k матрицы таким, чтобы для рассматриваемой матрицы Γ_l можно было воспользоваться свойством (17.27). Используя еще равенство (17.25), получаем

$$\text{Sp}(\Gamma_k \Gamma_l \Gamma_k) = \text{Sp}(\Gamma_l \Gamma_k \Gamma_k) = \text{Sp}(\Gamma_l) = -\text{Sp}(\Gamma_l).$$

Теорема 2

Сумма

$$\sum_{k=1}^{16} x_k \Gamma_k = 0, \quad \text{только если } x_k = 0; \quad k = 1, 2, \dots, 16. \quad (17.29)$$

Доказательство

Умножая равенство (17.29) на Γ_m , находим

$$x_m I + \sum_{k \neq m} x_k \Gamma_k \Gamma_m = x_m I + \sum_{k \neq m} x_k a_{km} \Gamma_n = 0,$$

причем $\Gamma_n \neq I$, так как $k \neq m$. Возьмем шпур

$$x_m \text{Sp} I = - \sum_{k \neq m} x_k a_{km} \text{Sp}(\Gamma_n) = 0,$$

согласно теореме 1. Отсюда

$$x_m = 0.$$

Первый важный результат, который дает нам теорема 2, таков: матрицы Γ_k невозможно представить с помощью матриц, размерность которых меньше четырех, так как из последних нельзя составить 16 линейно независимых матриц, которые мы могли бы использовать в качестве матриц Γ . Будем считать отныне, что размерность матриц γ равна именно четырем. Подчеркнем следующее — тот факт, что уравнению Дирака можно удовлетворить четырехмерными матрицами, не является следствием четырехмерности пространства — времени.

Из теоремы 2 следует, в частности, что любую четырехмерную матрицу X можно однозначно записать в виде линейной комбинации матриц Γ_k

$$X = \sum_{k=1}^{16} x_k \Gamma_k. \quad (17.30)$$

Умножая это равенство на Γ_m и находя шпур, получаем

$$\text{Sp}(X\Gamma_m) = x_m \text{Sp}(\Gamma_m\Gamma_m) + \sum_{k \neq m} x_k \text{Sp}(\Gamma_k\Gamma_m) = x_m \text{Sp}(I), \quad (17.31)$$

$$x_m = \frac{1}{4} \text{Sp}(X\Gamma_m).$$

В качестве дальнейшего следствия из теоремы 2 мы можем усилить утверждение, выраженное равенством (17.24). Именно, теперь мы можем сказать, что $\Gamma_l\Gamma_m = a_{lm}\Gamma_n$, где все матрицы Γ_n различны при разных индексах m и фиксированных l . Действительно, предположим обратное:

$$\begin{aligned} \Gamma_l\Gamma_m &= a_{lm}\Gamma_n, \\ \Gamma_l\Gamma_{m'} &= a_{lm'}\Gamma_n, \quad \Gamma_m \neq \Gamma_{m'}. \end{aligned} \quad (17.32a)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Gamma_m &= a_{lm}\Gamma_l\Gamma_n, \\ \Gamma_{m'} &= a_{lm'}\Gamma_l\Gamma_n \end{aligned} \quad (17.32b)$$

и

$$\Gamma_m = \frac{a_{lm}}{a_{lm'}} \Gamma_{m'}, \quad (17.32в)$$

что противоречит свойству линейной независимости матриц Γ_k .

Теорема 3

Любая матрица X , коммутирующая со всеми матрицами γ^μ , кратна единичной.

Доказательство

Предположим, что матрица X не кратна единичной. Если матрица X коммутирует со всеми γ , то она ком-

мутирует со всеми матрицами Γ_i : $X = \Gamma_i X \Gamma_i$. Используя разложение (17.30), мы можем написать

$$X = x_m \Gamma_m + \sum_{k \neq m} x_k \Gamma_k, \quad \Gamma_m \neq I. \quad (17.33a)$$

Согласно соотношению (17.27), существует такая матрица Γ_i , что $\Gamma_i \Gamma_m \Gamma_i = -\Gamma_m$, и, по предположению, X коммутирует с этой Γ_i . Следовательно,

$$\begin{aligned} X &= x_m \Gamma_m + \sum_{k \neq m} x_k \Gamma_k = \Gamma_i X \Gamma_i = \\ &= x_m \Gamma_i \Gamma_m \Gamma_i + \sum_{k \neq m} x_k \Gamma_i \Gamma_k \Gamma_i = -x_m \Gamma_m + \sum_{k \neq m} x_k (\pm 1) \Gamma_k. \end{aligned} \quad (17.33b)$$

Поскольку такое разложение является единственным, мы получаем $x_m = -x_m = 0$. Так как матрица Γ_m была произвольной, с тем исключением, что $\Gamma_m \neq I$, мы доказали, что условие

$$[X, \gamma^\mu] = 0 \quad \text{для всех } \mu \quad (17.33b)$$

дает $X = aI$.

Теорема 4

Доказанные выше свойства позволяют нам получить другой важный результат, известный как фундаментальная теорема Паули. Эта теорема гласит: если заданы два набора четырехрядных матриц γ^μ и γ'^μ и для каждого из них удовлетворяются правила перестановки (17.18), то существует такая несингулярная матрица S , что

$$\gamma'^\mu = S \gamma^\mu S^{-1}. \quad (17.34)$$

Доказательство

Положим

$$S = \sum_{l=1}^{16} \Gamma_l' F \Gamma_l, \quad (17.35)$$

где F — произвольная четырехрядная матрица; каждая из матриц Γ_i представляет собой одно из 16 произведений, образованных из γ^μ , матрицы Γ_i' аналогичным

образом построены из γ'^{μ} . Согласно свойству (17.24), $\Gamma_i \Gamma_j = a_{ij} \Gamma_k$; тогда $\Gamma_i \Gamma_j \Gamma_i \Gamma_j = a_{ij}^2 \Gamma_k^2$; следовательно,

$$\begin{aligned}\Gamma_j \Gamma_i &= (\Gamma_i \Gamma_j)^{-1} = a_{ij}^2 \Gamma_i \Gamma_j = a_{ij}^3 \Gamma_k, \\ \Gamma'_i \Gamma'_j &= a_{ij} \Gamma'_k,\end{aligned}$$

так как матрицы Γ'_i , отмеченные штрихом, построены по тому же образцу, что и нештрихованные матрицы. Тогда для произвольного индекса i мы имеем

$$\Gamma'_i S \Gamma_i = \sum_j \Gamma'_i \Gamma'_j F \Gamma_j \Gamma_i = \sum_j a_{ij}^4 \Gamma'_k F \Gamma_k. \quad (17.36)$$

Поскольку $a_{ij}^4 = 1$ и суммирование по j проводится по всем 16 элементам, его можно заменить суммированием по $k = k(j)$, что дает, согласно определению (17.35),

$$\Gamma'_i S \Gamma_i = S. \quad (17.37)$$

Чтобы показать, что матрица S несингулярна, рассмотрим величину S'

$$S' = \sum_{i=1}^{16} \Gamma_i G \Gamma'_i, \quad (17.38)$$

Здесь G — произвольная матрица. По соображениям симметрии

$$\Gamma_i S' \Gamma'_i = S' \quad (17.39a)$$

для любого i . Учитывая равенство (17.37), можем написать

$$S' S = \Gamma_i S' \Gamma'_i \Gamma_i S \Gamma_i = \Gamma_i S' S \Gamma_i. \quad (17.39b)$$

Отсюда по теореме 3 следует, что $S' S = aI$.

Далее, $a \neq 0$, так как матрицы F и G , входящие в определения (17.35) и (17.38), можно выбрать произвольно. (Легко показать, используя в качестве матриц F и G матрицы с единственным отличным от нуля элементом, что равенство $a=0$ для всех таких F и G противоречило бы линейной независимости матриц Γ_k .) Следовательно, матрица S несингулярна и

$$\gamma^\mu = S \gamma'^\mu S^{-1}. \quad (17.34)$$

Более того, матрица S определяется однозначно с точностью до постоянного численного множителя. Действительно, предположим, что $S_1 \gamma^\mu S_1^{-1} = S_2 \gamma^\mu S_2^{-1}$. Тогда $S_2^{-1} S_1 \gamma^\mu = \gamma^\mu S_2^{-1} S_1$, а это означает, что $S_2^{-1} S_1 = aI$, или $S_1 = aS_2$. Далее, если по заданным четырем матрицам γ^μ , удовлетворяющим правилам перестановки (17.18), определить матрицы $\gamma'^\mu = S \gamma^\mu S^{-1}$, то очевидно, что новые матрицы также будут удовлетворять соотношениям (17.18).

В заключение отметим, что матрица γ_5 в (17.23) антикоммутирует с γ^μ при любом μ и $(\gamma_5)^2 = -I$. Нижний индекс 5 поднимать нельзя.

Явный вид матриц Дирака

Дадим здесь одно из возможных матричных представлений матриц Дирака. Ясно, что соотношения (17.7) и (17.12), или при другом выборе (17.16) и (17.18), не определяют матриц однозначно. Поэтому при решении задач обычно лучше не вводить явных выражений для них.

Мы видели, что матрицы Дирака должны состоять по крайней мере из четырех строк и столбцов. Ограничимся именно такими, четырехрядными матрицами. Ранее мы установили, что шпуры матриц β и α^k должны равняться нулю. В большинстве задач, включая атомные, рассматриваются частицы, движущиеся с умеренными скоростями. При этом член с mc^2 в гамильтониане наиболее велик, и удобно представить β в виде диагональной матрицы. Вместе с условиями $\text{Sp } \beta = 0$ и $\beta^2 = I$ это приводит к выбору

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (17.40a)$$

где I — двухрядная единичная матрица.

Три матрицы α , для того чтобы антикоммутировать с β и быть эрмитовыми, должны иметь следующий вид:

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & A^k \\ A^{k\dagger} & 0 \end{pmatrix}, \quad (17.40b)$$

где двухрядные матрицы A^k не обязательно эрмитовы. Они также должны антикоммутировать друг с другом, и их квадраты должны быть единичными матрицами. Вспомним, что как раз такими свойствами обладают матрицы Паули σ . Очевидно, все соотношения (17.12) будут выполняться, если положить

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (17.40в)$$

и принять определение (17.40а). Тогда, согласно (17.15) и (17.23), получим

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ -\sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_5 = -i \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix}. \quad (17.40г)$$

Мы увидим, что выбор матриц Дирака в виде (17.40а) и (17.40в) удобен при обсуждении вопросов, связанных со спином. В предельном релятивистском случае обычно удобнее диагонализировать матрицу γ_5 . Конечно, все физические следствия не должны зависеть от выбора представления.

Релятивистская инвариантность уравнения Дирака

Прежде чем решать уравнение Дирака и извлекать из него физические следствия, мы покажем, что физические результаты не зависят от выбора лоренцевой системы отсчета, использованной при их выводе. Если уравнение Дирака решено в двух различных системах, то решения должны описывать одно и то же физическое состояние. Это не означает, что компоненты ψ не меняются при преобразовании Лоренца. Ситуация здесь аналогична положению с тензором электромагнитного поля, когда компоненты напряженностей \mathcal{E} и \mathcal{H} преобразуются, но форма уравнений Максвелла остается инвариантной. Так и здесь мы увидим, что величины ψ преобразуются, но форма уравнения Дирака остается неизменной.

Наиболее общее однородное (т. е. не включающее пространственно-временных трансляций) преобразова-

ние Лоренца можно записать следующим образом:

$$x'^{\mu} = a_{\nu}^{\mu} x^{\nu}, \quad (17.41a)$$

где

$$a_{\mu}^{\nu} a_{\lambda}^{\mu} = a^{\nu\mu} a_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda}^{\nu}, \quad a_{\mu}^{\nu} - \text{вещественные числа.} \quad (17.41б)$$

Равенство (17.41б) вытекает из условия инвариантности вещественной квадратичной формы $x^{\mu} x_{\mu}$.

В частном случае стандартного преобразования Лоренца (движение двух координатных систем вдоль их общей оси x с относительной скоростью v , причем начала координат совпадают в момент времени $t=0$) величины a_{ν}^{μ} имеют вид

$$a_{\nu}^{\mu} = \begin{matrix} & \mu \rightarrow \\ \nu \downarrow & \begin{pmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad (17.41в)$$

$$\beta = \frac{v}{c}, \quad \gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}.$$

Используя соотношение

$$\frac{\partial}{\partial x^{\mu}} = a_{\mu}^{\lambda} \frac{\partial}{\partial x'^{\lambda}}, \quad (17.42)$$

вытекающее из уравнения (17.41а), и замечая, что градиент $\partial/\partial x^{\mu}$ представляет собой ковариантный вектор, из уравнения (17.19) можно получить

$$\frac{\hbar}{i} a_{\mu}^{\lambda} \gamma^{\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x'^{\lambda}} + mc\psi = 0. \quad (17.43)$$

Введем величины $\gamma'^{\lambda} = a_{\mu}^{\lambda} \gamma^{\mu}$. С помощью уравнения (17.41б) можно проверить, что они удовлетворяют соотношениям (17.18). Поэтому на основании фундаментальной теоремы Паули существует (определяемая однозначно с точностью до постоянного множителя) такая матрица S , что

$$a_{\mu}^{\lambda} \gamma^{\mu} = S^{-1} \gamma^{\lambda} S. \quad (17.44)$$

Подставив эту величину в уравнение (17.43) и помножив все слева на S , получим

$$\frac{\hbar}{i} \gamma^\mu \frac{\partial S \psi}{\partial x'^\mu} + mc S \psi = 0. \quad (17.45)$$

Определим величину

$$\psi'(x') = S \psi(x). \quad (17.46)$$

Тогда вместо уравнения (17.43) можем написать

$$\frac{\hbar}{i} \gamma^\mu \frac{\partial \psi'}{\partial x'^\mu} + mc \psi' = 0. \quad (17.47)$$

Это уравнение имеет в точности такой же вид, что и (17.19). Как мы и предсказывали выше, волновые функции ψ преобразуются, но матрицы γ^μ остаются теми же самыми. Поэтому если мы сможем доказать, что величина $S\psi = \psi'$ имеет тот же физический смысл в штрихованной системе координат, что и ψ в нештрихованной, то мы полностью продемонстрируем ковариантность теории. Для этой цели установим еще некоторые свойства матрицы S .

Из соотношений эрмитовости (17.16) и равенств (17.41б), (17.44) находим

$$a_\mu^\lambda \gamma^\mu = \gamma^0 (a_\mu^\lambda \gamma^\mu)^\dagger \gamma^0 = \gamma^0 (S^{-1} \gamma^\lambda S)^\dagger \gamma^0, \quad (17.48a)$$

$$a_\mu^\lambda \gamma^\mu = (\gamma^0 S^\dagger \gamma^0) \gamma^\lambda (\gamma^0 S^\dagger \gamma^0)^{-1}. \quad (17.48б)$$

Подставляя сюда $S^{-1} \gamma^\lambda S$ вместо $a_\mu^\lambda \gamma^\mu$, получаем

$$(\gamma^0 S^\dagger \gamma^0) \gamma^\lambda (\gamma^0 S^\dagger \gamma^0)^{-1} = S^{-1} \gamma^\lambda S, \quad (17.49a)$$

$$(S \gamma^0 S^\dagger \gamma^0) \gamma^\lambda = \gamma^\lambda (S \gamma^0 S^\dagger \gamma^0). \quad (17.49б)$$

Согласно (17.33), это дает

$$(S \gamma^0 S^\dagger \gamma^0) = bI, \quad (17.50a)$$

$$S \gamma^0 S^\dagger = b \gamma^0. \quad (17.50б)$$

Взяв равенство, эрмитово-сопряженное с (17.50б), можем убедиться, что константа b вещественна. Наложим на S условие нормировки $\det S = 1$. Тогда из равенства

(17.506) следует, что $b^4=1$, и, так как b — вещественная величина, мы получаем

$$b = \pm 1. \quad (17.51)$$

Чтобы выяснить физический смысл этого результата, рассмотрим величину S^+S

$$S^+S = S^+\gamma^0\gamma^0S = b\gamma^0S^{-1}\gamma^0S = b\gamma^0a_\nu^0\gamma^\nu = ba_0^0I - \sum_{k=1}^3 ba^{0k}\gamma^0\gamma^k. \quad (17.52)$$

Здесь были использованы равенства (17.44) и (17.50). Так как собственные значения S^+S положительно определены, то, взяв шпур от равенства (17.52), получим

$$0 < \text{Sp}(S^+S) = 4ba_0^0, \quad ba_0^0 > 0, \quad (17.53)$$

т. е.

$$a_0^0 < 0, \quad b = -1, \quad (17.54a)$$

$$a_0^0 > 0, \quad b = 1. \quad (17.546)$$

Первый случай, $a_0^0 < 0$, соответствует преобразованию с инверсией времени.

Рассмотрим теперь трансформационные свойства сопряженной функции $\bar{\psi} = \psi^+\gamma^0$

$$\psi' = S\psi, \quad (17.46)$$

$$(\psi')^+ = \psi^+S^+,$$

$$\bar{\psi}' = (\psi')^+\gamma^0 = \psi^+S^+\gamma^0 = b\psi^+\gamma^0S^{-1} = b\bar{\psi}S^{-1}, \quad (17.55)$$

$$\bar{\psi}'(x') = b\bar{\psi}(x)S^{-1}.$$

Теперь мы в состоянии ответить на поставленный выше вопрос, описывает ли функция ψ' такую же физическую ситуацию в штрихованной системе, какую описывает волновая функция ψ в нештрихованной системе? Ответ будет положительным, если величина $\bar{\psi}'\psi'$ дает плотность вероятности в штрихованной системе.

Рассмотрим плотность тока

$$\frac{j^\mu}{c} = \bar{\psi} \gamma^\mu \psi, \quad (17.21)$$

$$\frac{j'^\mu}{c} = \bar{\psi}' \gamma^\mu \psi' = b \bar{\psi} S^{-1} \gamma^\mu S \psi = b a_\lambda^\mu \bar{\psi} \gamma^\lambda \psi = b a_\lambda^\mu \frac{j^\lambda}{c}. \quad (17.56)$$

Следовательно, относительно преобразований Лоренца, не включающих инверсии времени, величина j^μ/c преобразуется как 4-вектор, что дает нужный закон преобразования величины $\bar{\psi}\psi$. При общих преобразованиях Лоренца j^μ ведет себя как псевдовектор.

Явный вид матрицы преобразования

Выпишем, наконец, в явном виде матрицу S , соответствующую собственному непрерывному преобразованию Лоренца, $\det(a_\nu^\mu) = 1$, $a_0^0 > 0$. Достаточно рассмотреть только бесконечно малые преобразования, так как любое конечное преобразование можно представить как результат повторного применения бесконечно малых. Для последних

$$a_\nu^\mu = \delta_\nu^\mu + \lambda \varepsilon_\nu^\mu. \quad (17.57)$$

Здесь λ — малый параметр; в дальнейшем будут удерживаться только линейные по λ члены.

Согласно (17.41б),

$$\varepsilon^{\mu\nu} = -\varepsilon^{\nu\mu}. \quad (17.58)$$

Далее действуем следующим образом:

$$S = 1 + \lambda T, \quad (17.59)$$

$$S^{-1} = 1 - \lambda T,$$

$$a_\nu^\mu \gamma^\nu = S^{-1} \gamma^\mu S = (1 - \lambda T) \gamma^\mu (1 + \lambda T) = \gamma^\mu + \lambda (\gamma^\mu T - T \gamma^\mu), \quad (17.60a)$$

$$a_\nu^\mu \gamma^\nu = \gamma^\mu + \lambda \varepsilon_\nu^\mu \gamma^\nu. \quad (17.60б)$$

Отсюда

$$\varepsilon_\nu^\mu \gamma^\nu = \gamma^\mu T - T \gamma^\mu. \quad (17.61)$$

Матрица T определена однозначно с точностью до скалярного множителя, кратного единичной матрице. Действительно, если бы существовали две такие матрицы T , то, согласно (17.61), их разность коммутировала бы со всеми матрицами γ^μ . Это возможно лишь для матрицы, кратной единичной. Условие нормировки устраняет и эту неопределенность, так как

$$\begin{aligned} 1 = \det S = \det(1 + \lambda T) &= \det 1 + \lambda \operatorname{Sp} T, \\ \operatorname{Sp} T &= 0. \end{aligned} \quad (17.62)$$

Легко убедиться, что матрица

$$T = \frac{1}{8} \epsilon^{\mu\nu} (\gamma_\mu \gamma_\nu - \gamma_\nu \gamma_\mu) \quad (17.63)$$

удовлетворяет условиям (17.61) и (17.62). Следовательно, T и есть искомая матрица преобразования; как видно, она антисимметрична.

РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

Решение для свободных частиц

Уравнение Дирака имеет решения в виде плоских волн, т. е. решения, описывающие отдельную частицу в отсутствие взаимодействия. Они имеют вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u \exp\left(-\frac{i p_\nu x^\nu}{\hbar}\right). \quad (18.1)$$

Здесь u — четырехкомпонентный столбец, который, в силу (17.19), удовлетворяет уравнению

$$(\gamma^\mu p_\mu - mcI)u = 0. \quad (18.2)$$

Это система из четырех однородных алгебраических (а не дифференциальных) уравнений для четырех компонент u . Она обладает нетривиальным решением в том, и только в том случае, когда матрица

$$\gamma^\mu p_\mu - mcI \quad (18.3)$$

не имеет обратной. Поскольку матрица, обратная (18.3), есть

$$(p_\mu p^\mu - m^2 c^2)^{-1} (\gamma^\mu p_\mu + mcI), \quad (18.4)$$

необходимое и достаточное условие существования решения (18.2) имеет вид

$$\begin{aligned} p_\mu p^\mu - m^2 c^2 &= 0, \\ E^2 &= c^2 p^2 + m^2 c^4. \end{aligned} \quad (18.5a)$$

При заданном p это уравнение имеет два решения:

$$\begin{aligned} E_+ &= \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}, \\ E_- &= -\sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}. \end{aligned} \quad (18.5b)$$

Видно, что у уравнения Дирака, так же как у уравнения Клейна — Гордона, есть решения с положительной и отрицательной энергией.

Чтобы получить явное выражение для u , необходимо задаться какой-нибудь определенной формой дираковских матриц. Удобно выбрать представление (17.40). Очевидно, имеются четыре линейно независимых решения; из них два принадлежат E_+ и два E_- . Можно показать, что для E_+ они имеют следующий вид:

$$u_1 = 1, \quad u_2 = 0, \quad u_3 = \frac{cp_z}{E_+ + mc^2}, \quad u_4 = \frac{c(p_x + ip_y)}{E_+ + mc^2}, \quad (18.6a)$$

$$u_1 = 0, \quad u_2 = 1, \quad u_3 = \frac{c(p_x - ip_y)}{E_+ + mc^2}, \quad u_4 = \frac{-cp_z}{E_+ + mc^2}. \quad (18.6b)$$

Для $E_- = -E_+$ получаем

$$u_1 = \frac{-cp_z}{-E_- + mc^2}, \quad u_2 = \frac{-c(p_x + ip_y)}{-E_- + mc^2}, \quad u_3 = 1, \quad u_4 = 0, \quad (18.7a)$$

$$u_1 = \frac{-c(p_x - ip_y)}{-E_- + mc^2}, \quad u_2 = \frac{cp_z}{-E_- + mc^2}, \quad u_3 = 0, \quad u_4 = 1. \quad (18.7b)$$

Здесь u взято в виде

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix}.$$

Эта величина не нормирована. Чтобы удовлетворить условию нормировки $\sum_{n=1}^4 |u_n|^2 = 1$, каждое u_i следует умножить на

$$\left[1 + \frac{c^2 p^2}{(E_+ + mc^2)^2} \right]^{-1/2} = \left(\frac{E_+ + mc^2}{2E_+} \right)^{-1/2}. \quad (18.8)$$

Видно, что каждое решение имеет две компоненты, которые в нерелятивистском предельном случае ($E_+ \approx mc^2$) порядка v/c . Они называются *малыми компонентами*, а две другие — *большими компонентами*. Для решений с положительной энергией большими

компонентами являются u_1 и u_2 . Следует ожидать, что в нерелятивистском предельном случае большие компоненты соответствуют решениям уравнения Шредингера для свободных частиц. Рассматривая выражение (18.1), убеждаемся, что так оно и есть. Для дальнейшего введем оператор

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (18.9)$$

В предельном случае, когда малыми компонентами можно пренебречь, выражения (18.6а) и (18.7а) суть собственные функции σ'_z с собственным значением $+1$, а (18.6б) и (18.7б) — собственные функции σ'_z с собственным значением -1 . Ниже мы увидим, что $\hbar\sigma'/2$ есть спиновый момент количества движения. Таким образом, четыре решения уравнения Дирака для свободных частиц соответствуют положительной энергии и значениям спина $\pm 1/2$ и отрицательной энергии и значениям спина $\pm 1/2$.

Физическая интерпретация матриц Дирака

Матрица α фигурирует в выражении для потока вероятности $\psi^\dagger c \alpha \psi$. Поэтому нужно ожидать, что $c\alpha$ следует интерпретировать как оператор скорости $\dot{\mathbf{r}}$. То, что это действительно так, следует из гейзенберговского выражения для производной от оператора по времени.

$$\dot{A} = \frac{1}{i\hbar} [A, H], \quad (18.10)$$

которое, в силу (17.9), имеет место и в теории Дирака. Тогда

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{1}{i\hbar} [x, H] = c\alpha_x, \\ \dot{\mathbf{r}} &= c\boldsymbol{\alpha}. \end{aligned} \quad (18.11)$$

Выражение (18.11) означает, естественно, что матричные элементы операторов в обеих частях равенства

равны, т. е.

$$\frac{d}{dt} \int \varphi^+ x \psi d\tau = c \int \varphi^+ \alpha_x \psi d\tau.$$

Поскольку $\alpha_k^2 = 1$, собственные значения α_k равны ± 1 . Таким образом, собственные значения скорости равны $\pm c$. Это весьма примечательный результат, так как из классической теории относительности известно, что частица конечной массы никогда не может иметь скорость, равную скорости света. Больше того, компоненты вектора α не коммутируют друг с другом. Поэтому, когда измеряется скорость в каком-нибудь одном направлении, скорость в двух других направлениях остается совершенно неопределенной. Возникает впечатление, что это свидетельствует о невозможности измерения скорости.

В связи с этими трудностями было высказано предположение, что следует переопределить оператор координаты. Можно перейти к такому представлению матриц Дирака, в котором состояния с положительной и отрицательной энергией не связываются друг с другом. Это так называемое представление Фолди — Вусайзена [41]. Оператор координаты x в этом представлении отличается от оператора координаты в обычном дираковском представлении, которое можно получить из первого представления посредством унитарного преобразования. Детали расчета можно найти в книге Швебера [42]. Оказывается, оператор x в обычном представлении Дирака совпадает с оператором координаты для частиц со спином $1/2$, полученным из общих соображений Ньютоном и Вигнером [60].

Из формул (18.11) следует, что релятивистская частица со спином $1/2$ совершает сложное движение. Оно складывается из усредненного трансляционного движения, на которое накладывается колебательное. Шредингер [43] называл его *Zitterbewegung* (дрожательное движение). Действительно, рассмотрим оператор

$$\dot{\alpha}_x = \frac{1}{i\hbar} [\alpha_x, H] = \frac{2}{i\hbar} (\alpha_x H - c p_x) = -\frac{2}{i\hbar} (H \alpha_x - c p_x). \quad (18.12)$$

Здесь принято во внимание, что α_x антикоммутирует со всеми матрицами, входящими в H , за исключением

самой α_x . Поскольку H и p_x — константы,

$$\ddot{\alpha}_x = \frac{2}{i\hbar} \dot{\alpha}_x H = -\frac{2}{i\hbar} H \dot{\alpha}_x. \quad (18.13)$$

Интегрируя, получаем

$$\dot{\alpha}_x = \dot{\alpha}_x^0 e^{-2iHt/\hbar} = e^{2iHt/\hbar} \dot{\alpha}_x^0, \quad (18.14)$$

где $\dot{\alpha}_x^0$ — значение $\dot{\alpha}_x$ при $t=0$.

На основании (18.12)

$$\begin{aligned} \alpha_x H &= \frac{i\hbar}{2} \dot{\alpha}_x^0 e^{-2iHt/\hbar} + c p_x, \\ \dot{x} &= \frac{i\hbar c}{2} \dot{\alpha}_x^0 e^{-2iHt/\hbar} H^{-1} + c^2 p_x H^{-1}. \end{aligned} \quad (18.15)$$

Замечая, что $H^{-1} = H/E^2$, имеем

$$\dot{x} = \frac{i\hbar c}{2} \dot{\alpha}_x^0 e^{-2iHt/\hbar} \frac{H}{E^2} + \frac{c^2 p_x H}{E^2}. \quad (18.16)$$

Отсюда видно, что «дрожательное движение» представляет собой колебание с частотой $2H/\hbar$, которая равна по меньшей мере $2mc^2/\hbar$, т. е. очень велика. Конечно, его нельзя наблюдать ни в каком реальном эксперименте. Если рассматривать оператор координаты, о котором шла речь выше в связи с представлением Фолди — Вусайзена, то никакого «дрожательного движения» не получилось бы. Поэтому этот оператор обычно называют *оператором средней координаты*.

Матрице β не дается никакой физической интерпретации. Однако можно убедиться в справедливости следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\mathbf{r} + \frac{i\hbar}{2mc} \beta \boldsymbol{\alpha} \right] &= \frac{\beta \mathbf{p}}{m}, \\ \frac{d}{dt} \left[t + \frac{i\hbar}{2mc^2} \beta \right] &= \frac{\beta}{mc^2} H, \\ i\hbar \frac{d}{dt} (\alpha_x \alpha_y \alpha_z) &= -2mc^2 \beta \alpha_x \alpha_y \alpha_z. \end{aligned} \quad (18.17)$$

Смысл этих результатов остается неясным.

Спин

Рассмотрим оператор момента количества движения \mathbf{L} и вычислим коммутатор $[L_x, H]$

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [L_x, H] &= \frac{1}{i\hbar} [(y p_z - z p_y), (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2)] = \\ &= c(\alpha_y p_z - \alpha_z p_y), \end{aligned} \quad (18.18a)$$

или

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = c[\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p}].$$

Таким образом, момент количества движения не является более интегралом движения. С другой стороны, существование двух линейно независимых решений, соответствующих заданному значению энергии, указывает, что оператор, коммутирующий с гамильтонианом, должен существовать. Мы покажем, что этот оператор есть

$$\mathbf{L} + \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}', \quad (18.19)$$

где оператор $\boldsymbol{\sigma}'$ в представлении (17.40a) и (17.40b) имеет вид

$$\boldsymbol{\sigma}' = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}. \quad (18.20)$$

Вспомянув правила перестановки матриц Паули σ , находим соотношения

$$[\boldsymbol{\sigma}'_x, \alpha_y] = 2i\alpha_z, \quad [\boldsymbol{\sigma}'_x, \alpha_z] = -2i\alpha_y, \quad (18.21a)$$

а также соотношения, получающиеся отсюда путем циклической перестановки индексов. Тогда

$$\frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar}{2} [\boldsymbol{\sigma}'_x, H] = c(\alpha_z p_y - \alpha_y p_z), \quad (18.21b)$$

и, следовательно,

$$[\mathbf{L} + \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}', H] = 0. \quad (18.22)$$

Таким образом, оператор (18.19) и в самом деле есть интеграл движения.

Из (18.20) явствует, что собственные значения σ'_k равны ± 1 . Стало быть, (18.22) означает, что имеется сохраняющийся момент количества движения, который представляет собой векторную сумму орбитального момента \mathbf{L} и второго члена с собственными значениями $\pm \hbar/2$. Таким образом, мы показали, что уравнение Дирака описывает частицы со спином $1/2$. Все наши предыдущие результаты относительно сложения орбитального и спинового моментов количества движения можно применить к этому случаю.

Оператор полного момента количества движения есть $\mathbf{L} + (\hbar/2)\boldsymbol{\sigma}'$. Этот пример иллюстрирует тот факт, что элементарные правила построения операторов с помощью классических динамических переменных (например, замена \mathbf{r} оператором \mathbf{r} и \mathbf{p} оператором $-i\hbar \nabla$ в \mathbf{r} -представлении) являются недостаточно общими. Вместо этого следует допустить возможность добавления дополнительных членов, которые должны исчезнуть при предельном переходе $\hbar \rightarrow 0$. Так, чтобы получить правильное выражение для оператора момента количества движения из $[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$, нам пришлось добавить слагаемое $\hbar \boldsymbol{\sigma}'/2$, которое обращается в нуль при $\hbar \rightarrow 0$.

Если нежелательно пользоваться каким-нибудь определенным представлением для матриц Дирака, можно положить

$$\boldsymbol{\sigma}' = i\gamma_5 \boldsymbol{\alpha}. \quad (18.23)$$

Используя последнее выражение (17.23) для γ_5 и замечая, что γ_5 коммутирует со всеми α_k , получаем

$$\frac{1}{i\hbar} [\boldsymbol{\sigma}'_x, H] = -\frac{2c}{\hbar} (\alpha_y p_z - \alpha_z p_y). \quad (18.21б)$$

На основании определения (18.23) находим

$$\boldsymbol{\sigma}'_k = i\gamma^l \gamma^m, \quad (18.23а)$$

где k, l, m имеют циклический порядок. Подставляя значения γ_5 и $\boldsymbol{\alpha}$, соответствующие специальному представлению и даваемые формулами (17.40в) и (17.40г), мы получаем (18.20).

Уравнение Дирака во внешнем поле

Электромагнитное поле вводится в уравнение Дирака, так же как и уравнение Клейна — Гордона, с помощью градиентно-инвариантной и лоренц-ковариантной замены операторов

$$p_\mu \rightarrow p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu, \quad (18.24)$$

т. е.

$$E \rightarrow E - e\varphi, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}.$$

В результате получается уравнение

$$[(E - e\varphi) - \boldsymbol{\alpha} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) - \beta mc^2] \psi = 0, \quad (18.25a)$$

$$\left[\gamma^\mu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) - mc \right] \psi = 0. \quad (18.25b)$$

Прочие поля можно учесть, добавляя соответствующие потенциалы к mc^2 , если потенциалы — релятивистские скаляры, или к A_μ , если это четырехмерные векторы.

Замена (18.24) не самая общая; возможный добавочный член дается формулой (18.32).

Чтобы получить уравнение второго порядка, похожее по форме на уравнение Клейна — Гордона, умножим (18.25б) на $\gamma^\nu [p_\nu - (e/c)A_\nu]$, в результате чего получим

$$\gamma^\mu \gamma^\nu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) \psi = m^2 c^2 \psi. \quad (18.26)$$

Определим тензор

$$\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} (\gamma^\mu \gamma^\nu - \gamma^\nu \gamma^\mu) = -\sigma^{\nu\mu}. \quad (18.27)$$

Замечая на основании (17.18), что

$$\gamma^\mu \gamma^\nu = g^{\mu\nu} - i\sigma^{\mu\nu},$$

приводим левую часть (18.26) к виду

$$\begin{aligned}
 (g^{\mu\nu} - i\sigma^{\mu\nu}) \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) &= \\
 &= \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p^\mu - \frac{e}{c} A^\mu \right) - \\
 &- \frac{i}{2} (\sigma^{\mu\nu} - \sigma^{\nu\mu}) \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) = \\
 &= \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p^\mu - \frac{e}{c} A^\mu \right) - \\
 &- \frac{i}{2} \sigma^{\mu\nu} \left[\left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right), \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) \right]. \quad (18.28)
 \end{aligned}$$

Коммутатор в последней строке легко вычисляется, если вспомнить, что

$$[p_\mu, A_\nu] = i\hbar \frac{\partial A_\nu}{\partial x^\mu},$$

и оказывается равным

$$\frac{ie\hbar}{c} \left[\frac{\partial A_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x^\nu} \right] = \frac{ie\hbar}{c} F_{\mu\nu}, \quad (18.29)$$

где $F_{\mu\nu}$ — соответствующая компонента тензора электромагнитного поля. В конце концов получается уравнение

$$\left[\left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p^\mu - \frac{e}{c} A^\mu \right) + \frac{e\hbar}{2c} \sigma^{\mu\nu} F_{\mu\nu} \right] \psi = (mc)^2 \psi. \quad (18.30)$$

С помощью матрицы σ' , определяемой формулой (18.23), его можно записать в виде

$$[(E - e\phi)^2 - (c\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\hbar c (\boldsymbol{\sigma}' \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}} - i\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}})] \psi = m^2 c^4 \psi. \quad (18.31)$$

Первые два члена в левой части имеются и в уравнении Клейна — Гордона. Два других члена появляются только в теории Дирака и исчезают при $\hbar \rightarrow 0$.

Последний член в левой части (18.30) сам по себе релятивистски инвариантен. В принципе его можно умножить на произвольный фактор $1 + K$, т. е. прибавить к (18.30) член

$$K \frac{e\hbar}{2c} \sigma^{\mu\nu} F_{\mu\nu} \psi. \quad (18.32)$$

Его называют спиновым членом Паули, и он, конечно, приводит к соответствующей модификации первоначального уравнения Дирака. Такая модификация в принципе допустима (поскольку он стремится к нулю при $\hbar \rightarrow 0$), однако она, разумеется, должна усложнить теорию.

Нерелятивистский предельный случай

Имеются два существенно различных метода рассмотрения нерелятивистского предельного случая. В первом методе перемешивание больших и малых компонент ψ вообще игнорируется. Он пригоден в пренебрежении членами порядка v^2/c^2 . Во втором методе члены порядка v^2/c^2 удерживаются, и производится перестройка больших компонент ψ .

Чтобы получить первое приближение, положим

$$(E - e\varphi)^2 - m^2c^4 \approx 2mc^2(E' - e\varphi),$$

где

$$E' + mc^2 = E, \quad e\varphi \ll mc^2, \quad E' \ll mc^2.$$

Тогда (18.31) примет вид

$$E'\psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma}' \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}} + \frac{le\hbar}{2mc} \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \right] \psi. \quad (18.33)$$

Оценим теперь член, содержащий $\boldsymbol{\mathcal{E}}$. Как видно из (18.11), математическое ожидание $\boldsymbol{\alpha}$ есть v/c . Для электрона, который движется в системе размера a , $e\varphi$ порядка $e\mathcal{E}a$ и $\hbar/a \approx p \approx mv$. Поэтому

$$\frac{e\hbar}{2mc} \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}}{e\varphi} \approx \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2},$$

и членом с электрическим полем следует пренебречь. Этот член необходим для лоренц-ковариантности, но в нерелятивистском приближении он не играет роли. Таким образом,

$$E'\psi = \left[\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\varphi - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma}' \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}} \right] \psi. \quad (18.34)$$

Член с \mathfrak{H} имеет форму энергии магнитного дипольного взаимодействия. В обычном представлении

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix},$$

и мы заключаем, что магнитный момент электрона есть $(e \hbar / 2mc) \sigma$. Этот вывод подтверждает гипотезу Уленбека — Гаудсмита и дает правильное гиромангнитное отношение.

Вопрос о поправках, вносимых квантовой электродинамикой, выходит за рамки данного рассмотрения. Мы укажем лишь, что взаимодействие заряженной частицы со своим собственным полем дает поправочный множитель g к магнитному моменту, который оказывается равным

$$1 + \frac{e^2}{2\pi\hbar c} + O\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = 1,00116.$$

В точности такое значение магнитного момента было обнаружено на опыте. Другое наблюдаемое следствие самодействия электрона есть лэмбовский сдвиг.

Теория Дирака не дает правильного значения магнитного момента протона. Его можно получить, добавляя в уравнения Дирака первого порядка так называемый член Паули

$$K(\sigma' \cdot \mathfrak{H} + i\alpha \cdot \mathfrak{E}),$$

который не нарушает релятивистской инвариантности уравнения. Константа K подбирается таким образом, чтобы получался правильный результат. Произвольность такой процедуры делает ее неудовлетворительной. Считается, что добавочный магнитный момент протона физически обусловлен взаимодействием с мезонным полем, однако попытки построить количественную теорию до сих пор были безуспешными.

Перестройка больших компонент начинается с уравнения первого порядка (18.25а). Пишем в (18.25а)

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}, \quad (18.35)$$

где ψ_A и ψ_B — двухкомпонентные функции. Если воспользоваться явным выражением для матриц Дирака, уравнение (18.25а) примет вид

$$\left\{ \begin{pmatrix} 0 & I \\ I & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) + \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} mc^2 \right\} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \\ = (E - e\varphi) \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}. \quad (18.36)$$

Это в свою очередь эквивалентно двум связанным уравнениям:

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \psi_B + mc^2 \psi_A = (E - e\varphi) \psi_A, \quad (18.37a)$$

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \psi_A - mc^2 \psi_B = (E - e\varphi) \psi_B. \quad (18.37b)$$

Здесь $\boldsymbol{\sigma}$ — двухрядная матрица Паули, и каждая из величин ψ_A и ψ_B имеет по две компоненты. Из уравнения (18.37b) следует, что

$$\psi_B = (E - e\varphi + mc^2)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \psi_A. \quad (18.38a)$$

Полагая $E = E' + mc^2$, получаем

$$\psi_B = (E' - e\varphi + 2mc^2)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot (c\mathbf{p} - e\mathbf{A}) \psi_A. \quad (18.38b)$$

В нерелятивистском предельном случае

$$E' \ll mc^2, \quad e\varphi \ll mc^2, \quad \mathbf{p} \approx m\mathbf{v}.$$

Отсюда

$$\psi_B = |\boldsymbol{\sigma}| O\left(\frac{v}{c}\right) \psi_A, \quad (18.39)$$

т. е. четырехкомпонентное решение ψ имеет две большие компоненты ψ_A и две малые компоненты ψ_B , как и в случае для свободных частиц. Далее, подставляя в (18.37a) точное выражение (18.38b), перегруппировывая члены и полагая $\mathbf{A} = 0$ и $e\varphi = V$, получаем

$$\left[\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2m} \left(1 + \frac{E' - V}{2mc^2} \right)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \right] \psi_A = E' \psi_A. \quad (18.40)$$

Аппроксимируем правую часть (18.40), удерживая только члены наименьшего порядка в разложении по

степеням $(E' - V)/2mc^2$. Тогда справедливы следующие соотношения:

$$\left[1 + \frac{E' - V}{2mc^2}\right]^{-1} \approx 1 - \frac{E' - V}{2mc^2},$$

$$\mathbf{p}V = V\mathbf{p} - i\hbar\nabla V,$$

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \nabla V \cdot \mathbf{p} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot [\nabla V \times \mathbf{p}].$$

Если предположить сферическую симметрию V , то из уравнения (18.40) следует

$$\left[\left(1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right) \frac{p^2}{2m} + V\right] \psi_A - \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial \psi_A}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \psi_A = E' \psi_A, \quad (18.41a)$$

где

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma}, \quad \mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}].$$

Наконец, полагая в поправочном члене $E' - V \approx p^2/2m$, получаем

$$E' \psi_A = \left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \right] \psi_A. \quad (18.41б)$$

Два первых слагаемых в правой части (18.41б) те же, что и в нерелятивистском уравнении Шредингера. Третье слагаемое происходит от второго члена в разложении E' по степеням p^2 ,

$$E' = E - mc^2 = mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2}\right)^{1/2} - mc^2 \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}.$$

Следующее слагаемое классического аналога не имеет. Наконец, последнее слагаемое описывает энергию спин-орбитальной связи с учетом множителя Томаса $1/2$ (см. стр. 145).

Процедура решения получившегося уравнения заключается в следующем. Сначала решается нерелятивистское уравнение Шредингера для двух компонент ψ_A , затем составляется их линейная комбинация, соответ-

ствующая определенным допустимым значениям J , M_J , L и S , и, наконец, члены

$$-\frac{p^4}{8m^3c^2} - \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r}$$

и спин-орбитальное взаимодействие рассматриваются как возмущение.

Точное решение уравнения Дирака для кулоновского потенциала

Решим уравнение Дирака для кулоновского поля. Будем пользоваться собственно дираковским представлением, т. е. решим четыре уравнения (18.37а) и (18.37б) при $e\varphi = -Ze^2/r$, $\mathbf{A} = 0$. Полагая

$$\psi_A = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \quad \psi_B = \begin{pmatrix} u_3 \\ u_4 \end{pmatrix},$$

получаем

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar c} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right] u_1 + \frac{\partial u_4}{\partial x} - i \frac{\partial u_4}{\partial y} + \frac{\partial u_3}{\partial z} &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right] u_2 + \frac{\partial u_3}{\partial x} + i \frac{\partial u_3}{\partial y} - \frac{\partial u_4}{\partial z} &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} \left[E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right] u_3 + \frac{\partial u_2}{\partial x} - i \frac{\partial u_2}{\partial y} + \frac{\partial u_1}{\partial z} &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} \left[E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right] u_4 + \frac{\partial u_1}{\partial x} + i \frac{\partial u_1}{\partial y} - \frac{\partial u_2}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \quad (18.42)$$

Чтобы найти решение, воспользуемся следующим обстоятельством. Если рассматривать только большие компоненты, т. е. приравнять малые компоненты нулю, то коммутатор $[1, H]$, пропорциональный $[\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p}]$, также будет равен нулю, поскольку оператор $\boldsymbol{\alpha}$ связывает большие и малые компоненты. Таким образом, ψ_A будет собственной функцией 1 . Она должна содержать одну компоненту со спином, направленным вверх, и одну — со спином, направленным вниз. Разумеется, операторы j и j_z являются интегралами движения. Поэтому для

$j = l + 1/2$ полагаем

$$\begin{aligned} u_1 &= g(r) \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m-1/2}(\Omega), \\ u_2 &= -g(r) \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m+1/2}(\Omega). \end{aligned} \quad (18.43)$$

Здесь в отличие от нерелятивистского рассмотрения Паули $g(r)$ есть пока произвольная радиальная функция, а не решение нерелятивистского радиального уравнения Шредингера.

Чтобы определить малые компоненты, заметим, что они даются соотношением

$$\psi_B = (2mc^2 + E' - V)^{-1} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \psi_A. \quad (18.38a)$$

Оператор, переводящий большие компоненты в малые, нечетен (ибо нечетен оператор \mathbf{p} , в то время как все остальные четны). Далее, он коммутирует с \mathbf{j} . Поэтому функция ψ_B должна принадлежать тому же значению j , что и ψ_A , но другому значению l . Единственное другое значение орбитального момента количества движения, соответствующее $j = l + 1/2$, есть $l' = l + 1$. Поэтому, вспомнив значения коэффициентов Клебша — Гордана, положим

$$\begin{aligned} u_3 &= -if(r) \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1, m-1/2}(\Omega), \\ u_4 &= -if(r) \sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1, m+1/2}(\Omega), \end{aligned} \quad (18.44)$$

где $f(r)$ — некоторая радиальная функция. Подставляя (18.43) и (18.44) в (18.42), находим связь между f и g при $j = l + 1/2$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right) f &= \frac{dg}{dr} - l \frac{g}{r}, \\ \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right) g &= -\frac{df}{dr} - (l+2) \frac{f}{r}. \end{aligned} \quad (18.45)$$

Совершенно аналогично при $j=l-1/2$ получаем

$$\begin{aligned} u_1 &= g(r) \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m-1/2}(\Omega), \\ u_2 &= g(r) \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_{l, m+1/2}(\Omega), \\ u_3 &= -if(r) \sqrt{\frac{l+m-1/2}{2l-1}} Y_{l-1, m-1/2}(\Omega), \\ u_4 &= if(r) \sqrt{\frac{l-m-1/2}{2l-1}} Y_{l-1, m+1/2}(\Omega) \end{aligned} \quad (18.46)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right) f &= \frac{dg}{dr} + (l+1) \frac{g}{r}, \\ \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right) g &= -\frac{df}{dr} + (l-1) \frac{f}{r}. \end{aligned} \quad (18.47)$$

Положим

$$\begin{aligned} k &= -(l+1), \quad \text{если } j = l + \frac{1}{2}, \\ k &= l, \quad \text{если } j = l - \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (18.48)$$

т. е.

$$\begin{aligned} k &= 1, 2, \dots, \quad \text{для } j = l - \frac{1}{2}, \\ k &= -1, -2, \dots, \quad \text{для } j = l + \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Тогда уравнения (18.45) и (18.47) можно записать единым образом

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2 \right) f - \left[\frac{dg}{dr} + (1+k) \frac{g}{r} \right] &= 0, \\ \frac{1}{\hbar c} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2 \right) g + \left[\frac{df}{dr} + (1-k) \frac{f}{r} \right] &= 0. \end{aligned} \quad (18.49)$$

Полагая

$$\begin{aligned} F &= rf, & G &= rg, \\ \alpha_1 &= \frac{mc^2 + E}{\hbar c}, & \alpha_2 &= \frac{mc^2 - E}{\hbar c}, \\ \alpha &= (\alpha_1 \alpha_2)^{1/2}, & \gamma &= \frac{Ze^2}{\hbar c}, \quad \rho = ar, \end{aligned} \quad (18.50a)$$

получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{d\rho} + \frac{k}{\rho}\right) G - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha} + \frac{\gamma}{\rho}\right) F &= 0, \\ \left(\frac{d}{d\rho} - \frac{\kappa}{\rho}\right) F - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha} - \frac{\gamma}{\rho}\right) G &= 0. \end{aligned} \quad (18.506)$$

Будем искать решения в освященном времени виде степенных рядов. Прежде всего положим

$$F = \varphi(\rho) e^{-\rho}, \quad G = \chi(\rho) e^{-\rho}. \quad (18.51)$$

Для функций χ и φ получим уравнения

$$\begin{aligned} \chi' - \chi + \frac{k\chi}{\rho} - \left(\frac{\alpha_1}{\alpha} + \frac{\gamma}{\rho}\right) \varphi &= 0, \\ \varphi' - \varphi - \frac{\kappa\varphi}{\rho} - \left(\frac{\alpha_2}{\alpha} - \frac{\gamma}{\rho}\right) \chi &= 0. \end{aligned} \quad (18.52)$$

Представим, далее, φ и χ в виде

$$\begin{aligned} \varphi &= \rho^s \sum_{m=0}^{\infty} a_m \rho^m, \quad a_0 \neq 0, \\ \chi &= \rho^s \sum_{m=0}^{\infty} b_m \rho^m, \quad b_0 \neq 0. \end{aligned} \quad (18.53)$$

Мы увидим, что функции f и g нельзя выбрать так, чтобы они были всюду конечными. Потребуем поэтому, чтобы оставался конечным хотя бы интеграл от плотности вероятности

$$\int_0^{\infty} \{|F(\rho)|^2 + |G(\rho)|^2\} d\rho < \infty. \quad (18.54)$$

Из этого уравнения вытекает, что $s \neq -\infty$. Подставляя ряды (18.53) в (18.52) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ρ , получаем

$$\begin{aligned} (s + v + k) b_v - b_{v-1} - \gamma a_v - \frac{\alpha_1}{\alpha} a_{v-1} &= 0, \\ (s + v - k) a_v - a_{v-1} + \gamma b_v - \frac{\alpha_2}{\alpha} b_{v-1} &= 0. \end{aligned} \quad (18.55)$$

В частности, при $v=0$

$$\begin{aligned}(s+k)b_0 - \gamma a_0 &= 0, \\ (s-k)a_0 + \gamma b_0 &= 0.\end{aligned}\tag{18.56}$$

Это уравнение имеет нетривиальное решение в том, и только в том, случае, когда

$$s = \pm (k^2 - \gamma^2)^{1/2}.\tag{18.57a}$$

Рассмотрим сначала отрицательный корень. Для малых ρ подынтегральное выражение в (18.54) пропорционально ρ^{2s} , поэтому должно быть $2s > -1$, $(k^2 - \gamma^2)^{1/2} < 1/2$. Своего наименьшего значения s достигает при $k^2 = 1$; при этом должно быть $Z \geq 109$. При $k^2 > 1$ отрицательный корень недопустим ни при каком Z . Ограничиваясь значениями $Z < 109$, выберем положительный корень

$$s = (k^2 - \gamma^2)^{1/2}.\tag{18.57b}$$

При $k=1$, $s < 1$ функции f , g обращаются в бесконечность; однако интеграл (18.54) остается конечным.

Легко видеть, что рекуррентные соотношения (18.55) определяют функцию, которая при больших ρ ведет себя как $e^{2\rho}$, поэтому, чтобы выполнялось условие (18.54), ряды должны обрываться. Предположим, что это имеет место при $v=n'$, т. е. $a_{n'+1} = b_{n'+1} = 0$. Тогда из (18.55) следует

$$a_1 a_{n'} = -a b_{n'}, \quad n' = 0, 1, \dots.\tag{18.58}$$

Умножая первое из уравнений (18.55) на α , а второе на α_1 и вычитая одно из другого, получаем

$$b_v [\alpha(s+v+k) - \alpha_1 \gamma] = a_v [\alpha_1(s+v-k) + \alpha \gamma].\tag{18.59}$$

Полагая здесь $v=n'$ и используя условие (18.58), находим

$$2\alpha(s+n') = \gamma(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{2E\gamma}{\hbar c},$$

откуда

$$E = mc^2 \left[1 + \frac{\gamma^2}{(s+n')^2} \right]^{-1/2},\tag{18.60a}$$

$$E = mc^2 \left[1 + \frac{\gamma^2}{(n' + \sqrt{k^2 - \gamma^2})^2} \right]^{-1/2}.\tag{18.60b}$$

Замечая, что $|k| = j + 1/2$, получаем

$$E = mc^2 \left[1 + \frac{\gamma^2}{(n' + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \gamma^2})^2} \right]^{-1/2}, \quad (18.60в)$$

$$n' = 0, 1, \dots; \quad j + \frac{1}{2} = 1, 2, \dots$$

Из формулы (18.60б) видно, что отрицательные значения $k = -1, -2, -3, \dots$ также приемлемы. Однако при $n' = 0$ равенства (18.56) и (18.58) дают

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{\gamma}{s + k} = -\frac{\alpha_1}{\alpha}. \quad (18.61)$$

Поскольку $s < |k|$, знак первого выражения для b_0/a_0 совпадает со знаком k , второе же выражение всегда отрицательно. Поэтому при $n' = 0$ k может быть только отрицательным, т. е. $j = l + 1/2$. Выражение (18.60в) можно разложить в ряд по степеням γ^2

$$E = mc^2 \left[1 - \frac{\gamma^2}{2n^2} - \frac{\gamma^4}{2n^3} \left(\frac{1}{|k|} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (18.62)$$

Здесь $n = n' + |k|$.

Видно, что теория Дирака приводит к случайному вырождению по l ; состояния с одним и тем же значением j и разными l отвечают одинаковой энергии. Это вырождение устраняется лэмбовским сдвигом, обусловленным взаимодействием электрона со своим собственным полем. Для $j = 1/2$ этот эффект на порядок меньше расщепления тонкой структуры, для $j \geq 3/2$ — на два порядка меньше. Например, согласно теории Дирака, значению $n = 2$ соответствуют два состояния одинаковой энергии: $s_{1/2}$ и $p_{1/2}$; сверхтонкое расщепление между ними и состоянием $p_{3/2}$ составляет около $0,36 \text{ см}^{-1}$. Благодаря лэмбовскому сдвигу состояние $s_{1/2}$ оказывается примерно на $0,035 \text{ см}^{-1}$ выше, чем $p_{1/2}$. Энергия связи составляет $27\,000 \text{ см}^{-1}$, так что мы и в самом деле имеем дело с «тонкой» структурой.

Решения с отрицательной энергией

Мы видели, что как в теории Клейна — Гордона, так и в теории Дирака дозволены состояния с положительной энергией $\geq mc^2$ и состояния с отрицательной энер-

гией $\leq -mc^2$. В классической теории также существуют решения с отрицательной энергией. Однако их можно исключить с помощью соображений физической непрерывности: классическая частица не может перейти из состояния с положительной энергией в состояние с отрицательной энергией, не проходя через состояния с промежуточной энергией. Поэтому отбрасывание состояний с отрицательной энергией эквивалентно начальному условию, согласно которому «вначале» все частицы имели положительную энергию.

Совершенно свободная отдельная квантовая частица также не совершает квантовых переходов. Однако совершенно свободных частиц не бывает, и переходы всегда происходят вследствие взаимодействия с полем излучения или иным образом. Можно, например, вычислить, что для электрона, связанного в атоме водорода, излучательный переход в состояние с отрицательной энергией произойдет примерно за 10^{-10} сек. Коль скоро переход произошел, электрон будет быстро «падать» в направлении бесконечной отрицательной энергии. Такой вывод, очевидно, противоречит опыту.

Дирак предложил считать состояния с отрицательной энергией занятыми. Тогда переходы в них запрещены принципом Паули. Предполагалось, что электроны, занимающие состояния с отрицательной энергией, не создают гравитационных или электромагнитных эффектов. Иными словами, согласно Дираку, в состоянии вакуума все состояния с отрицательной энергией заполнены. Иногда одно или несколько состояний с отрицательной энергией могут оказаться пустыми. Отсутствие отрицательно заряженного электрона должно проявиться как присутствие положительно заряженного электрона, т. е. позитрона. Когда Паули в 1932 г. в своей статье [44] рассматривал такую интерпретацию состояний с отрицательной энергией, он отверг ее на том основании, что в то время отсутствовали экспериментальные свидетельства в пользу существования позитронов. Однако к тому времени, когда статья появилась в печати (1933 г.), позитрон уже был открыт Андерсоном [55] (1932 г.), и теория Дирака была реабилитирована.

Представление о «море электронов с отрицательной энергией» позволяет вычислить вероятность образования пары в электрическом поле ядра — надо лишь вычислить вероятность перехода электрона из состояния с отрицательной в состояние с положительной энергией.

Кажущуюся асимметрию в рассмотрении электронов и позитронов можно устранить. Это было сделано Гейзенбергом [45] и Крамерсом [46].

Следует заметить, что в применении к уравнению Клейна — Гордона подобный прием не проходит, так как частицы со спином нуль не подчиняются принципу Паули. Паули и Вейскопф [38] показали, что энергия квантованного поля всегда положительна. Параметр E в волновом уравнении положителен для положительно заряженных частиц и отрицателен для отрицательно заряженных. То же относится и к плотности заряда.

Теория возмущений

Из общей структуры теории Дирака ясно, что как стационарная, так и нестационарная теории возмущений формально строятся так же, как и в нерелятивистской теории Шредингера. Разница состоит лишь в том, что матричные элементы вычисляются теперь между спинорами, а не между однокомпонентными (скалярными) волновыми функциями. Рассмотрим рассеяние свободных частиц постоянным потенциалом V .

Вероятность рассеяния в единицу времени дается известной формулой

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \rho(E), \quad (18.63)$$

где

$$\rho(E) = \frac{d\Omega p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dp}{dE} = \frac{d\Omega p^2}{(2\pi\hbar)^3 v}. \quad (18.64)$$

Начальная волновая функция свободных частиц есть

$$\psi_i = u_i e^{ik_i \cdot r}, \quad (18.65)$$

где 4-компонентный спинор u_i не зависит от g . Волновая функция конечного состояния имеет вид

$$\psi_f = u_f e^{ik_f \cdot r}, \quad (18.66)$$

где u_f не зависит от g . Таким образом,

$$V_{fi} = \int V e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\tau (u_f^\dagger u_i), \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f. \quad (18.67)$$

С точностью до множителя $u_f^\dagger u_i$ это — то же выражение, что и в нерелятивистском борновском приближении.

Вычислим величину $|(u_f^\dagger u_i)|^2$. Обычно не интересуются конечными состояниями с какой-нибудь определенной проекцией спина, поэтому следует просуммировать по всем конечным спиновым состояниям. Далее, может оказаться необходимым взять половину суммы по начальным спиновым состояниям. Это усреднение по начальным значениям спина следует произвести, если начальное состояние неполяризовано.

Проще всего вычислять такие суммы с помощью проекционных операторов Казимира. Следует заметить, что, рассматривая упругое рассеяние, мы не можем преобразовывать суммы с помощью условия полноты, ибо суммирование производится не по всем возможным квантовым состояниям. В частности, как начальная, так и конечная энергии должны быть положительны.

Введем оператор

$$P = \frac{1}{2} \left[\frac{|E| + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m}{|E|} \right], \quad (18.68)$$

$$\hbar = c = 1.$$

Заметим, что выражение

$$P u = \frac{1}{2} \left[u + \frac{(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m) u}{|E|} \right] = \frac{1}{2} [u \pm u] \quad (18.69)$$

равно u или 0 в зависимости от того, принадлежит ли u состояниям с положительной или с отрицательной энергией. Представим P в следующем виде:

$$P = \frac{1}{2} (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v} + \beta \mu), \quad (18.70)$$

$$\mu = \frac{m}{|E|} = \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{1/2}.$$

Отсюда

$$\frac{1}{2} \sum_{E>0} \sum_f (u_i^\dagger u_f) (u_f^\dagger u_i) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{E \\ \text{все } E}} \sum_f (u_i^\dagger P_f u_f) (u_f^\dagger P_i u_i). \quad (18.71)$$

Эти две суммы равны друг другу, поскольку проекционные операторы при действии на функции состояний с отрицательной энергией дают нуль. Заметим далее, что

$$\begin{aligned} P_f &= \frac{1}{2} (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_f + \beta\mu), \\ P_i &= \frac{1}{2} (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_i + \beta\mu). \end{aligned} \quad (18.72)$$

Величины μ в этих двух операторах одинаковы, так как рассеяние упругое. Теперь, суммируя по конечным состояниям, мы уже можем воспользоваться условием полноты.

Это дает

$$\frac{1}{8} \sum_i u_i^\dagger (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_f + \beta\mu) (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_i + \beta\mu) u_i. \quad (18.73)$$

Поскольку суммирование производится здесь по полной системе биспиноров u_i , мы можем взять любую полную систему. Выбирая ее в виде

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

получаем

$$\frac{1}{8} \text{Sp} (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_f + \beta\mu) (1 + \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}_i + \beta\mu). \quad (18.74)$$

Расписывая скалярное произведение и пользуясь тем обстоятельством, что

$$\text{Sp } \boldsymbol{\alpha} = \text{Sp } \beta = \text{Sp } \boldsymbol{\alpha} \beta = 0,$$

находим окончательно

$$\frac{1}{2} (1 + \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_f + \mu^2) = \frac{1}{2} (2 - v^2 + v^2 \cos \theta), \quad (18.75)$$

где

$$\frac{\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_f}{v^2} = \cos \theta.$$

Итак, сечение рассеяния в теории Дирака отличается от результатов нерелятивистской теории множителем.

$$1 - v^2 \sin^2 \left(\frac{1}{2} \theta \right). \quad (18.76)$$

Ч а с т ь III

*ВВЕДЕНИЕ
В ТЕОРИЮ ПОЛЯ*

КВАНТОВАНИЕ ПОЛЯ

Мы неоднократно отмечали в предыдущих главах, что для правильного квантовомеханического описания взаимодействия электромагнитного поля с частицами требуется квантование электромагнитного поля, т. е. квантовая теория поля. Дело в том, что при квантовании механических параметров (координат и импульсов) нужно также квантовать и связанные с ними поля. В противном случае, как показали Бор и Розенфельд [47], можно предложить такой мысленный эксперимент, который состоит в одновременном измерении координаты и импульса частицы по наблюдению создаваемого ею поля и который тем самым нарушает принцип неопределенности Гейзенберга.

Допустив необходимость квантования классических полей, таких, как электромагнитное, мы можем рассматривать и одночастичные уравнения Шредингера, Клейна — Гордона или Дирака как классические уравнения поля для плотности числа частиц или заряда. Далее можно их проквантовать таким же образом, как и электромагнитное поле. Эту процедуру обычно называют вторичным квантованием поля частиц. Основная цель, которую преследует квантование поля частиц, — это учет возможности изменения их числа. Выше при рассмотрении дираковской теории позитрона мы видели, что частицы могут рождаться парами, так что их общее число в самом деле способно изменяться. В обычной теории Шредингера для описания частиц используется $3n$ -мерное пространство. Когда при рождении или уничтожении частиц число n изменяется, гораздо удобнее использовать формализм, непосредственно допускающий изменение числа частиц, чем изменять число измерений пространства. Обычная теория Шредингера содержится в этом формализме. Действительно, Йордан и

Вигнер [48]¹⁾ показали, что теория поля с фиксированным числом частиц эквивалентна обычной задаче многих тел. Поскольку при квантовании электромагнитного поля возникает несколько специфических проблем, мы начнем с квантования полей частиц (вторичного квантования), отложив рассмотрение квантовой электродинамики до гл. 21.

Аналитическая механика полей; лагранжев формализм

Программа квантования полей в точности следует общей процедуре квантования уравнений движения любой классической системы. Задается классический лагранжиан системы, определяются импульсы, канонически сопряженные координатам, и находится функция Гамильтона. Квантовые уравнения движения получают путем замены скобок Пуассона соответствующими коммутаторами.

Рассмотрим поле, которое описывается одной переменной (амплитудой) ψ — функцией x, y, z и t . Хотя сначала мы рассмотрим нерелятивистское уравнение Шредингера, удобно уже теперь пользоваться единым обозначением для пространственных и временных переменных. Это вполне естественно, поскольку формализм аналитической механики поля в значительной мере рассматривает пространственные и временные переменные симметрично. Пусть, таким образом, ψ есть функция пространственно-временных переменных x_μ . Лагранжиан поля L есть пространственный интеграл от плотности функции Лагранжа \mathcal{L} . Уравнения движения поля получаются с помощью принципа Гамильтона, который требует, чтобы действие S (интеграл по времени от функции Лагранжа) было экстремальным. Иными словами, мы определяем плотность функции Лагранжа

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\psi, \psi_\mu), \quad (19.1)$$

где

$$\psi_\mu = \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu}, \quad (19.2)$$

¹⁾ См. также [49], — *Прим. ред.*

и действие

$$S = \int_{\Omega} \mathcal{L}(\psi_1, \psi_\mu) d^4x. \quad (19.3)$$

Согласно принципу Гамильтона,

$$\delta S = 0, \quad (19.4)$$

при дополнительном условии

$$\delta\psi(\mathbf{r}, t_1) = \delta\psi(\mathbf{r}, t_2) = 0, \quad (19.5)$$

где t_1 и t_2 — пределы интеграла по времени в формуле (19.3). Отметим, что это условие менее ограничительно, нежели требование исчезновения вариации на «поверхности» Σ , ограничивающей «объем» Ω .

Вычисляя вариацию (19.3), имеем

$$\delta S = \int_{\Omega} d^4x \left[\delta\psi \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} + \delta\psi_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \right] = 0. \quad (19.6)$$

(Здесь подразумевается суммирование по повторяющимся греческим индексам.)

Принимая во внимание, что

$$\delta(\psi_\mu) = (\delta\psi)_\mu, \quad (19.7)$$

приводим равенство (19.6) к виду

$$\delta S = \int_{\Omega} d^4x \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \right) \right] \delta\psi + \int_{\Omega} d^4x \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \delta\psi \right). \quad (19.8)$$

Второй член в (19.8) можно преобразовать в «поверхностный» интеграл с помощью четырехмерной теоремы Гаусса

$$\int_{\Omega} d^4x \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \delta\psi \right) = \int_{\Sigma} d\Sigma_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \delta\psi. \quad (19.9)$$

Здесь Σ — трехмерная «поверхность», ограничивающая четырехмерный объем Ω , а $d\Sigma_\mu$ — проекция элемента этой «поверхности» на плоскость, нормальную к напра-

влению x_μ . Одно из четырех интегрирований в правой части (19.9) производится по всему пространству в моменты времени t_1 и t_2 и дает нуль в силу (19.5). Три прочих интегрирования производятся по двумерным пространственным поверхностям и дают нуль, поскольку всегда предполагается, что рассматриваемые поля стремятся к нулю на больших расстояниях. Отсюда на основании (19.4) и (19.8) получаем

$$\int_{\Omega} d^4x \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \right) \right] \delta \psi = 0. \quad (19.10)$$

Поскольку вариация $\delta \psi$ в объеме Ω произвольна, подинтегральное выражение должно обращаться в нуль тождественно, и мы получаем уравнения движения Эйлера — Лагранжа

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi} - \frac{\partial}{\partial x^\mu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu} \right) = 0. \quad (19.11)$$

Данная плотность функции Лагранжа называется лагранжианом поля, если уравнение Эйлера — Лагранжа (19.11) приводит к правильным уравнениям поля. Лагранжиан, очевидно, определяется неоднозначным образом. В частности, добавление к нему слагаемого вида $(\partial/\partial x^\mu)[C^\mu(\psi)]$, где $C^\mu(\psi)$ — произвольная функция ψ , не изменяет уравнений движения, поскольку вариация такого члена равна нулю. Если функция поля — не скаляр, т. е. если поле имеет больше одной компоненты, плотность функции Лагранжа должна зависеть от всех этих компонент ψ^a и от их первых производных ψ_μ^a . Варьируя каждую компоненту независимо, получаем для нее уравнения Эйлера — Лагранжа. В выражении (19.1) предполагалось, что \mathcal{L} зависит только от функции ψ и от ее первых производных. В принципе можно было бы допустить и зависимость от производных высшего порядка. Это привело бы к уравнениям движения порядка выше второго. Такие уравнения, видимо, не встречаются в задачах, представляющих физический интерес. Отметим, наконец, что если бы мы потребовали,

чтобы действие S вело себя при преобразованиях Лоренца как скаляр или псевдоскаляр, то лагранжиан \mathcal{L} должен был бы быть, соответственно, псевдоскаляром или скаляром, поскольку d^4x есть псевдоскаляр.

Гамильтонов формализм

Как мы видели, можно определить действие и плотность функции Лагранжа ковариантным образом. Это привело к уравнениям движения Эйлера—Лагранжа, которые также ковариантны. Чтобы ввести гамильтониан, необходимо выделить время. При этом возникает осложнение, связанное с тем, что число степеней свободы рассматриваемой системы бесконечно и несчетно—соответственно несчетному множеству значений $\psi(x_\mu)$. Иными словами, мы должны говорить о плотностях, которые представляют собой не скаляры, а компоненты тензора второго ранга.

Чтобы преодолеть указанную трудность, разделим в какой-нибудь заданный момент времени t трехмерное пространство на малые ячейки δx^s . Каждая ячейка считается столь малой, что никакая существенная физическая величина не меняется заметным образом в ее пределах. Среднее значение функции ψ в ячейке δx^s обозначим ψ_s ; оно будет играть роль координаты Q_s . Отождествим далее ψ_s с Q_s , где точка обозначает дифференцирование по времени.

Заменим затем пространственные производные $\partial\psi_s/\partial x^h$ разностями $(Q_{s+1} - Q_s)/\delta x^{sh}$, где $\delta x^s = \delta x^{s1}\delta x^{s2}\delta x^{s3}$. Функцию Лагранжа будем рассматривать как функцию только от Q_s и \dot{Q}_s и запишем в виде

$$L = \sum_s \mathcal{L}_s \delta x^s \quad (19.12)$$

(по повторяющимся латинским индексам суммирование не производится). Величина \mathcal{L}_s соответствует средней плотности функции Лагранжа в ячейке δx^s и зависит от Q_s , Q_{s+1} и \dot{Q}_s . В пределе при $\delta x^s \rightarrow 0$ получаем снова

$$L = \int \mathcal{L} d\tau. \quad (19.13)$$

Поступая, как и в классической механике, находим импульсы, канонически сопряженные координатам Q_s ,

$$P_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_s} = \frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial \dot{Q}_s} \delta x^s, \quad (19.14)$$

поскольку только \mathcal{L}_s зависит от \dot{Q}_s . Определим плотность импульса равенством

$$\pi_s = \frac{P_s}{\delta x^s} = \frac{\partial \mathcal{L}_s}{\partial \dot{Q}_s}; \quad (19.15)$$

при переходе к непрерывным величинам это дает

$$\pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}}. \quad (19.16)$$

Составим теперь гамильтониан

$$H = \sum_s P_s \dot{Q}_s - L = \sum_s \delta x^s (\pi_s \dot{Q}_s - \mathcal{L}_s), \quad (19.17)$$

выражение для которого в пределе принимает вид

$$H = \int (\pi \dot{\psi} - \mathcal{L}) d\tau. \quad (19.18)$$

Из формулы (19.18) явствует, что мы можем определить плотность функции Гамильтона равенством

$$\mathcal{H} = \pi \dot{\psi} - \mathcal{L}. \quad (19.19)$$

Полезно ввести функциональные производные от величины $F = \int \mathcal{F} d\tau$

$$\frac{\delta F}{\delta \dot{\psi}} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \dot{\psi}} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial (\partial \dot{\psi} / \partial x_i)}, \quad (19.20a)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \psi} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \psi} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial (\partial \psi / \partial x_i)}, \quad (19.20б)$$

$$\frac{\delta F}{\delta \pi} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \pi} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial (\partial \pi / \partial x_i)}. \quad (19.20в)$$

С помощью функциональных производных уравнения Эйлера — Лагранжа можно записать в виде

$$\frac{\delta L}{\delta \psi} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}} \right) = 0. \quad (19.21)$$

Плотность импульса будет

$$\pi = \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}}. \quad (19.22)$$

Таким образом, использование функциональных производных позволяет записать уравнения Лагранжа для поля в виде, аналогичном формулам обычной механики частиц. Следует заметить, однако, что в этих обозначениях временная и пространственные координаты фигурируют по-разному, что необходимо в гамильтоновом формализме.

Чтобы получить канонические уравнения движения, заметим, что H есть функционал от π , ψ , $\partial\psi/\partial x_i$, $\partial\pi/\partial x_i$ и, вообще говоря, t . Следовательно,

$$dH = \int \left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \psi} d\psi + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial\psi/\partial x_i)} d \left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \pi} d\pi + \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial\pi/\partial x_i)} d \left(\frac{\partial\pi}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} dt \right] d\tau. \quad (19.23a)$$

Переставим операции взятия дифференциала и производной во втором и четвертом слагаемых, проинтегрируем по частям и отбросим поверхностные члены, предположив, что подынтегральное выражение достаточно быстро убывает на больших расстояниях. Тогда равенство (19.23a) можно с помощью функциональных производных переписать в виде

$$dH = \int \left[\left(\frac{\delta H}{\delta \psi} d\psi + \frac{\delta H}{\delta \pi} d\pi \right) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} dt \right] d\tau. \quad (19.23b)$$

Действительно, дифференциал любой величины, плотность которой зависит от π , ψ , $\partial\psi/\partial x_i$, $\partial\pi/\partial x_i$ и t , можно представить в виде (19.23).

Выражая дифференциал H с помощью определения (19.18), получаем

$$dH = \int \left[\left(\pi d\dot{\psi} + \dot{\psi} d\pi - \frac{\delta L}{\delta \psi} d\psi - \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}} d\dot{\psi} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \right] d\tau, \quad (19.24)$$

На основании (19.21) и (19.22) имеем

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}}, \\ \dot{\pi} &= \frac{\delta L}{\delta \psi}. \end{aligned} \quad (19.25)$$

Приравнявая выражения (19.24) и (19.23б), находим

$$\frac{\delta H}{\delta \psi} = -\dot{\pi} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \psi} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial \psi / \partial x_i)}, \quad (19.26)$$

$$\frac{\delta H}{\delta \pi} = \dot{\psi} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \pi} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial \pi / \partial x_i)},$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}. \quad (19.27)$$

Уравнения (19.26) представляют собой не что иное, как канонические уравнения движения; равенство (19.27) есть тривиальное тождество.

Для полной производной по времени от величины F — функционала от ψ , π , $\partial \psi / \partial x_i$ и t — мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \int \left[\frac{\delta F}{\delta \psi} \dot{\psi} + \frac{\delta F}{\delta \pi} \dot{\pi} + \frac{\partial F}{\partial t} \right] d\tau = \\ &= \int \left[\frac{\delta F}{\delta \psi} \frac{\delta H}{\delta \pi} - \frac{\delta F}{\delta \pi} \frac{\delta H}{\delta \psi} \right] d\tau + \frac{\partial F}{\partial t} = \\ &= \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t}. \end{aligned} \quad (19.28)$$

Это соотношение определяет скобки Пуассона для функционалов от переменных поля. Ясно, что если величина H не зависит явно от времени, то она представляет собой интеграл движения.

Квантование поля

Гамильтонов формализм позволяет проквантовать систему, заменив скобки Пуассона коммутаторами, умноженными на $1/i\hbar$. При этом функции поля (амплитуды и сопряженные им импульсы) становятся операторами, вообще говоря, некоммутирующими. Возвратимся к ячейочной модели, где мы отождествили Q_s с ψ_s и P_s с $\pi_s \delta x^s$. Правила перестановки принимают вид

$$[Q_s(t), Q_r(t)] = [P_s(t), P_r(t)] = 0, \quad (19.29a)$$

$$[Q_s(t), P_r(t)] = i\hbar \delta_{sr}. \quad (19.29b)$$

Их можно переписать следующим образом:

$$[\psi_s(t), \psi_r(t)] = [\pi_s(t), \pi_r(t)] = 0, \quad (19.30a)$$

$$[\psi_s(t), \pi_r(t)] = i\hbar \frac{\delta_{sr}}{\delta x^r}. \quad (19.30b)$$

Предельный переход к описанию с помощью непрерывных величин осуществляется путем суммирования (19.30) по всем ячейкам и превращения этих сумм в интегралы по всему пространству

$$\sum_s \delta x^s [\psi_s(t), \psi_r(t)] \rightarrow \int [\psi(\mathbf{r}, t), \psi(\mathbf{r}', t)] d\tau = 0, \quad (19.31a)$$

$$\sum_s \delta x^s [\pi_s(t), \pi_r(t)] \rightarrow \int [\pi(\mathbf{r}, t), \pi(\mathbf{r}', t)] d\tau = 0,$$

$$\sum_r \delta x^r [\psi_s(t), \pi_r(t)] \rightarrow \int [\psi(\mathbf{r}', t), \pi(\mathbf{r}, t)] d\tau = i\hbar. \quad (19.31b)$$

Отсюда следует, что

$$[\psi(\mathbf{r}, t), \psi(\mathbf{r}', t)] = [\pi(\mathbf{r}', t), \pi(\mathbf{r}, t)] = 0, \quad (19.32a)$$

$$[\psi(\mathbf{r}', t), \pi(\mathbf{r}, t)] = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19.32b)$$

Для полей с более чем одной компонентой правила перестановки имеют вид

$$[\psi^\alpha(\mathbf{r}, t), \psi^\beta(\mathbf{r}', t)] = [\pi^\alpha(\mathbf{r}, t), \pi^\beta(\mathbf{r}', t)] = 0, \quad (19.33a)$$

$$[\psi^\alpha(\mathbf{r}, t), \pi^\beta(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19.33b)$$

Это основные квантовые условия для поля. Переменные поля становятся операторами, которые могут и не коммутировать. Правила (19.33а) непосредственно демонстрируют, что две величины π или две величины ψ в разных точках, но в один и тот же момент времени относятся к разным степеням свободы.

Уравнение движения для любого оператора F имеет вид

$$\dot{F} = \frac{1}{i\hbar} [F, H]. \quad (19.34)$$

Если даны явные выражения для F и H через ψ и π , то этот коммутатор можно вычислить с помощью соотношений (19.33).

В качестве примера двухкомпонентного поля рассмотрим комплексное поле, для которого

$$\psi = 2^{-1/2} (\psi_1 + i\psi_2), \quad (19.35a)$$

$$\psi^\dagger = 2^{-1/2} (\psi_1 - i\psi_2), \quad (19.35b)$$

где ψ_1 и ψ_2 — вещественные величины. Мы обозначили здесь комплексно-сопряженную величину символом ψ^\dagger , а не ψ^* , как обычно, так как ψ считается оператором. Уравнения Эйлера — Лагранжа получаются путем независимого варьирования по ψ_1 и ψ_2 , или, что то же самое, по ψ и ψ^\dagger . Они имеют вид

$$\pi = \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_1} \frac{\partial \dot{\psi}_1}{\partial \dot{\psi}} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_2} \frac{\partial \dot{\psi}_2}{\partial \dot{\psi}} = 2^{-1/2} (\pi_1 - i\pi_2), \quad (19.36a)$$

$$\pi^\dagger = \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}^\dagger} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_1} \frac{\partial \dot{\psi}_1}{\partial \dot{\psi}^\dagger} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_2} \frac{\partial \dot{\psi}_2}{\partial \dot{\psi}^\dagger} = 2^{-1/2} (\pi_1 + i\pi_2). \quad (19.36b)$$

Очевидно, оператор π^\dagger не обязательно комплексно сопряжен с π . Однако, если лагранжиан \mathcal{L} веществен (эрмитов), то π и π^\dagger комплексно сопряжены. Правила перестановки (19.33) для ψ_1 и ψ_2 дают

$$[\psi(\mathbf{r}, t), \pi(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (19.37a)$$

$$[\psi^\dagger(\mathbf{r}, t), \pi^\dagger(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (19.37b)$$

Все прочие коммутаторы равны нулю.

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ПОЛЕЙ ЧАСТИЦ

Квантование нерелятивистского уравнения Шредингера

Можно убедиться, что плотность функции Лагранжа, приводящую к уравнению Шредингера, можно взять в виде

$$\mathcal{L} = i\hbar\dot{\psi}^\dagger\psi - \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla\psi^\dagger) \cdot (\nabla\psi) - V(\mathbf{r}, t)\psi^\dagger\psi. \quad (20.1)$$

Оператор \mathcal{L} — неэрмитов. Уравнение Эйлера — Лагранжа для ψ гласит

$$-i\hbar\dot{\psi}^\dagger = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi^\dagger + V(\mathbf{r}, t)\psi^\dagger, \quad (20.2a)$$

а для ψ^\dagger

$$i\hbar\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V(\mathbf{r}, t)\psi. \quad (20.2b)$$

Это действительно правильные уравнения Шредингера для ψ и ψ^\dagger . Импульс, канонически сопряженный с ψ , есть

$$\pi = \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\dot{\psi}} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\psi}} = i\hbar\psi^\dagger. \quad (20.3)$$

Поскольку оператор $\dot{\psi}^\dagger$ не входит в выражение (20.1), ψ^\dagger не имеет сопряженного ей импульса.

Плотность функции Гамильтона есть

$$\mathcal{H} = \pi\dot{\psi} - \mathcal{L} = -\frac{i\hbar}{2m} (\nabla\pi) \cdot (\nabla\psi) - \frac{i}{\hbar} V\pi\psi. \quad (20.4)$$

Канонические уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{\psi} &= \frac{\delta H}{\delta \pi} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \pi} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial \pi / \partial x_i)} = \\ &= -\frac{i}{\hbar} V \psi + \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi, \end{aligned} \quad (20.5a)$$

$$\begin{aligned} \dot{\pi} &= -\frac{\delta H}{\delta \psi} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \psi} + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\partial \psi / \partial x_i)} = \\ &= \frac{i}{\hbar} V \pi - \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \pi. \end{aligned} \quad (20.5b)$$

Легко видеть, что уравнения (20.5a) и (20.5b) вместе с определением (20.3) эквивалентны (20.2a) и (20.2b).

То обстоятельство, что ψ^\dagger не имеет сопряженного импульса, не приводит к трудностям, поскольку оператор π можно отождествить с ψ^\dagger и таким образом развить гамильтонов формализм. Это отождествление ψ^\dagger и π связано с тем обстоятельством, что уравнение поля — первого порядка по времени; поэтому производную $\dot{\psi}$ можно выразить через ψ и $\nabla\psi$. В уравнении второго порядка по времени, таком, как уравнение Клейна — Гордона, как ψ и π , так и ψ^\dagger и π^\dagger будут парами канонически сопряженных переменных. Более того, если лагранжиан таков, что какой-нибудь сопряженный импульс остается неопределенным, и если при этом координату, сопряженную этому импульсу, нельзя выразить через другие координаты и импульсы, то весь гамильтонов формализм отказывается работать. С такой ситуацией мы столкнемся при квантовании электромагнитного поля.

На основании (20.4) и (20.3) функцию Гамильтона можно записать в виде

$$H = \int \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla\psi^\dagger \cdot \nabla\psi + V\psi^\dagger\psi \right) d\tau. \quad (20.6)$$

Замечая, что V — вещественная классическая функция (не оператор), и принимая во внимание соотношение $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$, убеждаемся в эрмитовости гамильтониана. Интегрируя по частям и пренебрегая поверхност-

ным членом, можем переписать выражение (20.6) в виде

$$H = \int \psi^\dagger \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi d\tau. \quad (20.7)$$

Если функция V не зависит от времени, то гамильтониан H есть интеграл движения.

До сих пор поле ψ рассматривалось как классическое, а \mathcal{H} — как плотность его функции Гамильтона. Чтобы перейти к квантовой теории, введем правила перестановки. В силу (20.3) они имеют вид

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')] = [\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = 0, \quad (20.8a)$$

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (20.8b)$$

Здесь опущен аргумент t . Это означает, что оба оператора поля берутся в один и тот же момент времени — такая оговорка будет подразумеваться во всех аналогичных случаях.

Займемся теперь вычислением производной по времени от квантовомеханического оператора ψ

$$i\hbar \dot{\psi} = [\psi, H] = \left[\psi, \int \frac{\hbar^2}{2m} \nabla' \psi^\dagger(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \psi(\mathbf{r}') d\tau' \right] + \left[\psi, \int V(\mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau' \right]. \quad (20.9)$$

Первый коммутатор вычисляется путем интегрирования по частям, как и в случае (20.7), и оказывается равным

$$\begin{aligned} - \left[\psi(\mathbf{r}), \int \psi^\dagger(\mathbf{r}') \nabla'^2 \psi(\mathbf{r}') d\tau' \right] &= \\ &= - \int [\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] \nabla'^2 \psi(\mathbf{r}') d\tau' = \\ &= - \int \nabla'^2 \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\tau' = - \nabla^2 \psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Здесь принято во внимание, что величины $\nabla'^2 \psi(\mathbf{r}')$ и $\psi(\mathbf{r})$ коммутируют. Этот факт вытекает из того, что если

$$[f(x), g(x')] = h(x, x'), \quad (20.10a)$$

то

$$\left[\frac{d}{dx} f(x), g(x') \right] = \frac{\partial}{\partial x} h(x, x'). \quad (20.10b)$$

Чтобы убедиться в справедливости последнего равенства, представим производную с помощью предельного перехода

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dx} f(x), g(x') \right] &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{ [f(x + \varepsilon), g(x')] - \\ &- [f(x), g(x')] \} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{ h(x + \varepsilon, x') - h(x, x') \} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} h(x, x'). \quad (20.10\text{в}) \end{aligned}$$

Второй коммутатор есть

$$\begin{aligned} \int V(\mathbf{r}') \{ \psi(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') - \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \} d\tau' &= \\ = \int V(\mathbf{r}') \{ \psi(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') - \psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \} \psi(\mathbf{r}') d\tau' &= \\ = \int V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\tau' = V\psi. \end{aligned}$$

Здесь вторая строка вытекает из первой, ибо операторы $\psi(\mathbf{r}')$ и $\psi(\mathbf{r})$ коммутируют. Отсюда

$$i\hbar\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi. \quad (20.11\text{а})$$

Аналогично

$$-i\hbar\dot{\psi}^\dagger = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^\dagger + V\psi^\dagger. \quad (20.11\text{б})$$

Видно, что уравнения классической и квантовой механики формально получаются одинаковыми. Так и должно быть, если отождествить скобки Пуассона с коммутаторами.

Следующие утверждения можно проверить, оперируя со скобками Пуассона. Коммутаторы в формулах (20.8) суть интегралы движения. Оператор N , определенный равенством

$$N = \int \psi^\dagger \psi d\tau, \quad (20.12)$$

также представляет собой интеграл движения. Отметим, что этот оператор эрмитов.

N-частичное или многочастичное представление для шредингеровского поля

Рассмотрим оператор N более подробно. Он эрмитов, значит, его собственные значения вещественны. Разложим ψ по полной ортонормированной системе функций

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k(t) u_k(\mathbf{r}), \quad (20.13a)$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_k u_k^*(\mathbf{r}) a_k^\dagger(t). \quad (20.13b)$$

Здесь величины a считаются операторами, зависящими от времени, а u — обычными функциями. Поэтому в формуле (20.13b) над a_k стоит крест, а над u_k — звездочка. Пользуясь ортонормированностью функций u_k , мы можем найти амплитуды

$$a_k(t) = \int \psi(\mathbf{r}, t) u_k^*(\mathbf{r}) d\tau, \quad (20.14a)$$

$$a_k^\dagger(t) = \int u_k(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) d\tau. \quad (20.14b)$$

Вычислим теперь коммутатор

$$\begin{aligned} [a_k(t), a_l^\dagger(t)] &= \int \int [u_k^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t), u_l(\mathbf{r}') \psi^\dagger(\mathbf{r}', t)] d\tau d\tau' = \\ &= \int \int u_k^*(\mathbf{r}) u_l(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\tau d\tau' = \\ &= \int u_k^*(\mathbf{r}) u_l(\mathbf{r}) d\tau = \delta_{kl}, \end{aligned} \quad (20.15a)$$

$$[a_k(t), a_l(t)] = [a_k^\dagger(t), a_l^\dagger(t)] = 0. \quad (20.15b)$$

Далее,

$$N = \sum_{kk'} a_k^\dagger a_k \int u_k^* u_k d\tau = \sum_k a_k^\dagger a_k, \quad (20.16)$$

$$N = \sum N_k, \quad N_k = a_k^\dagger a_k. \quad (20.17)$$

Из формулы (20.15) следует, что операторы N_k коммутируют друг с другом и их можно одновременно привести

к диагональному виду

$$[N_k, N_l] = [a_k^\dagger a_k, a_l^\dagger a_l] = a_k^\dagger [a_k, a_l^\dagger] a_l + \\ + a_l^\dagger [a_k^\dagger, a_l] a_k = (a_k^\dagger a_l - a_l^\dagger a_k) \delta_{kl} = 0. \quad (20.18)$$

Таким же образом

$$[a_k, N_k] = [a_k, a_k^\dagger a_k] = a_k. \quad (20.19a)$$

$$[a_k^\dagger, N_k] = -a_k^\dagger. \quad (20.19b)$$

До сих пор мы еще не указали, на что действуют эти операторы амплитуд поля. Они не действуют на обычные функции; мы видели, что они коммутируют с $V(\mathbf{r})$ и u_k . Они действуют на вектор состояния, описывающий всю рассматриваемую квантовомеханическую систему. Из формул (20.17) и (20.18) следует, что можно выбрать ортонормированную систему таких векторов, что в осуществляемом ими представлении оператор N и все N_k будут диагональны. Типичный такой вектор имеет вид

$$|N\rangle = |N'_1, N'_2, \dots, N'_k, \dots\rangle \quad (20.20)$$

где символ N'_k означает, что выражение (20.20) есть собственная функция каждого оператора N_k с собственным значением N'_k . Когда это не может привести к недоразумениям, мы будем просто обозначать собственный вектор оператора N_k с собственным значением N'_k посредством $|N'_k\rangle$.

Получим теперь для операторов N_k и a_k некоторые формальные соотношения, которые облегчат их интерпретацию. По определению,

$$N_k |N'_k\rangle = N'_k |N'_k\rangle. \quad (20.21a)$$

С помощью соотношения (20.19b) получаем

$$N_k a_k^\dagger |N'_k\rangle = (a_k^\dagger N_k + a_k^\dagger) |N'_k\rangle = (N'_k + 1) a_k^\dagger |N'_k\rangle. \quad (20.21b)$$

Аналогично с помощью (20.19a)

$$N_k a_k |N'_k\rangle = (N'_k - 1) a_k |N'_k\rangle. \quad (20.21b)$$

Равенство (20.21б) указывает, что $a_k^\dagger |N'_k\rangle$ есть собственная функция N_k с собственным значением $N'_k + 1$. Аналогичным образом, при действии a_k на собственную функцию N_k с собственным значением N'_k получается собственная функция N_k с собственным значением $N'_k - 1$. Если считать собственные функции нормированными, то

$$a_k^\dagger |N'_k\rangle = c_1 |N'_k + 1\rangle, \quad (20.22a)$$

$$a_k |N'_k\rangle = c_2 |N'_k - 1\rangle. \quad (20.22б)$$

Для определения констант составим скалярные произведения

$$\begin{aligned} \langle N'_k a_k | a_k N'_k \rangle &= |c_2|^2 = \langle N'_k | a_k^\dagger a_k | N'_k \rangle = \\ &= \langle N'_k | N_k | N'_k \rangle = N'_k, \\ c_2 &= \sqrt{N'_k}, \end{aligned} \quad (20.23a)$$

$$\begin{aligned} \langle N'_k a_k^\dagger | a_k^\dagger N'_k \rangle &= |c_1|^2 = \langle N'_k | a_k a_k^\dagger | N'_k \rangle = \\ &= \langle N'_k | N_k + 1 | N'_k \rangle = N'_k + 1. \\ c_1 &= \sqrt{N'_k + 1}. \end{aligned} \quad (20.23б)$$

Отсюда

$$a_k^\dagger |N'_k\rangle = \sqrt{N'_k + 1} |N'_k + 1\rangle, \quad (20.24a)$$

$$a_k |N'_k\rangle = \sqrt{N'_k} |N'_k - 1\rangle. \quad (20.24б)$$

Операторы a_k^\dagger и a_k носят соответственно названия операторов *рождения* и *уничтожения*. Фазы постоянных величин мы положили равными нулю, так что при повторном действии операторов a выполняются соотношения (20.15). (Впрочем, они выполнялись бы и при более общем выборе фазы.)

Покажем теперь, что собственные значения N_k суть неотрицательные целые числа

$$N'_k = \langle N'_k | N_k | N'_k \rangle = \langle N'_k a_k | a_k N'_k \rangle = \|N'_k a_k\|^2 \geq 0. \quad (20.25)$$

Таким образом, собственные значения неотрицательны. Из формулы (20.24б) видно, что если бы существовало

нецелое собственное значение, то путем повторного действия оператора a_k можно было бы получить собственную функцию, принадлежащую отрицательному собственному значению. Но это невозможно. Если же существуют только целые собственные значения, то равенство (20.24б) не приводит к трудностям, ибо повторное действие оператора a_k в конце концов приводит к собственной функции с нулевым собственным значением, а $a_k|0\rangle=0$.

Исследуем зависимость N_k от времени

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{N}_k &= [a_k^\dagger a_k, H] = \sum_{jl} [a_k^\dagger a_k, a_j^\dagger a_l] \int u_j^* h u_l d\tau = \\ &= \sum_{jl} (a_k^\dagger a_l \delta_{kj} h_{jl} - a_j^\dagger a_k \delta_{kl} h_{jl}) = \sum_i (a_k^\dagger a_i h_{ki} - a_i^\dagger a_k h_{ik}), \\ h &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V. \end{aligned} \quad (20.26)$$

Эта величина обращается в нуль, если $h_{ki}=0$ при $i \neq k$. Таким образом, все операторы N_k суть интегралы движения в том, и только в том, случае, когда недиагональные матричные элементы h равны нулю, т. е. когда u_k суть шредингеровские собственные функции оператора h . Конечно, $N = \sum_k N_k$ — всегда интеграл движения, как можно убедиться, суммируя по k вторую строку равенства (20.26).

Рассмотрим теперь оператор полной энергии (20.7). Подставляя туда операторы ψ и ψ^\dagger из (20.13), получаем

$$H = \sum_{ij} a_i^\dagger a_j \int u_i^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) u_j d\tau. \quad (20.27)$$

Если выбрать в качестве u решения одночастичного уравнения Шредингера, то

$$H = \sum_i N_i E_i. \quad (20.28a)$$

В нашем представлении операторы N_i считаются диагональными; отсюда

$$H = \sum_i N_i' E_i. \quad (20.28б)$$

В этом случае все N_k суть интегралы движения, поскольку оператор h диагонален.

Для оператора полного импульса поля (не смешивать с сопряженным импульсом!) также можно получить весьма эвристичное соотношение типа (20.286). Для этого заметим прежде всего, что плотность энергии (19.19) есть (00)-компонента ковариантного тензора второго ранга — тензора энергии-импульса

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^\mu} \psi^\nu - \mathcal{L} g^{\mu\nu}, \quad (20.29)$$

(0, k)-компоненты этого тензора ($k=x, y, z$) представляют собой плотность импульса, а пространственный интеграл от них есть импульс поля

$$\mathbf{P} = \int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} \psi^k d^3x = - \int \pi \nabla \psi d^3x, \quad (20.30a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= -i\hbar \int \psi^\dagger \nabla \psi d^3x = \sum_{kl} a_k^\dagger a_l (-i\hbar) \int u_k^* \nabla u_l d^3x = \\ &= \sum_{kl} a_k^\dagger a_l \int u_k^* \mathbf{p} u_l d^3x. \end{aligned} \quad (20.30b)$$

Здесь $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ есть одночастичный оператор импульса. Если выбрать в качестве величин u собственные функции одночастичного оператора импульса (а не оператора энергии), то оператор полного импульса поля

$$\mathbf{P} = \sum_k N_k' \mathbf{p}_k. \quad (20.31)$$

При $V=0$ функции u могут быть одновременно собственными функциями операторов энергии и импульса.

Теперь мы уже в состоянии построить гильбертово пространство, в котором действуют операторы поля, и дать физическую интерпретацию наших формальных результатов. Образует систему базисных векторов, диагонализующих все операторы N_k и N , следующим образом. Начнем с вектора $|0\rangle$, который называется вектором *состояния вакуума* и обладает свойством

$$N_k |0\rangle = 0 \quad (20.32)$$

для всех k . Существование такого вектора было доказано выше. Физическая интерпретация вакуумного состояния заключается в том, что оно описывает ситуацию, когда частицы отсутствуют. Затем построим вектор

$$\frac{1}{\sqrt{1!}} a_k^\dagger |0\rangle. \quad (20.33a)$$

Нормирующий множитель здесь выбран в соответствии с формулами (20.24). На основании (20.21б) имеем

$$N a_k^\dagger |0\rangle = a_k^\dagger |0\rangle. \quad (20.33б)$$

Этот вектор мы интерпретируем как одночастичное состояние. Он описывает физическую ситуацию, когда присутствует одна частица. Эту ситуацию, впрочем, можно описывать и в рамках обычной квантовой механики, теория поля здесь не обязательна. Чтобы установить связь между этими двумя описаниями, постулируем, что состояние $a_k^\dagger |0\rangle$ описывает частицу, которая находится в обычном квантовомеханическом состоянии $u_k(\mathbf{r})$ [см. (20.14б)]. Удобное обозначение для одночастичных состояний имеет вид

$$|1; k\rangle = a_k^\dagger |0\rangle. \quad (20.33в)$$

Продолжая в том же духе, построим двухчастичные состояния

$$|2; k, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{1!1!}} a_k^\dagger a_l^\dagger |0\rangle, \quad k \neq l, \quad (20.34a)$$

$$|2; k, k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2!}} a_k^\dagger a_k^\dagger |0\rangle. \quad (20.34б)$$

Имеем

$$N |2; k, l\rangle = 2 |2; k, l\rangle. \quad (20.34в)$$

Функция (20.34a) соответствует двум частицам: одной в состоянии k , а другой в состоянии l ; функция (20.34б) — тоже двум частицам, причем обе находятся в состоянии k . Нормировочные коэффициенты опять-таки находятся на основании (20.24). Обозначения в левой части (20.34a) и (20.34б) указывают как на число присутствующих частиц, так и на занятые состояния. Отметим, что данная теория не накладывает ограниче-

ний на число частиц, которые могут находиться в одном и том же состоянии; таким образом, мы имеем дело с бозонами. Фермионы будут рассмотрены ниже. При установлении связи с обычной квантовой механикой надо принять во внимание свойство симметрии волновой функции. Состояние $|2; k, l\rangle$ соответствует функции

$$2^{-1/2} [u_k(\mathbf{r}_1) u_l(\mathbf{r}_2) + u_k(\mathbf{r}_2) u_l(\mathbf{r}_1)] \quad (k \neq l),$$

а состояние $|2; k, k\rangle$ — функции

$$2^{-1/2} 2^{-1/2} [u_k(\mathbf{r}_1) u_k(\mathbf{r}_2) + u_k(\mathbf{r}_2) u_k(\mathbf{r}_1)] = u_k(\mathbf{r}_1) u_k(\mathbf{r}_2).$$

Путем повторного действия операторов рождения на состояние вакуума можно построить все базисные векторы теории: вектор

$$|N'_k; \underbrace{k, k, \dots, k}_{N'_k}\rangle = \frac{1}{V(N'_k + 1)!} (a_k^\dagger)^{N'_k} |0\rangle \quad (20.35a)$$

описывает N'_k частиц, причем все они находятся в состоянии k ; вектор

$$\begin{aligned} \left| \sum_{k=1}^n N'_k; \underbrace{1, 1, \dots, 1}_{N'_1}, \underbrace{2, 2, \dots, 2}_{N'_2}, \dots, \underbrace{n, n, \dots, n}_{N'_n} \right\rangle = \\ = \prod_{k=1}^n \frac{1}{V(N'_k + 1)!} (a_k^\dagger)^{N'_k} |0\rangle \quad (20.35b) \end{aligned}$$

описывает $\sum_{k=1}^n N'_k$ частиц, в том числе N'_1 частиц в состоянии 1, N'_2 частиц в состоянии 2 и т. д.

На основании полученной физической интерпретации и установленного выше соответствия с классической механикой заключаем, что N есть оператор, собственные значения которого равны числу имеющихся частиц. Вспомнив определение этого оператора (20.12), приходим к выводу, что если считать $e\psi^*\psi$ классической плотностью заряда, то, согласно теории поля, полный заряд системы частиц должен быть кратен e . Оператор N_k описывает число частиц в состоянии k . Аналогично

собственные значения H и P дают полную энергию и импульс системы.

Если u_k суть собственные функции, удовлетворяющие одночастичному уравнению Шредингера, то теория поля дает стационарные решения, в которых число частиц в k -м состоянии равно N'_k , а полная энергия есть $\sum_k N'_k E_k$. Если система свободна, то оператор P также диагонален, и полный импульс есть $\sum_k N'_k p_k$.

Обычно в теории поля говорят, что оператор a_k^\dagger , действуя на состояние вакуума, создает частицу в состоянии k [подробнее: частицу, описываемую функцией $u_k(\mathbf{r})$]. Точно так же оператор $\psi^\dagger(\mathbf{r})$, действуя на состояние вакуума, создает частицу в точке \mathbf{r} . Чтобы убедиться в этом, напишем

$$\psi^\dagger(\mathbf{r})|0\rangle = \sum_k u_k^*(\mathbf{r}) a_k^\dagger|0\rangle. \quad (20.36)$$

Каждая собственная функция $a_k^\dagger|0\rangle$ соответствует частице в состоянии $u_k(\mathbf{r}')$. (Переменная, характеризующая положение частицы, снабжена штрихом, так как это есть индекс суммирования, который следует отличать от аргумента функции ψ^\dagger .) Таким образом, вектор $\psi^\dagger(\mathbf{r})|0\rangle$ соответствует сумме

$$\sum_k u_k^*(\mathbf{r}) u_k(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Это есть волновая функция частицы, локализованной в точке \mathbf{r} .

Напомним еще раз, что все наше рассмотрение относится к некоторому избранному моменту времени t . Чтобы определить зависимость от времени, которую дает теория, обычно пользуются картиной Гейзенберга. При этом волновая функция остается не зависящей от времени, а зависимость операторов от времени определяется гамильтонианом H . Следует заметить, что то или иное представление задается условием диагональности некоторого оператора. Иными словами, чтобы определить представление, недостаточно одних лишь правил

перестановки; мы, в частности, требуем, чтобы были диагональными операторы N_k и, следовательно, оператор N .

Теория поля привела нас к теории Шредингера для системы многих бозонов. Однако мы неявно предполагали частицы невзаимодействующими: в операторе Гамильтона отсутствуют члены типа собственной энергии — имеется только взаимодействие с внешним потенциалом. Как показали Йордан и Вигнер [48], эти два подхода — задача многих бозонов в теории Шредингера и теория вторично квантованного поля — полностью эквивалентны и при учете взаимодействия.

В заключение расщепим a_k и a_k^\dagger на два эрмитовых оператора:

$$\begin{aligned} a_k &= 2^{-1/2} (q_k + ip_k), \\ a_k^\dagger &= 2^{-1/2} (q_k - ip_k), \\ q_k^\dagger &= q_k, \quad p_k^\dagger = p_k. \end{aligned} \quad (20.37)$$

Тогда

$$\begin{aligned} [q_k, q_l] &= [p_k, p_l] = 0, \quad [q_k, p_l] = i\delta_{kl}, \\ N_k + \frac{1}{2} &= \frac{1}{2} (p_k^2 + q_k^2). \end{aligned} \quad (20.38)$$

Мы видим, что соотношения (20.38) имеют такой же вид, как и для гармонического осциллятора [с очевидным законом соответствия между величинами (20.38) и параметрами, характеризующими осциллятор]. С помощью этого обстоятельства можно было бы и иным методом прийти к полученным выше результатам [1].

Фермионы и соотношения антикоммутации

Мы видели, что квантование шредингеровского поля с помощью обычного принципа соответствия между коммутатором и скобкой Пуассона привело к системе многих бозонов. Анализируя сделанные выше выкладки, можно установить, что вывод о том, что N_k могут иметь любые неотрицательные целочисленные значения, вытекает, по существу, из правил перестановки (20.8), (20.15) или (20.38). Йордан и Вигнер [48] обна-

ружили, что замена коммутаторов антикоммутаторами приводит к системе многих фермионов. Затем Паули [50] показал, что если квантовая теория поля удовлетворяет перечисленным ниже условиям, то фермионы должны квантоваться с помощью антикоммутаторов, а бозоны — с помощью коммутаторов. Условия Паули таковы:

1. Коммутатор двух наблюдаемых величин, относящихся к двум точкам пространства — времени, разделенным пространственно-подобным интервалом, должен быть равен нулю. В противном случае эти величины нельзя было бы одновременно измерить с произвольной точностью, откуда следовало бы, что возмущение распространяется в пространстве со скоростью, превышающей скорость света.

2. Энергия поля должна быть неотрицательной.

Чтобы выполнить нашу программу для нерелятивистского уравнения Шредингера, заменим равенства (20.8) и (20.15) на

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')]_+ = [\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0, \quad (20.39a)$$

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (20.39b)$$

$$[a_k, a_l]_+ = [a_k^\dagger, a_l^\dagger]_+ = 0, \quad (20.40a)$$

$$[a_k, a_l^\dagger]_+ = \delta_{kl}, \quad (20.40b)$$

где

$$[A, B]_+ = AB + BA. \quad (20.40в)$$

Определяя операторы N_k , как и выше, можем убедиться, что все они коммутируют друг с другом и, следовательно, могут быть диагонализированы одновременно. С помощью соотношения (20.40б) мы получаем

$$\begin{aligned} N_k^2 &= a_k^\dagger a_k a_k^\dagger a_k = a_k^\dagger (1 - a_k^\dagger a_k) a_k = \\ &= a_k^\dagger a_k - a_k^\dagger a_k^\dagger a_k a_k = a_k^\dagger a_k = N_k. \end{aligned} \quad (20.41)$$

Здесь принято во внимание, что, в силу (20.40а), $a_k a_k = a_k^\dagger a_k^\dagger = 0$. Таким образом, собственные значения N_k в соответствии с принципом Паули равны 0 или 1.

Операторы a_k не могут быть диагонализированы. Действительно, если бы оператор a_k был диагонален, то, в силу (20.40а), его собственные значения были бы равны нулю; тогда выражение $a_k^\dagger a_k$ также обратилось бы в нуль, что противоречит равенству (20.40б). Собственные значения $N = \sum_k N_k$ суть неотрицательные целые числа.

Легко убедиться, что полученные выше выражения для полных энергии и импульса остаются неизменными.

Мы сохранили гейзенберговское выражение для зависимости оператора от времени. Можно убедиться, что в этом случае уравнения движения (20.9) остаются неизменными. Легко проверить, что a_k и a_k^\dagger сохраняют смысл соответственно операторов рождения и уничтожения частиц. Именно, удобно выбрать эти операторы так, чтобы выполнялись равенства

$$a_k |N'_k\rangle = \theta_k N'_k |1 - N'_k\rangle, \quad a_k^\dagger |N'_k\rangle = \theta_k (1 - N'_k) |1 - N'_k\rangle, \quad (20.42a)$$

$$\theta_k = (-1)^{\nu_k}, \quad \nu_k = \sum_{j=1}^{k-1} N'_j.$$

Легко видеть при этом, что, в силу (20.41),

$$a_k^2 |N'_k\rangle = a_k^{\dagger 2} |N'_k\rangle = N'_k (1 - N'_k) |N'_k\rangle = 0, \quad (20.42б)$$

$$(a_k a_k^\dagger + a_k^\dagger a_k) |N'_k\rangle = (1 - 2N'_k + 2N_k'^2) |N'_k\rangle = |N'_k\rangle. \quad (20.42в)$$

Отсюда явствует, что соотношение (20.40) при $k=l$ действительно выполняется. Фазу величины θ_k необходимо и достаточно выбрать так, чтобы соотношение (20.40) выполнялось и при $k \neq l$. Если $k > l$, то при действии оператора a_l знак θ_k меняется, так как при этом N'_l заменяется на $1 - N'_l$; но при действии оператора a_k θ_l остается неизменным. Этого как раз достаточно, чтобы выполнялось соотношение $a_k a_l + a_l a_k = 0$.

Квантование уравнения Дирака

Плотность функции Лагранжа для уравнения Дирака можно взять в виде

$$\mathcal{L} = \bar{\psi} c \left(i \hbar \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} - m c \psi \right). \quad (20.43)$$

Варьируя по каждой из компонент ψ , получаем четыре уравнения Эйлера — Лагранжа, которые можно компактно записать в виде

$$c \left(i\hbar \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^\mu} \gamma^\mu + mc \bar{\psi} \right) = 0. \quad (20.44a)$$

Аналогично варьирование по четырем компонентам $\bar{\psi}$ дает

$$c \left(-i\hbar \gamma^\mu \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} + mc \psi \right) = 0. \quad (20.44b)$$

Это есть не что иное, как уравнения движения для дираковского поля (17.19) и (17.20б). Импульс, сопряженный обобщенной координате ψ , есть

$$\pi = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_0} = i\hbar \bar{\psi} \gamma^0 = i\hbar \psi^\dagger. \quad (20.45a)$$

Следует помнить, что ψ и π суть четырехкомпонентные спиноры и, следовательно, уравнение (20.45a) есть компактная запись четырех уравнений

$$\pi_s = i\hbar (\psi^\dagger)_s, \quad s = 1, 2, 3, 4. \quad (20.45b)$$

Видно далее, что $\bar{\psi}$ не имеет сопряженного импульса.

Плотность функции Гамильтона есть

$$\begin{aligned} c i\hbar \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial x^0} - \mathcal{L} &= \\ &= c i\hbar \left\{ \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial x^0} - \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial x^0} - \sum_{k=1}^3 \bar{\psi} \gamma^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k} \right\} + mc^2 \bar{\psi} \psi, \quad (20.46a) \\ \mathcal{H} &= -i\hbar c \psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \psi + mc^2 \psi^\dagger \beta \psi. \end{aligned}$$

Гамильтониан имеет вид

$$H = c \int \left\{ -i\hbar \psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \psi + mc \psi^\dagger \beta \psi \right\} d\tau. \quad (20.46b)$$

Чтобы убедиться в эрмитовости гамильтониана, проинтегрируем половину первого слагаемого по частям и пренебрежем поверхностным членом

$$H = c \int \left\{ \frac{1}{2} i\hbar (-\psi^\dagger \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla \psi + \nabla \psi^\dagger \cdot \boldsymbol{\alpha} \psi) + mc \psi^\dagger \beta \psi \right\} d\tau. \quad (20.46b)$$

Поскольку мы желаем описывать фермионы, будем квантовать поля с помощью соотношений антикоммута-

ции. С помощью (20.45б) условия квантования можно представить в виде

$$[\psi_s(\mathbf{r}), \psi_l(\mathbf{r}')]_+ = [\psi_s^\dagger(\mathbf{r}), \psi_l^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0, \quad (20.47a)$$

$$[\psi_s(\mathbf{r}), \psi_l^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta_{sl} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad s, l = 1, 2, 3, 4. \quad (20.47б)$$

Обозначение ψ^\dagger несколько произвольно. Фактически ψ есть столбец из четырех операторов ψ_l , а ψ^\dagger — строка из четырех операторов ψ_l^\dagger .

Уравнение движения для оператора ψ_s имеет вид

$$i\hbar\dot{\psi}_s = [\psi_s, H]. \quad (20.48a)$$

Выпишем явно существенную часть первого слагаемого в коммутаторе

$$\begin{aligned} & \left[\psi_s(\mathbf{r}), \int \sum_{kl} \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \alpha_{kl} \cdot \nabla' \psi_l(\mathbf{r}') d\tau' \right] = \\ & = \int \sum_{kl} (\psi_s(\mathbf{r}) \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \alpha_{kl} \cdot \nabla' \psi_l(\mathbf{r}') - \\ & - \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \alpha_{kl} \cdot \nabla' \psi_l(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})) d\tau' = \\ & = \int \sum_{kl} (\psi_s(\mathbf{r}) \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') + \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})) \alpha_{kl} \cdot \nabla' \psi_l(\mathbf{r}') d\tau' = \\ & = \int \sum_{kl} \delta_{sk} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \alpha_{kl} \cdot \nabla' \psi_l(\mathbf{r}') d\tau' = \sum_l \alpha_{sl} \cdot \nabla \psi_l(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (20.48б)$$

Для второго слагаемого получаем

$$\begin{aligned} & \left[\psi_s(\mathbf{r}), \int \sum_{kl} \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \beta_{kl} \psi_l(\mathbf{r}') d\tau' \right] = \\ & = \int \sum_{kl} (\psi_s(\mathbf{r}) \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \beta_{kl} \psi_l(\mathbf{r}') - \\ & - \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \beta_{kl} \psi_l(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})) d\tau' = \int \sum_{kl} (\psi_s(\mathbf{r}) \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') + \\ & + \psi_k^\dagger(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})) \psi_l(\mathbf{r}') \beta_{kl} d\tau' = \\ & = \int \sum_{kl} \delta_{sk} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}') \beta_{kl} d\tau' = \sum_l \beta_{sl} \psi_l(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (20.48в)$$

Суммируя, находим

$$\dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} [\psi, H] = -c\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla\psi - \frac{imc^2}{\hbar} \beta\psi. \quad (20.48\text{г})$$

Это есть уравнение поля Дирака. Можно убедиться, что оператор ψ^\dagger также удовлетворяет соответствующему уравнению поля.

Оператор числа частиц N определяется, как и выше,

$$N = \int \psi^\dagger \psi d\tau.$$

Можно убедиться, что он представляет собой интеграл движения.

Многочастичное представление для поля Дирака

Удобно разложить дираковские волновые амплитуды ψ_l ($l=1, 2, 3, 4$) по плоским волнам. Поскольку для каждого значения импульса \mathbf{k} существуют четыре линейно независимых решения, мы будем приписывать им индекс i , принимающий значения 1, 2, 3, 4. Имеем

$$\begin{aligned} v_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i) &= L^{-3/2} u_l(\mathbf{k}, i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \\ i &= 1, 2, \quad E \geq 0, \\ i &= 3, 4, \quad E \leq 0. \end{aligned} \quad (20.49\text{а})$$

Амплитуды u_i определяются формулами (18.6) и (18.7); мы считаем функции нормированными в объеме L^3 . Из общей теории следует, что соотношения ортогональности и нормировки должны иметь вид

$$\int \sum_j v_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i) v_j(\mathbf{k}', \mathbf{r}; i') d\tau = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ii'}. \quad (20.49\text{б})$$

Разложим спинорные волновые функции

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, i} a(\mathbf{k}, t; i) v(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i), \quad (20.50\text{а})$$

$$\psi^\dagger(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, i} a^\dagger(\mathbf{k}, t; i) \tilde{v}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i). \quad (20.50\text{б})$$

Здесь \tilde{v}^* — комплексно-сопряженный транспонированный спинор. (Мы не пользуемся здесь крестом; этот

символ будет употребляться лишь применительно к операторам, в то время как v есть классическая функция.) Соотношения антикоммутации (20.47) и условие ортогональности и нормировки (20.49б) дают

$$[a(\mathbf{k}; i), a(\mathbf{k}'; i')]_+ = [a^+(\mathbf{k}, i), a^+(\mathbf{k}'; i')]_+ = 0, \quad (20.51a)$$

$$[a(\mathbf{k}; i), a^+(\mathbf{k}'; i')]_+ = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ii'}, \quad (20.51б)$$

где отсутствие аргумента t указывает на то, что вычисляются коммутаторы величин, взятых в один и тот же момент времени. Оператор числа частиц есть

$$N = \sum_{\mathbf{k}, i} N_{\mathbf{k}i}, \quad N_{\mathbf{k}i} = a^+(\mathbf{k}; i) a(\mathbf{k}; i). \quad (20.52)$$

Из общей теории, изложенной выше, известно, что собственные значения $N_{\mathbf{k}i}$ равны 0 или 1; таким образом, как мы и желали, дираковские частицы представляют собой фермионы.

Полная энергия, вычисленная по формуле (20.46б),

$$E = c \int \sum_{\mathbf{k}i} \sum_{\mathbf{k}'i'} a^+(\mathbf{k}; i) a(\mathbf{k}'; i') \tilde{v}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i) \times \\ \times (-i\hbar\alpha \cdot \nabla + mc\beta) v(\mathbf{k}'\mathbf{r}; i') d\tau. \quad (20.53a)$$

Функция v удовлетворяет уравнению

$$E_{\mathbf{k}'i'} v(\mathbf{k}', \mathbf{r}; i') = (-i\hbar\alpha \cdot \nabla + mc^2\beta) v(\mathbf{k}', \mathbf{r}; i'). \quad (20.53б)$$

Отсюда

$$E = \int \sum_{\mathbf{k}i} \sum_{\mathbf{k}'i'} a^+(\mathbf{k}; i) a(\mathbf{k}'; i') \tilde{v}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}; i) E_{\mathbf{k}'i'} v(\mathbf{k}', \mathbf{r}; i') d\tau = \\ = \sum_{\mathbf{k}i} \sum_{\mathbf{k}'i'} a^+(\mathbf{k}; i) a(\mathbf{k}'; i') E_{\mathbf{k}'i'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ii'} = \sum_{\mathbf{k}i} N_{\mathbf{k}i} E_{\mathbf{k}i}. \quad (20.53в)$$

Полный импульс вычисляется по формуле (20.30а) с учетом того обстоятельства, что величины π и $\nabla\psi$ следует теперь считать соответственно строкой и столбцом. Получаем

$$\mathbf{P} = -i\hbar \int \psi^+ \nabla \psi d\tau. \quad (20.54a)$$

Проделав те же алгебраические выкладки, что и выше, можем преобразовать выражение (20.54а) к виду

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}, i} N_{\mathbf{k}i} \hbar \mathbf{k}. \quad (20.54б)$$

Позитроны

Как видно из формулы (20.53в), энергия поля может стать сколь угодно большой по абсолютной величине и притом отрицательной: уравнение Дирака имеет решения с отрицательной энергией ($i=3, 4$). Эта трудность преодолевается с помощью дираковского определения вакуума (см. стр. 271), которое теперь можно переписать в виде

$$N_{\mathbf{k}1} = N_{\mathbf{k}2} = 0, \quad N_{\mathbf{k}3} = N_{\mathbf{k}4} = 1. \quad (20.55)$$

Поскольку, далее, считается, что заполненные состояния с отрицательной энергией не приводят к наблюдаемым эффектам, мы вычтем их вклад в энергию и импульс. Иными словами, переопределим наблюдаемые энергию и импульс следующим образом:

$$E_0 = E - E_{\text{vac}}, \quad (20.56а)$$

$$\mathbf{P}_0 = \mathbf{P} - \mathbf{P}_{\text{vac}}. \quad (20.56б)$$

На основании (20.53в) и (20.54б) получаем

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{i=1,2} N_{\mathbf{k}i} E_{\mathbf{k}i} + \sum_{i=3,4} (N_{\mathbf{k}i} - 1) E_{\mathbf{k}i} \right), \quad (20.57а)$$

$$\mathbf{P}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{i=1,2} N_{\mathbf{k}i} \hbar \mathbf{k} + \sum_{i=3,4} (N_{\mathbf{k}i} - 1) \hbar \mathbf{k} \right). \quad (20.57б)$$

Определим новый оператор

$$M_{\mathbf{k}i} = 1 - N_{\mathbf{k}i}, \quad (20.58)$$

который имеет собственное значение 1, когда состояние $\mathbf{k}i$ незаполнено, и 0, когда оно заполнено. Тогда равенства (20.57) можно переписать в виде

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{i=1,2} N_{\mathbf{k}i} E_{\mathbf{k}i} + \sum_{i=3,4} M_{\mathbf{k}i} |E_{\mathbf{k}i}| \right), \quad (20.59а)$$

$$\mathbf{P}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \left(\sum_{i=1,2} N_{\mathbf{k}i} \hbar \mathbf{k} - \sum_{i=3,4} M_{\mathbf{k}i} \hbar \mathbf{k} \right). \quad (20.59б)$$

При таком определении энергия всегда неотрицательна. Более того, согласно (20.59а), отсутствующий электрон с отрицательной энергией дает в полную энергию положительный вклад. Естественно ожидать, что такая «дырка» ведет себя как физическая частица. Как отмечалось выше, при рассмотрении уравнения Дирака считается, что такие «дырки» представляют собой позитроны.

Из формулы (20.59б) видно, что импульс позитрона есть $-\hbar\mathbf{k}$ (электрон с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ отсутствует). Скорость позитрона

$$v = \frac{c^2\mathbf{p}}{|E|} = -\frac{\hbar\mathbf{k}c^2}{|E|} = c^2 \frac{\hbar\mathbf{k}}{-|E|}, \quad (20.60)$$

т. е. она равна скорости электрона в незаполненном состоянии.

КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ. КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОДИНАМИКА

Разовьем сначала классическую каноническую теорию электромагнитного поля и его взаимодействия с заряженными частицами. По существу, мы будем следовать формулировке Ферми [6], которой пользовался также Гайтлер в своей книге [5].

Полезно разложить потенциал по полной системе ортонормированных плоских волн. Для векторного потенциала имеем¹⁾

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum'_{k\lambda} \{q_{k\lambda}(t) \mathbf{u}_{k\lambda}(\mathbf{r}) + q_{k\lambda}^\dagger(t) \mathbf{u}_{k\lambda}^*(\mathbf{r})\}. \quad (21.1)$$

Штрих у знака суммы означает, что суммирование производится по половине всех значений \mathbf{k} , так что функция $\mathbf{u}_{k\lambda}^*$ не дублирует $\mathbf{u}_{k\lambda}$. Индекс λ принимает значения 1, 2, 3, что соответствует трем взаимно перпендикулярным направлениям поляризации. Операторы $q_{k\lambda}^\dagger$ эрмитово сопряжены с $q_{k\lambda}$, так что оператор $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ оказывается вещественным (эрмитовым). Функции $\mathbf{u}_{k\lambda}$ суть плоские волны

$$\mathbf{u}_{k\lambda} = \frac{\sqrt{4\pi} c}{L^{3/2}} \mathbf{e}_{k\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (21.2)$$

Они нормированы в объеме L^3 ; множитель $\sqrt{4\pi}$ введен для удобства в дальнейшем. Три величины $\mathbf{e}_{k\lambda}$ — единичные векторы, образующие ортонормированную систему, причем

$$\mathbf{e}_{k3} = \frac{i\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}. \quad (21.3)$$

¹⁾ Индекс k под знаком суммы и в качестве индекса будет пониматься в этой главе как вектор.

Множитель $i = \sqrt{-1}$ вставлен опять-таки ради удобства в дальнейшем. Скалярный потенциал φ можно разложить таким же образом, и мы это сделаем позже. Очевидно, должны иметь место следующие соотношения ортогональности:

$$\int \mathbf{u}_{k\lambda} \cdot \mathbf{u}_{k'\lambda'} d\tau = 0, \quad (21.4a)$$

$$\int \mathbf{u}_{k\lambda}^* \cdot \mathbf{u}_{k'\lambda'}^* d\tau = 0, \quad (21.4б)$$

$$\int \mathbf{u}_{k\lambda}^* \cdot \mathbf{u}_{k'\lambda'} d\tau = 4\pi c^2 \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (21.4в)$$

Магнитное поле, равное $\text{rot } \mathbf{A}$, есть

$$\mathfrak{H} = i \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}}' \{q_{k\lambda} (\mathbf{k} \times \mathbf{u}_{k\lambda}) - q_{k\lambda}^+ (\mathbf{k} \times \mathbf{u}_{k\lambda}^*)\}. \quad (21.5)$$

Отметим, что продольно поляризованные плоские волны ($\lambda=3$) в разложении вектор-потенциала \mathbf{A} не вносят вклада в магнитное поле. И наоборот, из формулы (21.5) явствует, что разложение \mathfrak{H} по плоским волнам не содержит продольно поляризованных компонент. Для электрического поля имеет место обычное выражение

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \varphi. \quad (21.6)$$

Разобьем \mathfrak{E} на сумму вихревой и потенциальной (соответственно поперечной и продольной) частей. У свободного поля продольная часть отсутствует

$$\mathfrak{E}_{\text{tr}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_{\text{tr}}}{\partial t}, \quad (21.7a)$$

$$\mathfrak{E}_{\text{lg}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_{\text{lg}}}{\partial t} - \nabla \varphi. \quad (21.7б)$$

На основании (21.1) имеем

$$\mathfrak{E}_{\text{tr}} = -\frac{1}{c} \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}}' \{\dot{q}_{k\lambda} \mathbf{u}_{k\lambda} + \dot{q}_{k\lambda}^+ \mathbf{u}_{k\lambda}^*\}. \quad (21.8)$$

Полная энергия поперечной части поля (энергия свободного поля)

$$W_{tr} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathcal{H}^2 + \mathcal{E}_{tr}^2) d\tau. \quad (21.9)$$

Для вычисления первого слагаемого в интеграле воспользуемся равенством (21.5). Чтобы найти \mathcal{H}^2 , проще всего заметить, что $[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{k1}] = k\mathbf{e}_{k2}$ и $[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{k2}] = -k\mathbf{e}_{k1}$, и воспользоваться соотношениями ортогональности (21.4). Окончательный результат гласит:

$$\frac{1}{8\pi} \int \mathcal{H}^2 d\tau = \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} k^2 c^2 q_{k\lambda}^+ q_{k\lambda} = \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \omega^2 q_{k\lambda}^+ q_{k\lambda}. \quad (21.10a)$$

Второе слагаемое в (21.9) вычисляется аналогичным образом с помощью соотношений (21.8) и (21.4). Оно равно

$$\frac{1}{8\pi} \int \mathcal{E}_{tr}^2 d\tau = \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \dot{q}_{k\lambda}^+ \dot{q}_{k\lambda}. \quad (21.10б)$$

Таким образом,

$$W_{tr} = \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \{ \dot{q}_{k\lambda}^+ \dot{q}_{k\lambda} + \omega^2 q_{k\lambda}^+ q_{k\lambda} \}. \quad (21.10в)$$

С помощью полученных выше выражений можно построить гамильтониан поперечного поля

$$H_{tr} = \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \{ p_{k\lambda}^+ p_{k\lambda} + \omega^2 q_{k\lambda}^+ q_{k\lambda} \}, \quad (21.11)$$

где

$$\dot{q}_{k\lambda} = \frac{\partial H}{\partial p_{k\lambda}} = p_{k\lambda}^+; \quad \dot{q}_{k\lambda}^+ = \frac{\partial H}{\partial p_{k\lambda}^+} = p_{k\lambda}. \quad (21.12)$$

Другое каноническое уравнение движения дает

$$\begin{aligned} \dot{p}_{k\lambda} &= -\frac{\partial H}{\partial q_{k\lambda}} = -\omega^2 q_{k\lambda}^+, \\ \dot{p}_{k\lambda}^+ &= -\frac{\partial H}{\partial q_{k\lambda}^+} = -\omega^2 q_{k\lambda}. \end{aligned} \quad (21.13a)$$

Сравнивая уравнения (21.13а) и (21.12), видим, что

$$\ddot{q}_{k\lambda} = -\omega^2 q_{k\lambda}, \quad \ddot{q}_{k\lambda}^+ = -\omega^2 q_{k\lambda}^+. \quad (21.13б)$$

Таким образом, поперечное поле описывается бесконечной системой осцилляторов. Уравнения (21.13) эквивалентны классическому волновому уравнению, которое вытекает из уравнений Максвелла.

Взаимодействие с частицей

Рассмотрим теперь релятивистский гамильтониан системы точечных частиц, каждая из которых обладает зарядом e_j , в заданном электромагнитном поле. Как известно, он имеет вид

$$\left. \begin{aligned} H_j &= e_j \varphi(\mathbf{r}_j) + \sqrt{\mu_j^2 + [c\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2}, \\ \mu_j &= m_j c^2 \end{aligned} \right\} \quad (21.14)$$

Индекс j нумерует частицы; функции $\varphi(\mathbf{r}_j)$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ суть потенциалы поля в точке, где находится j -я частица. В нерелятивистском предельном случае

$$\begin{aligned} H_j &= e_j \varphi + \mu_j \sqrt{1 + \frac{[c\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}]^2}{\mu_j^2}} \approx \\ &\approx e_j \varphi + \mu_j + \frac{[c\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}]^2}{2\mu_j}. \end{aligned} \quad (21.15)$$

Это есть обыкновенный нерелятивистский гамильтониан. Можно убедиться, что канонические уравнения движения, вытекающие из выражения (21.14), дают правильное релятивистское уравнение с силой Лоренца. Гамильтониан системы невзаимодействующих (пока) частиц есть, разумеется,

$$H_p = \sum_j H_j. \quad (21.16)$$

В правую часть (21.14) следует подставить потенциалы, обусловленные как внешними источниками, так и самими частицами. Первые пока учитывать не будем.

Потенциалы удовлетворяют обычным волновым уравнениям

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} = - \frac{4\pi}{c} \rho \mathbf{v}, \quad (21.17a)$$

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c^2} \ddot{\varphi} = - 4\pi \rho, \quad (21.17б)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \dot{\varphi} = 0, \quad (21.17в)$$

где ρ — плотность заряда, а \mathbf{v} — скорость заряда. Поскольку эти поля уже не являются свободными, у них будут и продольные компоненты.

С помощью формулы (21.1) уравнение (21.17a) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} - \sum'_{k\lambda} k^2 (q_{k\lambda} \mathbf{u}_{k\lambda} + q_{k\lambda}^+ \mathbf{u}_{k\lambda}^*) - \frac{1}{c^2} \sum_{k\lambda} (\ddot{q}_{k\lambda} \mathbf{u}_{k\lambda} + \ddot{q}_{k\lambda}^+ \mathbf{u}_{k\lambda}^*) = \\ = - \frac{4\pi}{c} \rho \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (21.18a)$$

Умножая это на $\mathbf{u}_{k'\lambda'}^*$ и интегрируя, получаем

$$4\pi c^2 k^2 q_{k\lambda} + 4\pi \ddot{q}_{k\lambda} = \frac{4\pi}{c} \int \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{u}_{k\lambda}^* d\tau. \quad (21.18б)$$

Поскольку ρ есть фактически сумма δ -функций, указывающих положения частиц, мы можем переписать уравнение (21.18б) в виде

$$\ddot{q}_{k\lambda} + \omega^2 q_{k\lambda} = \frac{1}{c} \sum_j e_j \mathbf{u}_{k\lambda}^*(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{v}_j. \quad (21.18в)$$

Это уравнение движения для осциллятора с собственной частотой ω , причем на осциллятор действует вынуждающая сила, обусловленная заряженными частицами.

Аналогичным образом можно разложить и скалярный потенциал

$$\begin{aligned} \varphi = \sum'_k \{ a_k(t) f_k(\mathbf{r}) + a_k^+(t) f_k^*(\mathbf{r}) \}, \\ f_k(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{4\pi c}}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (21.19)$$

Отсюда

$$\ddot{a}_k + \omega^2 a_k = \sum_j e_j \dot{f}_k^*(\mathbf{r}_j). \quad (21.20)$$

Далее из соотношений (21.19), (21.3) и (21.2) следует, что

$$\mathbf{u}_{k3} = \frac{i\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \dot{f}_k, \quad (21.21a)$$

или, что то же самое,

$$\mathbf{u}_{k3} = \frac{1}{k} \nabla f_k, \quad (21.21b)$$

поскольку $f_k \sim e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$.

Условие Лоренца (21.17в) принимает вид

$$\sum_k' \{q_{k3} \nabla \cdot \mathbf{u}_{k3} + q_{k3}^+ \nabla \cdot \mathbf{u}_{k3}^*\} + \frac{1}{c} \sum_k' \{\dot{a}_k f_k + \dot{a}_k^+ f_k^*\} = 0, \quad (21.22a)$$

или с учетом (21.21б)

$$\sum_k' \left\{ \left(-kq_{k3} + \frac{1}{c} \dot{a}_k \right) f_k + \left(-kq_{k3}^+ + \frac{1}{c} \dot{a}_k^+ \right) f_k^* \right\} = 0, \quad (21.22b)$$

т. е.

$$\dot{a}_k = \omega q_{k3}. \quad (21.22в)$$

Таким образом, уравнения движения (21.17) эквивалентны равенствам (21.18в), (21.20) и (21.22в).

Последнее уравнение можно представить в виде начального условия с помощью следующего приема. Продифференцировав уравнение (21.20) по времени, получим

$$\begin{aligned} \ddot{a}_k + \omega^2 \dot{a}_k &= \sum_j e_j \ddot{f}_k^*(\mathbf{r}_j) = \sum_j e_j \nabla_j \dot{f}_k^*(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{v}_j = \\ &= \sum_j e_j k u_{k3}^* \cdot \mathbf{v}_j = \omega (\dot{q}_{k3} + \omega^2 q_{k3}) \end{aligned} \quad (21.23a)$$

или

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \omega^2 \right) (\dot{a}_k - \omega q_{k3}) = 0. \quad (21.23б)$$

Таким образом, если при $t=0$

$$\dot{a}_k = \omega q_{k3}, \quad \ddot{a}_k = \omega \dot{q}_{k3}, \quad (21.24)$$

то равенство (21.22в) имеет место всегда. Мы, таким образом, заменяем условие Лоренца, которое должно выполняться во все моменты времени, двумя условиями, которые должны выполняться при $t=0$. Иначе говоря, мы ограничиваемся рассмотрением решений, удовлетворяющих начальным условиям (21.24). Тогда осцилляторы q_{k3} и a_k можно рассматривать как независимые.

Теперь мы можем написать дифференциальное уравнение движения в канонической форме. Можно убедиться, что гамильтониан полной системы есть

$$H = \sum_j H_j + H_{tr} + H_{lg}, \quad (21.25)$$

где $\sum_j H_j$ есть гамильтониан частиц, (21.14); $H_{tr} + H_{lg}$ — гамильтонианы поля, причем H_{tr} дается формулой (21.11), а

$$H_{lg} = \sum_k' \{p_{k3}^+ p_{k3} + \omega^2 q_{k3}^+ q_{k3}\} - \sum_k \{\alpha_k^+ a_k + \omega^2 a_k^+ a_k\}. \quad (21.26)$$

Величины α_k представляют собой импульсы, канонически-сопряженные переменным a_k . Канонические уравнения полностью эквивалентны равенствам (21.18в) и (21.20). Можно получить, например, из них уравнение (21.20). Мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial a_k} &= \sum_j e_j f_k(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k^+, & \frac{\partial H}{\partial a_k^+} &= \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k, \\ \frac{\partial H}{\partial \alpha_k} &= -\alpha_k^+, & \frac{\partial H}{\partial \alpha_k^+} &= -\alpha_k. \end{aligned} \quad (21.27)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \dot{a}_k &= -\alpha_k^+, & \dot{a}_k^+ &= -\alpha_k, \\ -\dot{\alpha}_k &= \sum_j e_j f_k(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k^+, & -\dot{\alpha}_k^+ &= \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k, \\ \ddot{a}_k^+ &= \sum_j e_j f_k(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k, & \ddot{a}_k &= \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j) - \omega^2 a_k^+, \end{aligned} \quad (21.28)$$

откуда следует уравнение (21.20).

Кулоновское взаимодействие

Рассмотрим часть гамильтониана (21.25), зависящую от q_{k3}^+ , q_{k3} , a_k^+ и a_k (т. е. от продольных волн). Эта зависимость встречается в H_j — гамильтониане j -й частицы и в H_{lg} . Можем написать

$$\begin{aligned} H_c &= H_{lg} + \sum_j e_j \varphi(\mathbf{r}_j) = \\ &= \sum_k' (p_{k3}^+ p_{k3} + \omega^2 q_{k3}^+ q_{k3}) - \sum_k' (\alpha_k^+ a_k + \omega^2 a_k^+ a_k) + \\ &\quad + \sum_j \sum_k' e_j (a_k f_k(\mathbf{r}_j) + a_k^* f_k^*(\mathbf{r}_j)). \end{aligned} \quad (21.29)$$

С помощью равенств (21.22в) и (21.29) получаем

$$\alpha_k^+ a_k = \omega^2 q_{k3}^+ q_{k3}. \quad (21.30)$$

Далее, соотношения (21.20) и (21.22в) и канонические уравнения дают

$$\dot{q}_{k3} = p_{k3}^+ = \frac{1}{\omega} \ddot{a}_k = -\omega a_k + \frac{1}{\omega} \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j). \quad (21.31)$$

При подстановке равенств (21.30) и (21.31) в (21.29) большинство членов взаимно уничтожаются, и в результате остается

$$H_c = \sum_k' \sum_{i,j} \frac{1}{\omega^2} e_i e_j f_k(\mathbf{r}_i) f_k^*(\mathbf{r}_j). \quad (21.32)$$

Поскольку суммирование по i и j производится независимо, величину H_c можно переписать в таком виде, чтобы сразу была видна ее вещественность

$$H_c = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_k' \frac{1}{\omega^2} e_i e_j [f_k(\mathbf{r}_i) f_k^*(\mathbf{r}_j) + f_k^*(\mathbf{r}_i) f_k(\mathbf{r}_j)]. \quad (21.33)$$

Суммирование по k легко выполнить

$$\begin{aligned} H_c &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} e_i e_j H_{ij}, \\ H_{ij} &= \sum_k' \frac{1}{\omega^2} [f_k(\mathbf{r}_i) f_k^*(\mathbf{r}_j) + f_k^*(\mathbf{r}_i) f_k(\mathbf{r}_j)], \end{aligned} \quad (21.34)$$

$$f_k(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{4\pi c}}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

Тогда

$$H_{ij} = \frac{4\pi}{L^3} \sum'_k \frac{1}{k^2} [e^{ik \cdot r_{ij}} + e^{ik \cdot r_{ji}}],$$

$$r_{ij} = r_i - r_j, \quad (21.35)$$

$$H_{ij} = \frac{4\pi}{L^3} \sum_k \frac{1}{k^2} e^{ik \cdot r_{ij}}.$$

Отметим, что у знака последней суммы штрих отсутствует, т. е. суммирование теперь производится по всем k . Применяя к H_{ij} оператор Лапласа по координате r_i , имеем

$$\nabla_i^2 H_{ij} = -\frac{4\pi}{L^3} \sum_k e^{ik \cdot r_{ij}} = -4\pi\delta(r_{ij}). \quad (21.36)$$

Последнее равенство есть условие полноты, справедливое для любой полной ортонормированной системы функций.

Интегрируя уравнение (21.36) и принимая во внимание, что на бесконечности функция H_{ij} должна удовлетворять обычным граничным условиям, получаем

$$H_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}, \quad H_c = \frac{1}{2} \sum_{l,j} \frac{e_l e_j}{r_{lj}}. \quad (21.37)$$

Мы видим, таким образом, что часть полного гамильтониана (21.25), зависящая от продольных компонент поля, соответствует статическому кулоновскому взаимодействию между частицами и может быть выражена через координаты одних только частиц. На это можно было бы возразить, что мы неполностью учли зависимость гамильтониана (21.25) от продольных компонент, ибо не рассматривали продольные компоненты вектор-потенциала $\mathbf{A}(r_j)$, фигурировавшие под знаком радикала в формуле (21.14). Покажем теперь, что все решения, удовлетворяющие начальным условиям (21.24), можно получить из нового гамильтониана, который в свою очередь получается из (21.25), если подставить в качестве H_c выражение (21.37) и опустить продольные компоненты \mathbf{A} в оставшихся членах.

Для этой цели воспользуемся дифференциальным уравнением Гамильтона — Якоби для действия S

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = 0. \quad (21.38)$$

Действие S зависит от всех канонических координат: q_j (координат частиц), $q_{k\lambda}$ (фигурирующих в разложении \mathbf{A}), a_k (фигурирующих в разложении ϕ) и величин, комплексно сопряженных с ними. Остается в силе обычное соотношение для сопряженных импульсов

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}, \quad (21.39)$$

которое было принято во внимание в уравнении (21.38). Будем искать решение этого уравнения в виде

$$S = S_1(q_j, q_{k1}, q_{k2}, q_{k1}^+, q_{k2}^+) + S_2(q_j, q_{k3}, a_k, q_{k3}^+, a_k^+), \quad (21.40)$$

$$\frac{\partial S}{\partial q_{k3}} = \frac{\partial S_2}{\partial q_{k3}} = p_{k3} = \frac{1}{\omega} \ddot{a}_k^+ = -\omega a_k^+ + \frac{1}{\omega} \sum_j e_j f_k(\mathbf{r}_j), \quad (21.41)$$

$$\frac{\partial S}{\partial q_{k3}^+} = \frac{\partial S_2}{\partial q_{k3}^+} = p_{k3}^+ = -\omega a_k + \frac{1}{\omega} \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j).$$

В последнем преобразовании было учтено уравнение (21.31). Таким образом, для S_2 получается следующее выражение:

$$S_2 = \sum_k' \left\{ q_{k3} \left[-\omega a_k^+ + \frac{1}{\omega} \sum_j e_j f_k(\mathbf{r}_j) \right] + q_{k3}^+ \left[-\omega a_k + \frac{1}{\omega} \sum_j e_j f_k^*(\mathbf{r}_j) \right] \right\}. \quad (21.42)$$

Далее, полагая $q_j = \mathbf{r}_j$ и принимая во внимание равенство (21.21б), находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_2}{\partial q_j} &= \sum_k' \frac{1}{\omega} e_j (q_{k3} \nabla_j f_k(\mathbf{r}_j) + q_{k3}^+ \nabla_j f_k^*(\mathbf{r}_j)) = \\ &= \frac{e_j}{c} \sum_k' (q_{k3} \mathbf{u}_{k3}(\mathbf{r}_j) + q_{k3}^+ \mathbf{u}_{k3}^*(\mathbf{r}_j)) = \frac{e_j}{c} \mathbf{A}_3(\mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (21.43)$$

Таким образом, член $c\mathbf{p}_j - e_j\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$, фигурирующий в H_j , принимает вид

$$c \frac{\partial S_1}{\partial \mathbf{q}_j} + c \frac{\partial S_2}{\partial \mathbf{q}_j} - e_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) = \\ = c \frac{\partial S_1}{\partial \mathbf{q}_j} - e_j \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}}' (q_{k\lambda} \mathbf{u}_{k\lambda} + q_{k\lambda}^+ \mathbf{u}_{k\lambda}^+). \quad (21.44)$$

В правую часть (21.44) продольные компоненты не входят. Поэтому, полагая $\partial S_1 / \partial q_j = p_j$, мы можем переписать гамильтониан (21.25) в виде

$$H = \sum_j \sqrt{\mu_j^2 + [c\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}_{tr}(\mathbf{r}_j)]^2} + \frac{1}{2} \sum_{l, j} \frac{e_l e_j}{r_{lj}} + \\ + \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}}' (p_{k\lambda}^+ p_{k\lambda} + \omega^2 q_{k\lambda}^+ q_{k\lambda}). \quad (21.45)$$

Чтобы понять смысл этого выражения, вспомним, что вклад от H_c в (21.25), в силу определения (21.29), можно было привести к виду (21.37). Далее, гамильтониан H_{tr} непосредственно подставлялся в (21.45) в форме (21.11), в результате чего осталась только «кинетическая энергия» частиц $\sqrt{\mu_j^2 + [c\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}_j(\mathbf{r}_j)]^2}$. По виду этот член зависит от продольных компонент \mathbf{A} , но, как явствует из формулы (21.44), фактически такая зависимость отсутствует. Из определения $\mathbf{p}_j = \partial S_1 / \partial \mathbf{q}_j$ видно, что эта последняя величина также не содержит продольных компонент векторного потенциала \mathbf{A} .

Второй член в выражении (21.45) содержит расходящиеся слагаемые e_i^2 / r_{ii} . Это простой пример знаменитых расходимостей в теории поля; расходимость обусловлена бесконечной электростатической собственной энергией точечного заряда. Следует либо отбросить эти слагаемые, либо считать, что они содержатся в энергии покоя частицы μ_j . Процедура исключения расходимостей релятивистски ковариантным образом называется *перенормировкой*; эта проблема выходит за рамки настоящей книги.

Выражение (21.45) представляет собой полный гамильтониан системы. Однако точно так же, как и в классической электродинамике, иногда удобно не включать все заряды в рассматриваемую систему, а описывать действие некоторых из них с помощью внешнего поля. Фактически это означает, что движение этих зарядов задается, и следовательно, внешнее поле считается известной функцией времени. Мы описываем внешнее поле потенциалами φ^e , \mathbf{A}^e , которые должны удовлетворять условию Лоренца. Будучи заданными функциями времени, эти поля не должны квантоваться. В качестве примеров можно упомянуть внешнее магнитное поле при изучении эффекта Зеемана, поле атомного ядра, если квантовомеханическая система состоит только из электронов, и т. п. Разумеется, для внешних полей продольные компоненты не исключаются. Поэтому общее выражение для гамильтониана системы взаимодействующих точечных зарядов во внешнем поле есть

$$H = \sum_j [V\mu_j^2 + [c\mathbf{p}_j - e_j\mathbf{A}_{\text{tr}}(\mathbf{r}_j) - e_j\mathbf{A}^e(\mathbf{r}_j)]^2 + e_j\varphi^e(\mathbf{r}_j)] + \\ + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} + \sum_{\lambda=1,2}^{\prime} (p_{k\lambda}^{\dagger} p_{k\lambda} + \omega^2 q_{k\lambda}^{\dagger} q_{k\lambda}). \quad (21.46)$$

Входящим сюда величинам можно дать следующее физическое истолкование. Первое слагаемое включает энергию покоя, кинетическую энергию частиц, энергию взаимодействия их с внешним магнитным полем и полем излучения. Второе слагаемое описывает взаимодействие с внешним электрическим полем, а третье — статическое взаимодействие между точечными частицами. Последнее слагаемое представляет собой энергию свободного поля излучения.

Такой подход к квантовой электродинамике был предложен Гейзенбергом и Паули [51, 52] и Ферми [6]. Ему предшествовала теория поперечного поля излучения Дирака [39]. Гейзенберг и Паули рассматривали поле как функцию пространственных координат и времени. Это существенно с точки зрения вопроса о возможности одновременного измерения различных компо-

нент поля в одной или разных точках пространства — времени — вопроса, весьма детально изученного Бором и Розенфельдом. Однако использование пространственных координат вызывает добавочные технические трудности. Ферми удалось избежать их, рассматривая Фурье-компоненты поля. Книга Гайтлера [5] и наше изложение следуют Ферми.

Все эти формулировки, которые в свое время явились большим достижением, страдают одним недостатком: разделение полей на продольные и поперечные неинвариантно относительно преобразований Лоренца. Тем не менее это основной подход, послуживший отправным пунктом для более изящных методов Швингера и Фейнмана ¹⁾.

Квантование поперечного поля

Квантование поперечного поля производится с помощью обычных правил перестановки

$$[q_{k\lambda}, p_{k'\lambda'}] = [q_{k\lambda}^+, p_{k'\lambda'}^+] = i\hbar \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (21.47)$$

Совершая обратное преобразование Фурье, можно получить отсюда правила перестановки для самих полей. После длинных преобразований находим

$$[A_s(\mathbf{r}, t), \mathcal{E}_{s'}(\mathbf{r}', t)] = -4\pi c \delta_{ss'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') i\hbar + \\ + i\hbar c \frac{\partial}{\partial r_s} \frac{\partial}{\partial r'_{s'}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (21.48)$$

Символы s и s' обозначают здесь декартовы компоненты векторов. Правая часть (21.48) не обращается в нуль при $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$. Это не противоречит принципу независимости измерений величин, разделенных пространственно-подобным интервалом, поскольку вектор-потенциал \mathbf{A} не есть наблюдаемая величина. Из соотношения (21.48) вытекают равенства

$$[\mathcal{E}_s(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}_s(\mathbf{r}', t)] = 0,$$

$$[\mathcal{E}_x(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}_y(\mathbf{r}', t)] = 4\pi c i\hbar \frac{\partial}{\partial z'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (21.49)$$

¹⁾ См. [53]. — Прим. ред.

а также соотношения, получающиеся отсюда циклической перестановкой x, y, z .

Легко найти, как зависят величины $q_{k\lambda}$ и $p_{k\lambda}$ от времени

$$i\hbar\dot{q}_{k\lambda} = [q_{k\lambda}, H] = i\hbar p_{k\lambda}^+, \quad (21.50a)$$

$$i\hbar\dot{p}_{k\lambda} = [p_{k\lambda}, H] = -i\hbar\omega^2 q_{k\lambda}^+. \quad (21.50b)$$

Здесь H — гамильтониан свободного поля (21.11). [Следует заметить, что равенство (21.50a) справедливо, даже если H есть полный гамильтониан (21.46); однако равенство (21.50b) имеет место только для свободного поля.] Эти уравнения, разумеется, находятся в соответствии с классическими уравнениями (21.12) и (21.13). Исключая из них $p_{k\lambda}$, получаем

$$\ddot{q}_{k\lambda} = -\omega^2 q_{k\lambda}. \quad (21.51a)$$

Интегрируя уравнение (21.51a), находим

$$q_{k\lambda} = V \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} [b_{k\lambda} e^{-i\omega t} + b_{k\lambda}^+ e^{i\omega t}]. \quad (21.51b)$$

Множитель $\sqrt{\hbar/2\omega}$ вставлен для удобства в дальнейшем; операторы $b_{k\lambda}$ и $b_{k\lambda}^+$ определяются этим соотношением. На основании (21.50a)

$$p_{k\lambda}^+ = V \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (-i\omega) [b_{k\lambda} e^{-i\omega t} - b_{k\lambda}^+ e^{i\omega t}]. \quad (21.51b)$$

Воспользовавшись равенствами (21.1) и (21.2), получаем отсюда

$$\begin{aligned} A_{tr} = \frac{1}{L^{3/2}} \sum'_{\substack{k \\ \lambda=1,2}} V \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} e_{k\lambda} [b_{k\lambda} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \\ + b_{k\lambda}^+ e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+\omega t)} + b_{k\lambda}^+ e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + b_{k\lambda} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+\omega t)}]. \end{aligned} \quad (21.52)$$

Таким образом, A_{tr} есть суперпозиция волн, бегущих в направлениях \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$.

Разрешая выражение (21.51) относительно $b_{k\lambda}$, имеем

$$\begin{aligned} b_{k\lambda} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}} e^{i\omega t} \left(q_{k\lambda} + \frac{i}{\omega} p_{k\lambda}^+ \right), \\ b_{k\lambda}^+ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\omega}{\hbar}} e^{-i\omega t} \left(q_{k\lambda} - \frac{i}{\omega} p_{k\lambda}^+ \right). \end{aligned} \quad (21.53)$$

Соответственно правила перестановки, вытекающие из соотношений (21.47), будут

$$\begin{aligned} [b_{k\lambda}, b_{k'\lambda'}^+] &= [b_{k\lambda}', b_{k'\lambda'}^+] = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'}, \\ [b_{k\lambda}, b_{k'\lambda'}^+] &= [b_{k\lambda}, b_{k'\lambda'}] = 0. \end{aligned} \quad (21.54)$$

Все прочие коммутаторы равны нулю. Гамильтониан (21.11) принимает вид

$$H = \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \hbar\omega \left(b_{k\lambda}^+ b_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right), \quad (21.55)$$

где мы отождествили операторы $b_{-k\lambda}$ и $b_{k\lambda}'$ и устранили ограничение, налагавшееся ранее на суммирование по k . Поскольку H — сумма осцилляторных гамильтонианов, можно немедленно определить оператор числа частиц

$$N_{k\lambda} = b_{k\lambda}^+ b_{k\lambda}. \quad (21.56)$$

Этот оператор есть интеграл движения; собственные значения его равны $0, 1, 2, \dots$. Из общей теории гл. 20 известно также, что

$$\begin{aligned} \langle N_{k\lambda}' + 1 | b_{k\lambda}^+ | N_{k\lambda}' \rangle &= \sqrt{N_{k\lambda}' + 1}, \\ \langle N_{k\lambda}' - 1 | b_{k\lambda} | N_{k\lambda}' \rangle &= \sqrt{N_{k\lambda}'}, \end{aligned} \quad (21.57a)$$

или, что сводится к тому же,

$$\begin{aligned} b_{k\lambda} | N_{k\lambda}' \rangle &= \sqrt{N_{k\lambda}'} | N_{k\lambda}' - 1 \rangle, \\ b_{k\lambda}^+ | N_{k\lambda}' \rangle &= \sqrt{N_{k\lambda}' + 1} | N_{k\lambda}' + 1 \rangle. \end{aligned} \quad (21.57b)$$

Перенормируем гамильтониан свободного поля (21.55), отбросив в нем постоянную часть $\hbar\omega/2$. Тогда,

будучи выражен через операторы числа частиц, он примет вид

$$H_{\text{free}} = \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \hbar\omega N_{k\lambda}. \quad (21.58)$$

Импульс поля \mathbf{P} можно вычислить, вспомнив, что он равен пространственному интегралу от вектора Пойнтинга, деленному на c^2 . В квантовой теории этот результат принимает вид

$$\mathbf{P} = \sum_{\substack{k \\ \lambda=1, 2}} \hbar k N_{k\lambda}. \quad (21.59)$$

Взаимодействие с заряженными частицами

Запишем гамильтониан всей системы в виде

$$H = H^0 + H^1. \quad (21.60)$$

Оператор H^0 состоит из двух частей: H_p — энергия частиц (в том числе и энергий их статического взаимодействия) и H_r — энергия свободного поля излучения. При этом

$$H_p = \sum_j (\alpha_j \cdot c p_j + \beta_j \mu_j) + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}, \quad (21.61a)$$

либо

$$H_p = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}. \quad (21.61b)$$

Первое выражение — это гамильтониан Дирака, а второе — нерелятивистский гамильтониан Шредингера. Гамильтониан поля всегда имеет вид

$$H_r = \sum_k \hbar\omega N_k, \quad (21.62)$$

где индекс k означает совокупность k и λ . Оператор H^1 есть гамильтониан взаимодействия:

$$H^1 = - \sum_j e_j (\alpha_j \cdot \mathbf{A}_{\text{tr}}(\mathbf{r}_j)) \quad (21.63a)$$

или

$$H^1 = - \sum_j \frac{e_j}{m_j c} \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}_{\text{tr}}(\mathbf{r}_j) + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2} A_{\text{tr}}^2(\mathbf{r}_j). \quad (21.636)$$

Второе выражение соответствует нерелятивистскому уравнению Шредингера и получается из (21.45) путем разложения квадратного корня. Первое выражение соответствует уравнению Дирака. Оно дает правильное уравнение Дирака для частицы в электромагнитном поле. Вспомнив, что $c\alpha_j$ есть скорость j -й частицы, легко убедиться, что выражение (21.63а) приводит также к уравнению (21.18в) для фурье-компонент поля. Предполагается, что квантованные внешние поля отсутствуют.

В любом случае оператор H^1 рассматривается как возмущение, зависящее от времени. Собственное состояние Ψ оператора H разлагается по собственным функциям H_p и H_r

$$\Psi = \sum_{n, N'_k} c(n, \dots, N'_k, \dots, t) \psi_n(\mathbf{r}_j, t) \Phi(\dots, N'_k, \dots). \quad (21.64)$$

Пусть в начальный момент система находилась в состоянии с $n=a$, $N'_k=N'_k$; для амплитуды конечного состояния, когда $n=b$, а число фотонов равно N'_k+1 , в случае дираковского гамильтониана мы получим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c(b, \dots, N'_k+1, \dots, t) &= \\ &= \int \psi_b^*(\mathbf{r}, t) \Phi^*(\dots, N'_k+1, \dots) \times \\ &\times H^1 \psi_a(\mathbf{r}, t) \Phi(\dots, N'_k, \dots) d\tau = \\ &= -\frac{e}{L^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \int \psi_b^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}_{k\lambda} \psi_a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\tau \times \\ &\times \sqrt{N'_k+1} e^{i\omega t} e^{(i/\hbar)(E_b-E_a)t}. \quad (21.65) \end{aligned}$$

Первое выражение здесь содержит интеграл по пространственным переменным и сумму по всем числам

заполнения, N'_k, \dots , а второе — только интеграл по пространственным переменным. Зависимость от времени приводит к закону сохранения энергии

$$E_b = E_a - \hbar\omega. \quad (21.66)$$

Видно, что вероятность испускания фотона пропорциональна $N'_k + 1$. Это означает, что даже в отсутствие фотонов ($N'_k = 0$) существует отличная от нуля вероятность их испускания. Мы видим, таким образом, что спонтанное и индуцированное излучения объединяются в одно явление. Можно показать далее, что отношение вероятностей индуцированного и спонтанного излучений равно N'_k ; тем самым получаются правильные значения для коэффициентов Эйнштейна (см. гл. 12).

Процессы поглощения рассматриваются таким же образом, только в конечном состоянии b число фотонов равно $N'_k - 1$. Расчет протекает так же, как и выше, только $\sqrt{N'_k + 1}$ заменяется на $\sqrt{N'_k}$. Таким образом, вероятность поглощения оказывается пропорциональной N'_k ; она отлична от нуля только в присутствии фотонов.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

- 1 Schiff L. I., *Quantum Mechanics*, 2nd ed., New York, 1955, (Имеется перевод: Л. Шифф, *Квантовая механика*, ИЛ, 1957.) [1, 2, 5, 6, 10, 11, 12, 20]
- 2 Condon E. U., Shortley G. H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1959. (Имеется перевод 1-го изд.: Е. Кондон, Г. Шортли, *Теория атомных спектров*, ИЛ, 1949.) [9, 10, 13]
- 3 Slater J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, New York, 1960. [5, 6, 10]
- 4 Mott N. F., Massey H. S. W., *Theory of Atomic Collisions*, 2nd ed., Oxford—New York, 1949. (Имеется перевод: Н. Мотт, Г. Месси, *Теория атомных столкновений*, ИЛ, 1951.) [3]
- 5 Heitler W., *The Quantum Theory of Radiation*, 1st ed., Oxford, 1936. (Имеются переводы 1-го и 2-го изд.: В. Гайтлер, *Квантовая теория излучения*, ГТТИ, 1940 и ИЛ, 1953.) [21]
- 6 Fermi E., *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 87 (1932). [21]
- 7 Bethe H. A., Salpeter E. E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, New York, 1957. (Имеется перевод: Г. Бете, Е. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, Физматгиз, 1960.) [1, 4, 5, 13, 14]
- 8 Bethe H. A., Bacher R. F., *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 193 (1936). (Имеется перевод: Г. Бете, Р. Бечер, *Физика ядра*, Харьков, 1938.) [3]
- 9 Rasetti F., *Zs. Phys.*, **61**, 598 (1930). [3]
- 10 Heisenberg W., *Zs. Phys.*, **39**, 499 (1927). [4]
- 11 Hylleraas E. A., *Zs. Phys.*, **54**, 347 (1929). [5]
- 12 Pekeris C. L., *Phys. Rev.*, **112**, 1649 (1958). [5]
- 13 Salpeter E. E., Zaidi M. H., *Phys. Rev.*, **125**, 248 (1962). [5]
- 14 Slater J. C., *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930). [6, 8, 9]
- 15 Thomas L. H., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927). [7]
- 16 Fermi E., *Zs. Phys.*, **48**, 73 (1928). [7]
- 17 Feynmann R. P., Metropolis N., Teller E., *Phys. Rev.*, **75**, 1561 (1949). [7]
- 18 Dirac P. A. M., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930). [7]
- 19 Lenz W., *Zs. Phys.*, **77**, 713 (1932). [7]
- 20 Cowan E. W., Ashkin I., *Phys. Rev.*, **105**, 144 (1957). [7]

¹⁾ Цифры, стоящие в квадратных скобках после каждой ссылки, указывают главу, к которой данная ссылка относится. (Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода. — *Ред.*)

21. Latter R., Phys. Rev., **99**, 510 (1955). [7]
22. Heisenberg W., Ann. Phys., **120**, 888 (1931). [9]
23. Slater J. C., Phys. Rev., **34**, 1293 (1929). [9]
24. Thomas L. H., Nature, **117**, 514 (1926). [10]
25. Френкель Я. И., Zs. Phys., **37**, 243 (1926). [10]
26. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. Phys., **84**, 457 (1927). [11]
27. Bethe H. A., Quantenmechanik der Ein- und Zwei-Electronenprobleme, Handbuch der Physik. Bd. **24/1**, Berlin, 1933. (Имеется перевод: Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, М.—Л., 1935.) [11]
28. Morse P. M., Phys. Rev., **34**, 57 (1929). [11]
29. Panofsky W. K. H., Phillips M., Classical Electricity and Magnetism, 2nd ed., Reading, Mass., 1962. (Имеется перевод: В. Пановский, М. Филипс. Классическая электродинамика, Физмаггиз, 1963.) [12, 13]
30. Einstein A., Phys. Zs., **18**, 121 (1917). [12]
31. Weisskopf V. F., Wigner E. P., Zs. Phys., **63**, 54 (1930). [12]
32. Weisskopf V. F., Zs. Phys., **65**, 18 (1930). [12]
33. Thomas W., Naturwiss., **13**, 627 (1925). [13]
34. Reiche F., Thomas W., Zs. Phys., **34**, 510 (1925). [13]
35. Kuhn W., Zs. Phys., **33**, 408 (1925). [13]
36. Bowen I. S., Astrophys. Journ., **67**, 1 (1928). [13]
37. Segré E. (ed.), Experimental Nuclear Physics, New York, 1953. (Имеется перевод: Э. Сегре, Экспериментальная ядерная физика, ИЛ, 1956.) [15]
38. Pauli W., Weisskopf V., Helv. Phys. Acta, **7**, 709. (1934). [16, 18]
39. Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc., **A117**, 610 (1928). [17]
40. Weyl H., Zs. Phys., **56**, 330 (1929). [17]
41. Foldy L. L., Wouthuysen S. A., Phys. Rev., **78**, 29 (1950). [18]
42. Schweber S. S., An Introduction to Relativistic Quantum Field Theory, New York, 1961. (Имеется перевод: С. Швебер, Введение в релятивистскую квантовую теорию поля, ИЛ, 1963.) [18]
43. Schrödinger E., Sitzungsab. d. Berlin Akad., p. 418 (1930). [18]
44. Паули В., Общие принципы волновой механики, М.—Л., 1947.
45. Heisenberg W., Zs. Phys., **90**, 209 (1934). [18]
46. Kramers H. A., Proc. Kgl. Ned. Acad. Wet., **40**, 814 (1937). [18]
47. Bohr N., Rosenfeld L., Kgl. Danske Vid. Sels., Mat.-Fys. Medd., **12**, № 8 (1933). [19, 21]
48. Jordan P., Wigner E. P., Zs. Phys., **47**, 631 (1928). [19, 20]
- 49*. Фок В. А., Zs. Phys., **75**, 622 (1932).
50. Pauli W., Phys. Rev., **58**, 716 (1940). [3, 20]
51. Heisenberg W., Pauli W., Zs. Phys., **56**, 1 (1929). [21]
52. Heisenberg W., Pauli W., Zs. Phys., **59**, 168 (1929). [21]
- 53*. Сборник «Сдвиг уровней атомных электронов», ИЛ, 1950.

54. Wigner E. P., Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra, New York, 1959. (Имеется перевод: Е. Вигнер, Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, 1961.) [3]
55. Anderson C. D., Phys. Rev., **41**, 405 (1932). [18]
- 56*. Блохинцев Д. И., Введение в квантовую механику, изд. «Высшая школа», М., 1959.
- 57*. Давыдов А. С., Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
- 58*. Соколов А. А., Лоскутов Ю. М., Тернов И. М., Квантовая механика, М., 1962.
59. Dirac P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics, 4th ed., Oxford, 1958. (Имеется перевод: П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960.) [8]
60. Newton R. G., Wigner E. P., Rev. Mod. Phys., **21**, 400 (1949). [16]
61. Proc. Roy. Soc., **141**, 292 (1933); **149**, 210 (1935); **157**, 490 (1936); **247**, 390 (1958).
62. Rep. Progr. Phys., **11**, 113 (1948).
63. Hartree D., The Calculation of Atomic Structure, Wiley, 1957. (Имеется перевод: Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960.)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7

Часть I. Теория строения атома

Глава 1. Уравнение Шредингера и приближенные методы его решения	11
Методы теории возмущений	12
Вариационные методы	14
Глава 2. Интегралы движения	17
Спин	19
Глава 3. Тождественность частиц и симметрия	23
Доводы в пользу простой симметрии	25
Симметрия сложных систем	30
Построение симметризованных волновых функций	30
Статистическая механика	32
Экспериментальное определение симметрии	32
Классический предел	35
Глава 4. Двухэлектронные атомы. Расчет по теории возмущений	36
Глава 5. Двухэлектронные атомы. Расчет вариационным методом	49
Атом гелия	49
Большие значения Z	55
Возбужденные состояния	56
Глава 6. Самосогласованное поле	58
Предварительные интуитивные соображения	58
Вариационный вывод	59
Матричные элементы между детерминантными волновыми функциями	60

Вывод уравнений Хартри—Фока	63
Рассмотрение обменного члена	67
Физический смысл собственных значений	70
Сферическая симметрия и уравнение Хартри—Фока	71
Приближенная трактовка обменного члена	75
Результаты вычислений	77
Большие значения n	80
Периодическая система	81
Глава 7. Статистическая модель Томаса—Ферми	86
Решения уравнения Томаса—Ферми	89
Применения	91
Поправка на обменное взаимодействие. Уравнение Тома- са—Ферми—Дирака	93
Глава 8. Теория мультиплетов. Сложение моментов	102
Момент количества движения	103
Сложение моментов	106
Кoeffициенты Клебша—Гордана	108
Частные случаи	112
Сложение моментов для эквивалентных электронов	115
Глава 9. Теория мультиплетов. Электростатическое взаимо- действие	121
Вычисление матричных элементов	121
Эквивалентность дырок и электронов	127
Интегралы по углам	128
Правило сумм Слэтера	130
Средняя энергия	134
Сравнение с экспериментальными результатами	138
Конфигурационное взаимодействие	140
Глава 10. Теория мультиплетов. Магнитные взаимодействия 142	142
Взаимодействие с постоянным внешним магнитным полем 142	142
Спин-орбитальное взаимодействие в атомах	144
Теорема о матричных элементах	146
Расчет спин-орбитального взаимодействия	150
Эффект Зеемана	154
Эффект Пашена—Бака	155
Квадратичный эффект Зеемана	157
Эффект Штарка	158

Глава 11. Молекулы	161
Молекула водорода	164
Двухатомные молекулы	166
Симметрия двухатомных молекул с одинаковыми ядрами	169
Глава 12. Полуклассическая теория излучения	171
Поглощение и индуцированное излучение	173
Расчет по теории возмущений	173
Мультипольные переходы	178
Спонтанное излучение	180
Вероятности переходов по Эйнштейну	182
Ширина линии	184
Глава 13. Интенсивность излучения	186
Правила сумм	186
Правила отбора и матричные элементы	191
Правила отбора для многоэлектронных систем	195
Моменты высших порядков	198
Абсолютные значения вероятностей переходов	20 ²
Глава 14. Фотоэлектрический эффект	205
Борновское приближение	205
Дипольное приближение	208
Грубая оценка	209
Глава 15. Столкновения атомов с заряженными частицами	211
Упругое рассеяние	214
Неупругое рассеяние	216
Энергетические потери падающей частицы	219

Часть II. Релятивистские теории

Глава 16. Уравнение Клейна—Гордона	225
Физическая интерпретация уравнения Клейна—Гордона	226
Взаимодействие с внешним электромагнитным полем	228
Кулоновское поле	229
Глава 17. Уравнение Дирака. Формальная теория	233
Вывод уравнения Дирака	233
Матрицы Дирака. I	236
Ковариантная форма уравнения Дирака	238
Матрицы Дирака. II	240
Явный вид матриц Дирака	245

Релятивистская инвариантность уравнения Дирака	246
Явный вид матрицы преобразования	250
Глава 18. Решения уравнения Дирака	252
Решение для свободных частиц	252
Физическая интерпретация матриц Дирака	254
Спин	257
Уравнение Дирака во внешнем поле	259
Нерелятивистский предельный случай	261
Точное решение уравнения Дирака для кулоновского потенциала	265
Решения с отрицательной энергией	270
Теория возмущений	272
Часть III. Введение в теорию поля	
Глава 19. Квантование поля	277
Аналитическая механика полей; лагранжев формализм	278
Гамильтонов формализм	281
Квантование поля	285
Глава 20. Вторичное квантование нескольких полей частиц	287
Квантование нерелятивистского уравнения Шредингера	287
N -частичное или многочастичное представление для шредингеровского поля	291
Фермионы и соотношения антикоммутации	299
Квантование уравнения Дирака	301
Многочастичное представление для поля Дирака	304
Позитроны	306
Глава 21. Квантование электромагнитного поля. Квантовая электродинамика	308
Взаимодействие с частицей	311
Кулоновское взаимодействие	315
Квантование поперечного поля	320
Взаимодействие с заряженными частицами	323
Литература	327

Г. Бете
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Редактор *Е. Майкова*
Художник *В. К. Хлебовский*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор
Л. М. Харьковская
Корректор *М. М. Колотилина*

Сдано в производство 8/IV 1965 г.
Подписано к печати 25/VIII 1965 г.
Бумага $84 \times 108^{1/32} = 5,25$ бум. л.
17,20 печ. л.
Уч.- изд. л. 13,80. Изд. № 2/3151
Цена 1 р. 17 к. Зак. 1421

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома
Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати,
Измайловский проспект, 29